

Г. П. БАРСАНОВ

К МЕТОДИКЕ МИКРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МИНЕРАЛОВ

1. Микрохимическая диагностика карбонатов
кальция, магния и железа

Группа безводных карбонатов кальция, магния и железа содержит обычные, часто встречающиеся в практике минералога и петрографа минералы. Диагностика основных минералов указанной группы — кальцита, магнезита и сидерита — не встречает значительных трудностей, и определяются они легко с помощью оптического или какого-либо другого быстрого метода; определение же и диагностика известных в минералогии их разновидностей представляют часто чрезвычайно трудную задачу. Вместе с тем точная диагностика этих разновидностей во многих случаях необходима и стратиграфу, занимающемуся точным расчленением карбонатных толщ, и лицам, изучающим минералогию рудных месторождений, в которых карбонаты разного состава часто являются главным жильным минералом.

Известно, что этот ряд минералов характеризуется широким развитием изоморфных смесей. Особенно широко изоморфизм развит в ряде магнезит — сидерит благодаря близости ионных радиусов Mg и Fe²⁺ ($R-iFe^{+2} = 0.83\text{Å}$; $R-iMg^{+2} = 0.78\text{Å}$). Кроме того, и структуры кристаллических решеток их подобны и очень близки по константам, благодаря чему может осуществляться и изоструктурный изоморфизм. Последнее обстоятельство обуславливает наличие минералов, представляющих собой изоморфные смеси карбоната кальция и магния, несмотря на значительную разницу в радиусах ионов этих двух элементов ($R-iCa^{+2} = 1.06\text{Å}$). Наличие разновидностей во всей группе безводных карбонатов, таким образом, увеличивается и вследствие того, что в изоморфной смеси Ca-Mg карбоната, представленного доломитом, с соотношением $CaCO_3 : MgCO_3 = 1 : 1$, часть магния может замещаться двухвалентным железом; следовательно, появляются изоморфные смеси, состоящие из карбонатов Ca, Mg и Fe²⁺.

В настоящее время в минералогии известно 9 таких разновидностей, включая основные минералы (табл. 1), которые по большей части содержат все три карбонатные молекулы — CaCO₃, MgCO₃ и FeCO₃ в различных и часто значительно колеблющихся пределах.

Сравнение физических свойств, приведенных в таблице, показывает, что они часто подобны или очень близки у совершенно разных минералов. Следовательно, минералогическая диагностика их, основывающаяся на определении только этих физических свойств, весьма затруднительна, а часто и невозможна. Особенности трудности диагностики возникают тогда, когда

Название минерала	Химическая формула	Химический состав (в %) или соотношение молекул	Примеси	Удельный вес
Магнезит	$MgCO_3$	MgO—47.62; CO ₂ —52.38	FeO до 6%	2.9—3.1
Брейнерит	$(MgFe)CO_3$	MgCO ₃ от 80 до 70 FeCO ₃ от 20 до 30	MnO до 1—2%	3.0—3.2
Мезитин	$(MgFe)CO_3$	2MgCO ₃ : 1FeCO ₃	FeO до 15—20%	3.1—3.3
Пистомезит	$(MgFe)CO_3$	1MgCO ₃ : 1FeCO ₃	FeO до 30—45%	3.3
Кальцит	$CaCO_3$	CaO—56.0; CO ₂ —44.0	MgO; FeO	2.6—2.8
Доломит	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	CaO—30.4; MgO—21.8; CO ₂ —47.8	FeO; MnO	2.8—2.9
Анкерит	$Ca(Fe, Mg)(CO_3)_2$	CaCO ₃ —50.0; FeCO ₃ —34.0; MgCO ₃ —16.0; (в параваннерите Fe—Mg)	MnO до 12%	2.9—3.1
Вурый шпат	$Ca(Mg, Fe)(CO_3)_2$	CaCO ₃ —50.0—75.0; MgCO ₃ —30.0—20.0; FeCO ₃ —20.0—5.0;	MnO	2.85—3.0
Сидерит	$FeCO_3$	FeO—62.10; CO ₂ —37.90	MgO; CaO; MnO	3.7—3.9

