

ГЕОХИМИЯ

Б. Б. МАТВЕЕВ

О НАХОЖДЕНИИ НИКЕЛЯ В БИОТИТОВЫХ СЛАНЦАХ УРАЛЬСКИХ ИЗУМРУДНЫХ КОПЕЙ И ДРУГИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ИЗУМРУДОВ

(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 21 XI 1936)

При исследовании ультрафиолетовых дуговых спектров испускания биотитовых сланцев уральских изумрудных копей мной было установлено нахождение в них никеля в количествах, несомненно хорошо определяемых аналитически, но до сих пор пропускавшихся всеми аналитиками. Тогда же мной в этих биотитах спектроскопически был обнаружен и кобальт. Я высказал уверенность, что никель должен встречаться в биотитовых сланцах и других, схожих с уральскими, изумрудных месторождений, например в Африке: в Египте, древние копи Клеопатры—Zabara, Sikait и др., расположенные к югу от Коссеира, вблизи Красного моря, и недавно открытые в северном Трансваале в округе Лейдсдорпа; в Европе в Зальцбургских Альпах (Nabachtal) [(¹), 223—243]. Н. И. Влодавец, анализировавший слюду из Nabachtal'я, месторождения изумрудов, особенно схожего с уральским, не обнаружил в ней никеля [(²), 184]; других анализов этих слюд мне не было известно. Биотитовые сланцы африканских месторождений повидимому вообще не анализировались; поэтому представляло интерес выявить присутствие никеля в биотитовых сланцах всех вышеуказанных месторождений и определить его содержание количественно.

Я получил возможность выполнить эти работы по методу спектров сравнения осенью 1935 г. в лаборатории спектрального анализа в Государственном оптическом институте в Ленинграде.

При подборе материала для намеченных исследований были встречены некоторые затруднения. Хотя образцы из уральских копей имелись в большом, даже почти неограниченном количестве, но ни для одного из них не были известны условия залегания (глубина и положение в контактной зоне), известны были только названия приисков (например Первомайский, б. Троицкий). Так же обстояло дело и с образцами из Трансваала, для которых было известно только название рудника Sommerset Mine. Еще более неопределенны были сведения об образцах из Габахтала, для которых совсем не было точных указаний на месторождения. Образцов изумрудного сланца из Египта я к сожалению достать не мог; их не оказалось даже в крупнейших минералогических собраниях Союза: в Академии Наук, в университете в Москве и в Горном институте в Ленинграде.

Таким образом количественному спектроскопическому исследованию подверглись в общем случайные образцы, между тем известно, что химический состав изумрудных сланцев в поперечном сечении через биотитовую контактную зону и конечно вдоль ее не постоянен и меняется.

Перед спектроскопическим исследованием были предварительно сфотографированы и изучены качественно на никель дуговые спектры испускания слюд сланцев всех трех упомянутых изумрудных месторождений. Мои предположения о нахождении в них никеля подтвердились. Новостью собственно являлось лишь обнаружение никеля в сланце из Трансвааля, так как нахождение никеля в биотитах уральских сланцев было уже доказано мною спектроскопически ранее, а присутствие никеля в слюдяных сланцах Габахтала было установлено мною и Г. А. Медведевой еще весной 1935 г. в Свердловске: реакция азотнокислого раствора этой слюды по прибавлении 1 см³ однопроцентного спиртового раствора диметил-глиоксима и затем аммиака и последующего кипячения дала очень характерный для никеля розово-красный кристаллический осадок никель-глиоксима, который по рассмотрении под поляризационным микроскопом оказался состоящим из характерных для никеля длинных, тонких, двупреломляющих и сильно плеохроирующих иголок.

Так как для получения спектров сравнения соответствующих твердых эталонов не имелось, то были приготовлены стандартные (эталонные) растворы хлоридов Ni, Mg, Fe, Al и K (натрий был перечислен на калий) в концентрациях, соответствующих среднему составу биотитовых сланцев уральских изумрудных копей, вычисленному по данным опубликованных трех их анализов [(2), 212]. Хлористый никель вводился в стандартные растворы в различных концентрациях от 0.002 до 0.04%.

Биотитовые сланцы перед спектроскопическим исследованием были подвергнуты предварительной химической обработке: взятые навески после тщательного измельчения обрабатывались плавиковой кислотой для удаления кремния и затем переводились в раствор определенного объема действием соляной кислоты.

Для получения спектрограмм служил большой кварцевый спектрограф фирмы Schmidt & Haensch. Источником света являлась конденсированная искра от трансформатора напряжением во вторичной обмотке 12 000 V и мощностью в 1.5 kW. Ширина щели составляла 0.015 мм. Перед щелью помещалась кварцевая цилиндрическая линза. Электроды применялись угольные, специальной формы (в виде конуса и чашечки), подвергавшиеся предварительному прокаливанию перед получением спектров. Экспозиция продолжалась 4 мин., в 4 приема: по 1 мин. для каждой новой порции раствора, прибавляемого мерной пипеткой.

Методика исследования была принятая в лаборатории спектрального анализа в Государственном оптическом институте, описанная подробно Ю. М. Толмачевым и А. Н. Филипповым [(3), 324].

