

Я. ЛАРИОНОВ и Ю. М. ТОЛМАЧЕВ

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ КАССИТЕРИТОВ

(Представлено академиком Д. С. Рождественским 22 XII 1936)

Касситерит является характерным «проходящим» минералом, т. е. выпадение его из расплава или раствора происходит на протяжении нескольких фаз пегматитового и пневматолитического процессов. Касситерит начинает выпадать из расплава по заключению Артемьева⁽¹⁾ не позднее конца пегматитовой стадии (по схеме акад. Ферсмана); далее, выделение его продолжается в течение всей пневматолитической стадии и кончается в пределах одной из гидротермальных фаз.

Знание типоморфных особенностей минеральных видов, в данном случае касситерита, представляет кроме теоретического интереса большую практическую ценность.

Так например, зная типоморфные особенности касситерита из месторождений различных генетических типов, можно по ним заранее решить вопрос о том, к какому типу месторождений принадлежат коренные источники оруденения в исследуемом районе.

В случае, если этот тип промышленно является благонадежным, мы заранее будем знать, в каком направлении нужно вести его разведку.

Одним из самых характерных типоморфных признаков минералов является их химический состав. Изучение состава касситеритов различных месторождений было предметом работы многих исследователей. Однако химический анализ касситеритов, по составу нередко представляющий собой чрезвычайно неблагоприятную для анализа комбинацию элементов Sn, Nb, Ta, Zr, W, In, Ge, Ga, Sc, редких земель и др., весьма сложен, кропотлив и длителен. Поэтому уже сравнительно издавна изучение их состава производилось при помощи спектрального и рентгеновского анализов.

Эберхард⁽²⁾ исследовал спектральным путем большое количество касситеритов из месторождений Корнуэляса, Австралии, Боливии и др., на присутствие в них главным образом скандия и элементов группы редких земель. Особенно богатыми скандием оказались образцы из Свазиленда. Либиш⁽³⁾ в своей работе по строению и электрическим свойствам оловянного камня приводит более подробные данные анализов, произведенных Эберхардом.

Во всех исследованных им образцах были найдены Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Si и Ti. В большинстве из них содержатся также Ta, Nb, Ga, W и Zr.

Хаддинг⁽⁴⁾ подверг рентгеноскопическому анализу несколько образцов касситеритов из Питкаранты (Финляндия), Богемии и Финбо (Фалун), исследуя их главным образом на присутствие Ge.

Пэпиш⁽⁵⁾, Пэпиш, Брюер и Хольт⁽⁶⁾ также исследовали спектральным путем ряд касситеритов на Ge и нашли следы его во многих образцах.

Декейзер⁽⁷⁾ исследовал по методу Грамона ряд касситеритов из Бельгийского Конго и Португалии. В некоторых образцах кроме обычно встречающихся элементов им были найдены Y и Yb, Pt, Pb и Sb. Автор считает, что по составу эти касситериты подобны английским и бразильским, однако они не содержат даже следов скандия.

Ида и Вальтер Ноддак⁽⁸⁾ исследовали количественно рентгеновским путем касситерит из Циннвальда и нашли в нем Pb, W, Ge, As, Mo, V, Cu и ничтожные количества Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt и Re.

Гольдшмидт и Петерс⁽⁹⁾ исследовали количественно ряд касситеритов на Ge, Sc и платиновые металлы. Из их исследований следует, что платиновые металлы находятся в таких месторождениях, которые связаны с пневматолитической минерализацией, но не в месторождениях типа боливийских.

Наконец в последнее время Брюер и Бакер⁽¹⁰⁾ исследовали в дуге на присутствие In ряд касситеритов из Корнуэльса, Боливии, Тасмании, Паханги (Малайский полуостров) и Нигерии. В Корнуэльских касситеритах был найден также и As.

Нами был исследован качественный состав ряда касситеритов, для которых по некоторым типоморфным признакам были установлены фазы их выделения, в частности пегматитовая и гидротермальная. Целью нашего исследования было изучение вопроса о том, меняется ли химический состав касситеритов при переходе от начальной фазы выделения к конечной.

Исследованию были подвергнуты семь образцов касситеритов (два гидротермальных и пять пегматитовых) из месторождений: Танхон, Керавшаны, Тамынген, Ак-Су, ледник Рама и ледник Кара-Су, расположенных в 50-километровой зоне по северному склону Туркестанского хребта. Пробы были предоставлены нам геологом Ю. А. Араповым*; предварительно они были отобраны им под микроскопом с целью получения чистого материала, не загрязненного сопровождающими породами и минералами. Анализ производился спектрографическим путем. В качестве источников света служили вольтова дуга постоянного тока (напряжение 110 вольт, сила тока 6 ампер) и конденсированная искра.

Съемка спектров проб производилась на большом кварцевом спектрографе (Шмидт и Хэнш). Тщательно измельченные пробы вводились в угольные электроды (Siemens A-Kohle), причем в случае конденсированной искры они смачивались каплей концентрированной HCl. Наилучшие результаты дали съемки с разложенными касситеритами. Разложение производилось следующим путем. 0.2 г касситерита восстанавливались в токе водорода в электрической печи при температуре красного каления. Выделившееся в результате восстановления металлическое олово было растворено в HCl и раствор профильтрован. Фильтрат был выпарен досуха и остаток растворен в 1 см³ подкисленной HCl. Как вода, так и HCl были проверены спектрографически на отсутствие примесей. Нерастворимый в HCl остаток на фильтре после промывания водой был собран и высушен. Фильтрат и осадок были подвергнуты качественному анализу в искре.