Таблица 1

Твердость	Цвет	Растворимость	Оптические свойства	
			Ne	No
4.0	Белый, серый до бурого	В HCl при нагревании	1.51+	1.70+
3.5-4.0	То же	То же	1.53+	1.73±
3.5-4.0	» »	В HCl при нагревании, с трудом в холодной	1.57+	1.79±
3.5-4.0	» »	То же	1.61±	1.83+
3.0	Бесцветный белый, серый, желтый	В HCl холодной	1.48±	1.66±
3.5-4.0	Бесцветный серый, белый, бурый	В HCl холодной с трудом	1.50±	1.68±
3.5-4.0	То же	То же	1.55±	1.75±
3.5-4.0	Полный, желтый, бурый	То же	1.53±	1.72±
3.5-4.0	Желтый, желтовато-серый, бурый	В HCl холодной	1.59- -1.63	1.83- -1.87

нет хорошо образованных кристаллов, позволяющих точно измерить углы основного ромбоэдра, что наиболее часто встречается в практической работе.

В последнее время в лаборатории Института геологических наук А. И. Цветковым был обработан значительный материал по минералам группы карбонатов и получены стандартные кривые нагревания для основных минералов этого ряда. Благодаря этим кривым возможна достаточно точная диагностика карбонатов. Однако этот метод требует специальной аппаратуры и довольно значительных количеств материала (примерно 4 г), что в практике работы обычных минералогических лабораторий и на конкретных природных объектах далеко не всегда может быть выполнено. Для отличия кальцита от доломита и других трудно растворимых карбонатов Д. С. Белянкин, В. В. Лапин и И. А. Островский [1] применили метод травления в полированных шлифах с помощью 2%-ной HCl (20 сек.) или дистиллированной воды (от 20 мин. до 30 часов). Метод дает возможность хорошо отличать кальцит от доломита и других трудно растворимых карбонатов, но определение с его помощью видовых различий внутри последних также не может быть достигнуто.

Так как описанные в литературе разновидности устанавливались по признаку химического состава, т. е. по аналитически определенному соотношению между CaCO_3 , MgCO_3 и FeCO_3 , то, очевидно, наиболее надежным критерием для диагностики будет химический состав, установленный аналитически. Обычные аналитические методы требуют также значительного времени, определенного навыка и аппаратуры. Вместе с тем, сводка анализов приведенных в табл. 1 минералов и их разновидностей показывает, что для одной и той же разновидности практические колебания в относительных содержаниях $\text{MgCO}_3 : \text{CaCO}_3 : \text{FeCO}_3$ достигают нескольких процентов, т. е. для видовой диагностики точность определения, достигающая 3—5% от содержания каждого компонента в минерале, достаточна. Достаточно точным для этих целей оказывается и полуколичественный быстрый метод, который мог быть разработан с применением приемов микрохимического анализа. Такие приемы были выработаны мною; в основу их положен принцип разбавления растворов до пределов чувствительности реакций, наблюдаемых в микроскоп в каплях определенного объема при увеличениях в 100—150 раз. Получаемые общие объемы растворов должны точно измеряться с помощью бюретки или других хорошо калиброванных мерных сосудов.

Многочисленные эксперименты по микрохимическому определению Ca привели меня к выводу, что наиболее удобной, достаточно хорошо идущей и чувствительной микрохимической реакцией на этот элемент является осаждение его в виде кристалликов $\text{Ca}(\text{J}\text{O}_3)_2$, наблюдаемых в капельках пробного раствора с помощью микроскопа. Реактивом служит 10%-ный раствор KJO_3 , прибавляемый к капле испытуемого раствора в виде капельки объемом 0.5 мм³. Капли испытуемого раствора наносятся на предметное стекло калиброванной платиновой петелькой с внутренним диаметром кольца в 1.5 мм, что даст объем испытуемой капли, близкий к 1 мм³. При этих условиях практический предел чувствительности реакции (т. е. выпадение кристалликов) определяется в 0.12 γ Ca в 1 мм³. Отсюда, зная общий объем раствора, полученного при обработке определенной навески карбоната, нетрудно рассчитать количество кальция в растворенной пробе.

