

В. БАРСУКОВ

О ФОРМАХ ПЕРЕНОСА ОЛОВА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 26 X 1953)

Еще в 1849 г. Добре⁽¹⁰⁾ высказал предположение о переносе олова в виде SnF_4 , которое, реагируя с водой в трещинах вмещающих пород, гидролизуеться с образованием касситерита по реакции $\text{SnF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SnO}_2 + 4\text{HF}$. До настоящего времени эта гипотеза является наиболее распространенной среди геологов, причем считается, что она подтверждается рядом минералообразовательных процессов, сопровождающих выделение касситерита, которые сводятся к разложению полевых шпатов плавиковой кислотой с образованием топаза, мусковита, циннвальдита, флюорита и кварца.

Олово обладает ярко выраженными амфотерными свойствами, и поэтому реакция Добре может иметь место только в условиях кислой среды. В то же время такие минералы, как кварц, фторсодержащий мусковит и флюорит были искусственно получены из щелочных растворов (Нолл, Сенармон, Машке⁽¹⁾). Эти опыты показывают, что образование фторсодержащих минералов, сопровождающих касситерит, может происходить и в щелочных средах, в которых SnF_4 существовать не может.

Таким образом, перечисленные выше минералообразовательные процессы, сопровождающие образование касситерита, никак не могут служить подтверждением теории Добре, хотя и не исключают возможности образования SnO_2 в некоторых случаях по этой гипотезе.

Большинство исследователей сейчас считает, что гидротермальные растворы, несущие рудные элементы, по крайней мере высокотемпературные, должны обладать щелочной реакцией. В отношении олова это доказывается повсеместно наблюдающейся тесной связью процесса образования коренных оловянных месторождений кварц-касситеритовой формации с процессами альбитизации калиевых полевых шпатов и плагиоклазов и мусковитизации биотита гранитоидов, причем эти процессы во времени явно предшествуют образованию оловоносных жил. Отсюда ясно, что если не во всех, то, по крайней мере, в подавляющем большинстве месторождений этой формации перенос олова в виде SnF_4 предполагать нельзя.

Что же касается сульфидно-касситеритовой формации, то большинство исследователей этих месторождений склоняется к предположению о переносе олова в виде тиосоли Na_2SnS_3 , что также требует щелочной среды.

Связь образования касситерита с альбитизацией особенно отчетливо видна на оловянных месторождениях пегматитовой формации. На примере некоторых пегматитовых месторождений Туркестанского хребта М. Ф. Стрелкиным⁽⁴⁾ было выдвинуто предположение о переносе олова в форме легко растворимого метастанната натрия Na_2SnO_3 в результате гидролиза, дающего касситерит: $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SnO}_2 + 2\text{NaOH}$. Эта гипотеза предполагает перенос олова в щелочных условиях, но она при-

ложима только к месторождениям пегматитовой формации и не приложима к месторождениям кварц-касситеритовой формации, так как не объясняет отчетливо наблюдающуюся в этих месторождениях связь между образованием касситерита и повышенной ролью в этих процессах как натрия, так и фтора.

В связи с этим большого внимания заслуживает тот факт, что, кроме солей метаоловянной кислоты (производных H_2SnO_3), известны также соли, отвечающие комплексным гексаоксикислотам типа $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$. Как указывает Б. В. Некрасов (3), этот тип соединений является, по-видимому, основным типом соединений олова в растворе. Еще Беллучи и Парравано (9) показали, что к солям этого типа принадлежит и станнат натрия, который правильнее было бы писать не $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

Одним из очень характерных свойств галогенида SnF_4 является его сильно выраженная склонность к реакциям присоединения с образованием галогеноводородных комплексных кислот типа $\text{H}_2[\text{SnF}_6]$ и производных от этой кислоты солей.

Из аналитической химии олова известно (2), что при прибавлении к раствору, содержащему SnCl_4 , хлористого натрия хлорид олова теряет свою летучесть благодаря образованию комплексной соли типа Na_2SnCl_6 . Аналогичная картина происходит при прибавлении к раствору, содержащему SnF_4 , фтористого натрия. При этом образуется комплексная соль типа $\text{Na}_2[\text{SnF}_6]$. Таким образом, мы подошли к рассмотрению свойств двух комплексных соединений олова: $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и $\text{Na}_2[\text{SnF}_6]$. Как показал А. Е. Ферсман (6), чем выше поляризующее действие центрального иона комплекса, тем прочнее образуемые им комплексные ионы. В то же время чем меньше деполяризация комплексного аниона (в данном случае $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{-2}$ и $[\text{SnF}_6]^{-2}$) добавочным катионом (в данном случае Na^{+1}), тем прочнее комплексное соединение и тем меньшей растворимостью оно обладает.