* Авторы пользуются случаем выразить ему свою благодарность.

Таблица

Таблица качественного состава касситеритов

№ п/п.	Месторождение, цвет и фаза выделения	Ca	Sr	Be	Al	Fe	Ti	Mn	Cr	Ni	Ta	Nb	Zr	Ge	In	Ga	V	W	Y	Pb	As	Cu	Si
1	Танхон. Коричневый, гидротермальный . . .	+	+	—	+	+	++	Сл.	+	+	Сл.	Сл.	+	—	—	—	++	+	—	+	++	+	+
2	Керавшапы. Черно-коричневый, гидротермальный	+	+	—	+	+	++	+	Сл.	+	Сл.	Сл.	+	—	—	—	++	+	—	Сл.	++	—	+
3	Танхон. Черный, пегматитовый	+	+	+	++	+	+	++	+	Сл.	+	++	++	+	++	+	—	—	+	+	Сл.	+	+
4	Тамынген. Почти черный, пегматитовый	+	+	+	++	+	+	++	+	—	++	++	++	+	+	+	—	+	+	+	Сл.	+	+
5	Ак-Су. Темнокоричневый, пегматитовый	+	+	+	+	+	++	++	Сл.	+	+	+	++	+	+	+	—	—	+	—	Сл.	—	+
6	Ледник Рама. Черный, пегматитовый	+	+	++	+	+	+	++	+	Сл.	+	++	++	+	++	Сл.	—	+	+	+	Сл.	+	+
7	Ледник Кара-Су. Зеленый, пегматитовый	+	+	++	++	+	++	++	+	—	++	++	++	+	++	Сл.	—	+	++	+	Сл.	—	+

Для удобства интерпретации встык со спектром каждой пробы снимался спектр чистого железа; помимо этого спектры проб снимались встык со спектрами подозреваемых элементов. Для проверки идентификации линий снимки промерялись на компараторе Цейсс-Аббэ.

Результаты качественного спектрального анализа сопоставлены в помещаемой здесь таблице.

Различное число знаков плюс указывает, что количества найденного элемента несколько разнятся между собой для разных касситеритов; они дают следовательно некоторую количественную оценку. Сравнение по знакам плюс может производиться только по вертикальным столбцам. Знак минус обозначает, что данный элемент не был обнаружен.

Из таблицы видно, что между гидротермальными и пегматитовыми касситеритами указанных месторождений имеется существенное различие. Так, гидротермальные касситериты отличаются от пегматитовых резко повышенным содержанием мышьяка. Кроме того они содержат значительные количества ванадия (значительные со спектрографической точки зрения), так как чувствительность определения V очень велика: можно открыть количества порядка 10^{-4} — 10^{-5} %, который отсутствует в пегматитовых касситеритах.

Пегматитовые касситериты кроме того отличаются от гидротермальных наличием значительных количеств Nb и Ta, наличием повышенных количеств Zr и Mn, наличием элементов Be, Ge, In, Ga и Y, правда, в незначительных количествах. Элементы: K, Na, Tl, Ba, Zn, Mo, Bi и Sb ни в одном образце найдены не были. Элементы Ni, Pb, Cu и Cr, как видно из таблицы, не являются характерными для какой-либо из этих фаз выделения касситерита. На присутствие скандия касситериты не исследовались. Что касается элементов группы редких земель, то некоторые из них в отдельных образцах были найдены, но идентификация их была затруднена вследствие недостаточной дисперсии спектрографа.

Полученные результаты таким образом отчетливо показывают, что качественный состав касситеритов изменяется при переходе от пегматитовой фазы выделения к гидротермальной и что эти изменения химического состава, как одного из основных типоморфных признаков, могут дать весьма ценные указания при постановке вопросов, относящихся к поискам и разведкам оловорудных месторождений.

Конечно полученного материала недостаточно для построения общей схемы изменения химического состава; как в различных генетических областях, так и в отдельных месторождениях могут наблюдаться отклонения в составе касситеритов. Применение методов спектрального анализа в сочетании с химическими методами обработки позволит быстро получить необходимый фактический материал и тем самым разрешить этот вопрос.

Сектор спектроскопии.
Государственный оптический институт.
Ленинград.

Поступило
22 XII 1936.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Артемьев, Изв. Академии Наук, № 8, 1125 (1933). ² G. Eberhard, SB. Preuss. Ak. Wiss., 851 (1908); 404 (1910). ³ Th. Liebisch, *ibid.*, 414, (1911). ⁴ A. Hadding, ZS. anorg. allg. Chem., **123**, 171 (1922). ⁵ J. Papish, Science, **68**, 350 (1928). ⁶ J. Papish, F. M. Brewer a. D. A. Holt, J. Am. Chem. Soc., **49**, 3028 (1927). ⁷ W. Dekeyser, Naturwetensch. Tijdschr., **13**, 83 (1931). ⁸ J. u. W. Noddack, ZS. phys. Chem. (A), **154**, 207 (1931). ⁹ V. M. Goldschmidt u. Cl. Peters, Nachr. Wiss. Ges. Göttingen, Phys.-Math. Kl., 266 (1931); 396 (1932); 150 (1933). ¹⁰ F. M. Brewer a. E. Baker, J. chem. Soc., 1286 (1936).