Для определения Mg применялся тот же метод, но Mg определяется в виде кристалликов $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Реактивом служит $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, который вносится в каплю аммиачного раствора в виде крупинки твердого

вещества. Наблюдения ведутся также с помощью микроскопа в калиброванной капле испытуемого раствора на предметном стекле. Предел реакции для этих условий может быть принят в $0.012 \mu \text{Mg}$ в 1 мм^3 , откуда также нетрудно определить общее содержание этого элемента в растворе.

Для определения Fe^{+2} при проведении опытов не оказалось надежной микрокристаллохимической реакции; его определяли в виде окрашенного раствора $\text{Fe}[(\text{CNS})_2]$ сравнением интенсивности окраски с приготовленным стандартом в специально сконструированном микрокалориметре. Последний представляет собой две одинаковые (рис. 1) стеклянные трубочки высотой около 2.5 см, с внутренним диаметром около 5 мм, установленные

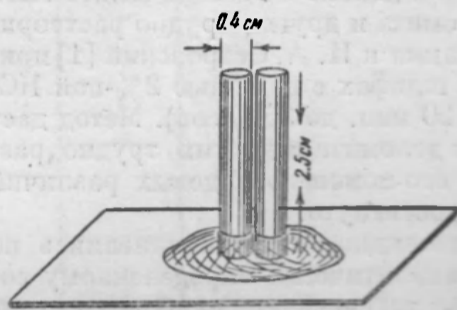


Рис. 1. Микрокалориметр для определения Fe.

рядом вертикально притупленными поверхностями на предметное стекло. Трубочки приклеиваются к предметному стеклу каким-либо водонепроницаемым клеем и дополнительно укрепляются менделеевской замазкой. Капиллярной пипеткой вводят в трубочки до одинакового уровня испытуемый раствор и приготовленный стандартный раствор роданата железа. Затем, помещая микрокалориметр на столик микроскопа, пропускают проходящий свет до одинакового освещения столбов жидкости в обеих трубках и наблюдают оба поля одновременно при малых увеличениях, сравнивая интенсивность цвета. Постепенным разбавлением испытуемого раствора или определенного объема стандарта добиваются одинаковой интенсивности красного цвета обеих жидкостей, последовательно наливая пробы в трубки микрокалориметра. После этого, зная содержание Fe^{+2} в стандарте и общий объем испытуемого раствора, вычисляют содержание железа в испытуемой навеске.

Практические приемы и ход анализа при определении карбоната заключаются в следующем.

Навеску чисто отобранного исследуемого минерала в 10—20 мг точно взвешивают и растворяют в фарфоровой чашечке в 2—5 мл HCl 1:3. Раствор осторожно выпаривают и осадок растворяют в 2—3 мл H_2O , слегка подкисленной HCl . Первым из раствора осаждают Fe^{+3} с помощью NH_4OH (до резкого запаха) при слабом подогревании. Окисленный гидрат $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отфильтровывают через микроворонку. Фильтр тщательно промывают 2—3 мл аммиачной воды. Раствор следует сохранить отдельно. Осадок на фильтре растворяют смыванием по каплям HCl 1:3. После растворения осадка фильтр тщательно промывают водой (общий объем полученного раствора не должен превышать 3—4 мл). Раствор переливают в мерную пробирку, куда добавляют избыток NH_4CNS до получения темно-окрашенной красной жидкости.

Для дальнейшего полуколичественного определения железа следует приготовить стандартный раствор из $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в HCl 1:3, разбавленной равным количеством воды. Раствор готовится из точно взвешенной навески $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 10 мг, растворимой в точно отмеренных 10 мл HCl 1:3 + 10 мл воды. Полученная концентрация железа в растворе равна при этих условиях 0.1 мг Fe на 1 мл ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержит 19.83 Fe, т. е. 10 мг содержат 1.98 мг Fe). Стандартный раствор неустойчив и может применяться только в течение 1 недели: при более долгом стоянии он начинает обесцвечиваться.