Результаты исследования оказались следующие:

Месторождение биотитового (изумрудного) сланца	Содержание Ni, %	Соотв. количество NiO, %
Уральский	0.05	0.06
Habachtal, Тироль	0.03	0.04
Sommerset Mine, Трансвааль	0.09	0.11

Точность определений $\pm 30\%$.

Определение содержания никеля производилось путем сравнения интенсивностей спектральных линий никеля, полученных от исследуемых и стандартных растворов, λ 2416.14 и λ 3414.77.

В ы в о д ы

1. Наши предположения о нахождении никеля в изумрудных сланцах, схожих по генезису с уральскими, подтвердились.

2. Полученные числа для содержания NiO в биотитовых сланцах, как относящиеся к случайным пробам, положение которых в биотитовой зоне неизвестно, не могут характеризовать всего комплекса биотитовых (изумрудных) сланцев уральских, тирольских и трансваальских месторождений и поэтому не могут служить для качественной характеристики сланцев и для сравнения их между собой в отношении содержания NiO. Это заключение относится и к CoO, количество которого вероятно составит $1/10$ — $1/20$ имеющегося NiO.

3. Содержание NiO в изумрудных сланцах вышеуказанных трех месторождений по спектроскопическим анализам случайных образцов указанных трех месторождений значительно превосходит среднее содержание NiO в биотитах кислых изверженных горных пород и приближается к среднему вероятнейшему содержанию NiO в биотитах, границы которого по E. Tröger'у 0.01—0.2% NiO [(4), 297].

После того, как моя предыдущая статья [(1), 223—243] была сдана в печать, была опубликована работа A. N. Winchell'a, в которой он высказал предположение, что биотиты содержат по видимому много окисного (трехвалентного) железа только как результат окисления первичного закисного (двухвалентного) железа [(5), 773—775]. Из экспериментов Kunitz'a и Barnes'a следовало, что эти изменения могут протекать в биотите [(6), 508] и роговой обманке [(7), 393—417] без видимого нарушения их кристаллической структуры. Мне показалось интересным и необходимым проверить сделанные мной ранее выводы о законностях в распределении никеля в биотитах с точки зрения новых идей A. N. Winchell'a и др. Эта проверка мною была произведена. Я пошел для нее в своих предположениях дальше Winchell'a и допустил, что все окисное железо в биотитах вторичного происхождения, и сделал в анализах соответствующие пересчеты, заменив Fe₂O₃ через FeO, и убедился, что выведенные мной для биотитов законности касательно влияния отношения между магнием и двухвалентным железом (и вообще группой окислов типа kO) на содержание в слюде NiO имеют место и в этом случае, сохраняя все свое значение [(1), 223—243]. Я также сделал соответствующие пересчеты в анализах чистого актинолита со Сретенского прииска изумрудных копей, тальково-слюдяно-актинолитового сланца с прииска Крестовик и актинолитового сланца с примесью слюды или талька оттуда же [(1), 233] и получил во всех случаях подтверждение выведенных мною ранее правильностей касательно содержания в этих минералах и их смесях NiO в зависимости от отношения MgO : FeO или отношения MgO : kO.

Таким образом выводы H. J. L. Vogt'a и наше, их дальнейшее углубление и распространение не противоречат допущениям A. N. Winchell'a и, может быть, их даже подтверждают. Нельзя не видеть, что все эти идеи вносят простоту и ясность в понимание химического состава (результатов анализов) и химической структуры таких сложных силикатов, как биотиты и вероятно многие другие минералы, и таким образом возбуждают новый интерес к рассмотрению этих, казалось бы, уже достаточно изученных вопросов.

Благодарю всех, способствовавших выполнению мной настоящей работы: за полезные советы и указания профессора А. Н. Филиппова и старшего научного сотрудника Ю. М. Толмачева, лаборантку М. А. Азарнову за предварительную химическую обработку слюды и В. И. Крыжановского за любезное предоставление для исследования образцов из собраний Минералогического музея Академии Наук СССР.

Поступило
21 XI 1936.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Научные труды по биохимии, радиогеологии, биогеохимии, минералогии, геологии, петрографии и др. Академику В. И. Вернадскому в честь 50-летия научной деятельности академика, в день 50-летия его научной и педагогической деятельности, Москва, 1936 г., стр. 223—243. К. К. М а т в е е в, Спектрохимические исследования биотитовых сланцев Уральских изумрудных копей (некоторые данные к геохимии никеля). ² А. Е. Ф е р с м а н, Драгоценные и цветные камни СССР, т. II (1935). ³ Ю. М. Толмачев и А. Н. Филиппов, ДАН, III, № 5, 321 (1934). ⁴ E. Tröger, *Chemie der Erde*, 9, H. 11, 297. ⁵ A. N. Winchell, *The American Mineralogist*, 20, № 11, 773—775. ⁶ Kunitz. u. Barnes, *ZS. f. Krist.*, 70, 508 (1929). ⁷ Kunitz a. Barnes, *The American Mineralogist*, 15, 393—417.