Полученный стандартный раствор сравнивают описанным выше способом в микрокалориметре с раствором соли железа, извлеченной из навески минерала. Если цвет испытуемого раствора интенсивнее цвета стандартного раствора, его очень осторожно разбавляют до получения цвета, одинакового со стандартом. Если, наоборот, интенсивнее цвет стандартного раствора, следует точно отмерить в мерной пробирке 4 мл этого раствора и постепенно разбавлять его, последовательно проверяя в микрокалориметре, до уравнивания интенсивности окраски с испытуемым раствором. Зная общую навеску растворенного карбоната, полученный общий объем раствора и содержание железа в единице объема стандарта, нетрудно вычислить содержание железа в испытуемом минерале и затем перечислить его на FeO и на FeCO₃ (на 1% FeO нужно 0.61% CO₂).

Фильтрат, полученный при отделении железа, выпаривают досуха в фарфоровой чашечке и затем осторожно нагревают до полного удаления солей аммония. Полученный сухой остаток (соли Ca и Mg) растворяют в 3—4 мл воды с одной-двумя каплями HCl. Полученный раствор испытывают на Ca в каплях объемом 1 мм³, наносимых на предметное стекло, указанным выше способом — с помощью внесения раствора реагента KJO₃. Опыты показали, что присутствие Mg даже в больших концентрациях реакции не мешает. Осторожным разбавлением раствора, с последующим наблюдением под микроскопом за выпадением осадка Ca(JO₃)₂, доводят раствор до предела реакции, т. е. до того момента, когда при прибавлении реактива кристаллики Ca(JO₃)₂ не выпадают даже при стяхании в течение 5—7 минут. При проведении реакции на заданные пределы чувствительности (0.12 γ Ca в 1 мм³) не следует раствор подогреть или способствовать осаждению трением стеклянной палочки. Зная объем полученного раствора, вес навески минерала и предел реакции, нетрудно вычислить содержание Ca в испытуемом минерале. Далее пересчитывают результат на CaO и на CaCO₃ (на 1% CaO нужно 0.78% CO₂).

Для определения Mg тот же раствор, в котором определяли Ca, насыщают NH₄OH до слабого запаха и теми же приемами, что и для Ca, определяют содержание магния, пользуясь реакцией получения кристалликов NH₄MgPO₄·6H₂O путем внесения в пробные капли очень маленьких крупинок NH₄Cl и Na₂PRO₄·12H₂O. Последовательно разбавляя раствор, пробные капли доводят до предела реакции, что отвечает содержанию 0.012 γ Mg в 1 мм³. Далее общее содержание Mg в растворе вычисляют так, как указано выше, и пересчитывают его на MgO и на содержание MgCO₃ в минерале (на 1% MgO нужно 1.10% CO₂). Если при испытании карбоната можно ожидать, что содержание Mg должно быть меньше, чем содержание Ca, более чем в 10 раз, то в этом случае общий раствор Ca и Mg после отделения железа, выпаривания и разбавления следует разделить точно по объему на две равные части и определять эти элементы отдельно в каждой половине раствора. В этом случае при расчете полученное общее количество Ca и Mg в половинных объемах раствора следует удваивать, чтобы определить общее количество этих элементов в испытуемых навесках.

Содержание CO₂ вычисляется по разности между суммой полученных окислов в процентах и 100%. Одновременно для количества каждого полученного окисла вычисляется потребное для связывания его в карбонат количество CO₂. Сличая количества CO₂, полученные по разности, с количеством, необходимым для насыщения, проверяют, таким образом, правильность определения количества основных окислов (эти цифры должны быть равны). Допускаемая погрешность не должна превышать разности

между этими двумя цифрами в 2—3%, т. е. точности определения в $\pm 5\%$ от испытуемого количества.

Определения состава карбонатов, проведенные мною с помощью этого метода, дали весьма удовлетворительные результаты, при затрате 3—4 часов на исследование одного образца. Для примера приведу полученные мною данные анализа находящегося в коллекции Музея образцов так называемого доломита из Траверселлы (Италия, обр. № 15087) и доломита из Вестфалии (Германия, обр. № 10664).

Карбонат Вестфалия. FeO 16.2% (эквивалент CO₂ 9.9%); CaO 31.56% (эквивалент CO₂ 24.8%), MgO 9.7% (эквивалент CO₂ 8.5%). Сумма CO₂ по разности $100 - (16.2 + 31.56 + 9.7) = 42.54\%$; сумма CO₂ по эквивалентам $(9.9 + 24.8 + 8.5) = 43.2\%$.

Доломит Траверселла. FeO 7.4% (эквивалент CO₂ 4.5%); CaO 28.8% (эквивалент CO₂ 22.6%); MgO 18.8% (эквивалент CO₂ 20.6%); сумма CO₂ по разности 45.0%; сумма CO₂ по эквивалентам 47.7%.

Произведенный анализ показывает, что оба исследованных образца, конечно, не отвечают составу доломита, а являются разновидностями, соответствующими видовому понятию анкерита или бурого шпата (см. таблицу). Ошибку можно было установить только химически, так как по главным физическим свойствам, совершенно бесцветные кристаллы карбоната действительно оказываются близкими доломиту.

Таким образом, предлагаемый нами метод диагностики карбонатов Ca, Mg и Fe⁺², особенно в комбинации с оптическими исследованиями, позволяет получать быстрые и действительно однозначные результаты с достаточной степенью точности.

Необходимые дополнительные сведения о форме и виде выпадающих кристаллов Ca(JO₃)₂ и NH₄MgPO₄·6H₂O, а также подробности проведения и условий реакций можно найти в любом руководстве по микрохимии, например, у И. М. Корнемана [3], Г. Беренса и П. Клея [2], Е. Шамо и Мэсона [6], Ф. Эмиха [4] и др.

2. Микрохимическое определение цезия и рубидия в минералах

Определение редких щелочей в минералах представляет, как известно, сложную аналитическую задачу, требующую работы квалифицированного химика-аналитика и специальной аппаратуры. Наиболее распространенным методом, позволяющим получить главным образом качественный результат, является метод спектрального анализа. Метод этот требует специальной лаборатории и оборудования и не всегда дает надежные, количественно сравнимые результаты. Вместе с тем определение цезия и рубидия в минералах часто необходимо в практике работы минералога, особенно при изучении пегматитовых минеральных образований. Наибольший интерес, как показывают практика работы и литературные данные, представляет возможность открытия сравнительно небольших количеств Cs и Rb в силикатах и алюмосиликатах, в большинстве своем не растворимых в кислотах. Сводные данные по рубидию, приводимые в работе 1948 г. Л. Аренса [5], показывают, что, помимо поллуцита (легко разлагаемого кислотами), рубидий содержится в слюдах и полевых шпатах, т. е. соединениях, не растворимых в кислотах. По данным Л. Аренса и других исследователей, окись рубидия содержится в следующих минералах: лепидолит — 0.4—3.0%, микроклин (и амазонит) — 0.005—3.6%, мусковит (жилбертит) — 0.06—2.0%; поллуцит — 0.2—0.7%. Содержание окиси цезия, помимо главного минерала — поллуцита (Cs,Na)Al[Si₂O₆]·nH₂O; (Cs₂O 24—36%), известно к настоящему времени в лепидолите — 0.1—2%,

литийсодержащем биотите — до 1.0%, в слюдах типа жильбертита — до 0.2%, и т. д.

Как показывают приведенные данные, большинство минералов (за исключением поллуцита) представляет собой вещества, не растворимые в кислотах, вследствие чего для определения редких щелочей требуется предварительная их обработка.

Результаты исследований, проведенных нами в лаборатории Минералогического музея, показали, что для быстрого и надежного определения цезия и рубидия может быть применен микрохимический метод по разработанной нами схеме. Этим методом можно надежно определить наличие Cs при содержании его в минерале до 0.01% и рубидия до содержания в 0.1%. В результате просмотра литературы по микрохимическому определению редких щелочей из предлагаемых трех-четырёх реакций [2, 3, 6] мы, после проведения опытов по приложению этих реакций к определению цезия и рубидия в реальных минералах, выбрали реакцию осаждения цезия и одновременно рубидия в виде кристаллов сложных комплексных солей: $2CsCl \cdot AgCl \cdot AuCl_3$ и $6RbCl \cdot 2AgCl \cdot 3AuCl_3$, предложенную Е. Шамо и В. Мэсоном [6] и позднее И. М. Корнеманом [3]. Реакция эта позволяет определять и цезий и рубидий в растворах одновременно, так как соль цезия, благодаря примерно в 10 раз меньшей растворимости, выпадает раньше, а соли рубидия начинают образовываться в той же капле значительно позже. Опыты показали, что одновременное надежное определение рубидия в присутствии Cs возможно только при соотношении $Cs : Rb = 1 : 8-1 : 10$. При меньшем относительном содержании рубидия выпадают смешанные кристаллы обеих солей, которые очень трудно отличить от кристаллов чистой соли цезия.

Внешний вид кристалликов солей цезия и рубидия, наблюдаемых под микроскопом ($\times 200-300$) в капле раствора на предметном стекле, следующий:

только цезий дает осадок, состоящий из мелких темнорубых, почти черных кристалликов, имеющих форму квадратов, параллелограммов, четырех- и шестилучевых звездчатых сростков. В мелких кристаллах в центре часто видна черная точка. Иногда он дает крестообразно сросшиеся линзовидные зерна;

только рубидий дает вытянутые, часто иглообразные призмы и квадратные таблицы от желтого до густокрасного цвета. Часто он дает сростки пучков кристаллов или обрастание таблиц иглообразными призмами;

смешанные кристаллы $Rb+Cs$ — до концентрации 5:1 — дают кристаллы, почти не различимые практически от чистой соли цезия. При большей концентрации рубидия выпадают кристаллики, как у соли цезия, но более светлорубого цвета; при долгом стоянии можно видеть, как они начинают обрастать квадратами и призматическими сростками мелких кристалликов буро-красной соли рубидия. Если соотношение $Cs : Rb = 1 : 10$ и выше, то при этом по краям капли и в ее центре начинает отдельно выделяться соль рубидия в виде более крупных отдельных квадратов призм и иголок желтого и красного цвета. Предел чувствительности реакции для Rb около 0.1—0.2 γ и для Cs 0.01—0.03 γ в 1 мм³. Из катионов V группы реакциям мешают K и Mg, причем первый при концентрациях только в 50—100 раз больших, чем содержание редких щелочей, а Mg при соотношениях $Mg : Rb = 10 : 1$ и выше (он мешает главным образом определению Rb). Таким образом, практически во всех указанных выше минералах редкие щелочи можно хорошо определять без разделения V группы. R_2O_3 также не мешают реакции.

При определении редких щелочей в минералах приходится учитывать, что обычное содержание их в виде примесей к указанным выше силикатам не превышает десятых долей процента. Поэтому, чтобы получить достаточные концентрации в испытуемом растворе, следует брать для обработки не менее 100—200 мг минерала.

Подготовка минерала заключается в следующем: тонко измельченную навеску нерастворимого силиката или алюмосиликата дважды обрабатывают и выпаривают с пятикратным количеством HF в платиновой ложечке или на крышке тигля. Полученный сухой остаток смачивают 2—3 каплями HCl, прибавляют около 1 мл H₂O и избыток твердой щавелевой кислоты (метод Тананаева — Шерера). Полученную кашицу выпаривают досуха и прокаливают до красного каления. Эту операцию повторяют дважды. Полученный сухой остаток смешивают с насыщенным раствором (NH₄)₂CO₃, тщательно перетирают и дают постоять 15—20 минут, после чего его досуха выпаривают на фарфоровой чашечке (не прокаливая). Сухой остаток растворяют в воде (5—10 мл) и центрифугируют. Раствор отсасывают пипеткой, осадок еще раз промывают в пробирке 2—3 мл H₂O и центрифугируют, а промывные воды прибавляют к раствору. Раствор выпаривают и слабо прокаливают до красного каления (для перевода MgCO₃ в MgO и полного удаления солей аммония). Прокаленный остаток следует смочить 2—3 мл воды и, тщательно перемешивая, осторожно нагреть, затем центрифугировать, раствор отделить пипеткой от осадка и выпарить. Получившийся сухой остаток растворяют в 2—3 мл 3 N HCl, выпаривают, а остаток затем растворяют в точно отмеренных 0.5 мл 3 N HCl.

Раствор испытывается на Cs и Rb. Испытание ведется следующим образом. Каплю прозрачного раствора набирают в петлю платиновой проволоочки с внутренним диаметром петли в 1.5 мм и наносят на чистое сухое предметное стекло. В испытуемую каплю вносят платиновой петлей с диаметром в 1 мм капельку кислого раствора AuCl₃ (2%-ный раствор AuCl₃ + + равное количество концентрированной HCl) и после этого маленькую капельку 5%-ного раствора Ag(NO₃)₂. В центре капли получается творожистый осадок AgCl₂, вокруг которого и по краям капли после недолгого стояния выделяются черные кристаллики соли цезия. Для ускорения реакции полезно каплю слегка подогреть (до 30—40°C) и после этого оставить постоять. Красные кристаллики соли рубидия, более крупные, выделяются значительно позднее, в том виде, как это было описано выше.

Растворимые силикаты (поллуцит) просто разлагаются кипящей HCl. Получившийся раствор центрифугируют, раствор отделяют, выпаривают остаток, растворяют в 0.5 мл 3 N HCl и производят из раствора пробу на редкие щелочи.

Указанная реакция в солянокислом растворе щелочей, приготовленном по описанному способу, может применяться и для полуколичественного определения цезия. Для этого щелочи выделяют из точно взвешенной навески (50 мг или больше, в зависимости от ожидаемого количества) и испытуемый раствор разбавляют 3 N HCl до тех пор, пока не наступит отказ реакции, т. е. кристаллики соли цезия не будут выпадать почти до полного высыхания капли на предметном стекле. Реакцию ведут в капле объемом 1 мм³, что достигается нанесением ее платиновой петлей указанного выше диаметра.

Практический предел чувствительности при описанных выше условиях составляет около 0.6 γ Cs в 1 мм³. Опыты показали, что при навеске в 50 мг минерала в капле объемом 1 мм³ для указанных условий пределы реакции раствора наступают: для 1% Cs₂O — при разбавлении до 0.7 см³; для 5% Cs₂O — при разбавлении до 3.5 см³; для 10% Cs₂O — при разбавлении

до 7.0 см³; отсюда, зная навеску и конечный объем получившегося разбавленного до предела реакции раствора, нетрудно вычислить и процентное содержание Cs₂O в испытуемом минерале.

Как показали проведенные нами опыты, предлагаемый метод характеризуется достаточной скоростью (вся операция занимает 3—4 часа), надежностью и достаточной точностью, в случае получения полуколичественных данных ошибка не превышает $\pm 5-10\%$ от содержания элемента в минерале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, И. А. Островский. Исследование доломитизированных известняков в аншлифах в отраженном свете. Изв. АН СССР, сер. геологическая, 1940, № 2.
2. Г. Беренс и П. Д. Клей. Микрохимический анализ. Научн. хим.-техн. издат., Л., 1928.
3. И. М. Корнеман. Микрорентгенофлуоресцентный анализ. Госхимиздат, М., 1947.
4. Ф. Эмих. Микрохимический анализ. Научн. хим.-техн. издат., 1926.
5. L. H. Ahrens. The unique association of Thallium and Rubidium in minerals. Journ. of Geology, 1948, v. 56, N 6.
6. E. M. Charnot a. C. W. Mason. Handbook of Chemical Microscopy, v.II, sec. Ed. New York, 1940.