Ион олова имеет высокий заряд, равный $\omega = 4$, малый размер иона $R_i = 0,67 \text{ \AA}$ и 18-электронную оболочку под валентными электронами, что определяет высокую поляризующую способность четырехвалентного иона олова и его склонность к комплексообразованию. Натрий, расположенный во внешней сфере комплексного соединения, обладает по сравнению с другими одновалентными катионами (за исключением лития) самой высокой поляризующей способностью (по Фаянсу, $\beta = 1,0$), что, безусловно, вызывает некоторую деполяризацию комплексного аниона, а следовательно, способствует достаточно высокой растворимости этих соединений. Фтор обладает наименьшей поляризуемостью из всех галоидов (по Фаянсу, $\alpha = 0,91$). Наконец, гидроксильная группа уже сама по себе является диполем и обладает большей поляризуемостью, чем фтор, как в силу своего дипольного строения, так и в силу большего размера иона. Радиус иона фтора $1,33 \text{ \AA}$, а радиус гидроксила $1,36 \text{ \AA}$. Благодаря различной поляризуемости фтора и гидроксила комплексный ион $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{-2}$ будет сильнее деполяризован натрием, чем $[\text{SnF}_6]^{-2}$, что обуславливает большую растворимость соединения $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$. Действительно, гидрат оловянноокислого натрия $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ обладает очень высокой растворимостью: в 100 г воды при 16° растворяется 61,3 г вещества, а при 100° — 50 г (9). Соединение $\text{Na}_2[\text{SnF}_6]$ растворяется хуже: при 18° в 100 г щелочного раствора ($\text{pH} = 9$) растворяется 7,6 г вещества, а при 100° — не меньше 9,72 г (но, во всяком случае, не больше 15 г).

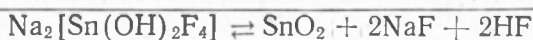
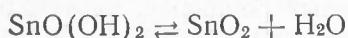
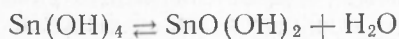
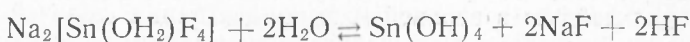
Ион фтора и гидроксил, обладая одинаковыми зарядами и очень близкими ионными радиусами, взаимозамещаемы в своих соединениях. Поэтому в природных водных растворах вследствие значительного преобладания в них гидроксила по сравнению с фтором будет образовываться какое-то соединение, промежуточное между $\text{Na}_2[\text{SnF}_6]$ и $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, т. е. соединение типа $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH}, \text{F})_6]$.

В соответствии с законом Гана, расширенным и уточненным А. Е. Ферсманом (5), отношение между F и (OH) в комплексе будет сдвинуто в пользу фтора по сравнению с их отношением в растворе, так как вхождение в соединение фтора энергетически более выгодно, чем вхождение гидроксила.

При подкислении щелочного раствора $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ гидролиз наступает при $\text{pH} = 7$. Было замечено, что при подкислении щелочного раствора $\text{Na}_2[\text{SnF}_6]$ гидролиз наступает при разных значениях pH, от 7 до 8, в зависимости от степени разбавленности раствора. Чем более разбавлен раствор, тем ближе к $\text{pH} = 7$ наступает гидролиз, что, повидимому, находится в связи с возрастающей ролью гидроксила в комплексном анионе по мере разбавления раствора.

Поскольку природные гидротермальные растворы, повидимому, являются достаточно разбавленными, гидролиз соединения предположительно будет происходить в интервале pH от 7 до 7,5, т. е. в нейтральной или, скорее, в слабо щелочной среде.

Распад наиболее вероятного в природных условиях соединения $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH}, \text{F})_6]$, в соответствии с данными Томсена (11) и Энгеля (7), можно представить следующим образом:



Выделяющаяся при этом плавиковая кислота и будет вызывать разложение полевых шпатов с образованием топаза, мусковита, флюорита и кварца. Другими словами, пойдут как раз те минералообразовательные процессы, которые обычно сопровождают образование касситерита.

Из нашей гипотезы о переносе олова в виде соединения $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH}, \text{F})_6]$ следует, что нижняя граница распространения руды в оловянных жилах кварц-касситеритовой формации должна быть как-то связана с верхней границей зоны альбитизации вмещающего жилы гранита или, скорее, с зоной определенной интенсивности альбитизации. Действительно, при осмотре целого ряда коренных оловянных месторождений кварц-касситеритовой формации Калбинского хребта было замечено наличие в них вертикальной зональности. Здесь можно выделить в вертикальном разрезе две зоны. Верхняя зона характеризуется развитием симметричных мусковитовых оторочек жил. В зоне, переходной от мусковитовых оторочек к граниту, наблюдается развитие кварц-мусковитового грейзена, постепенно переходящего в измененный гранит, в котором полевые шпаты (в особенности плагиоклаз) замещаются агрегатом кварца и слюды. Бiotит в значительной степени замещен мусковитом. На границе верхней и нижней зон граниты слабо альбитизированы и мусковитизированы, появляется турмалин (и арсенопирит). Нижняя зона характеризуется интенсивной альбитизацией калиевого полевого шпата и плагиоклаза, биотит почти нацело замещается мусковитом.

Промышленные концентрации рудного минерала приурочены в основном к верхней зоне. Нижняя зона — подрудная. Вертикальная протяженность верхней, основной рудной зоны в разных месторождениях различна. На некоторых месторождениях между описанными верхней и нижней зонами появляется еще третья, средняя зона. Она характеризуется отсутствием каких-либо существенных изменений вмещающих пород. В других месторождениях в случае наложения минералообразовательных процессов четкой вертикальной зональности может и не наблюдаться, хотя схема химизма осаждения касситерита будет такой же, как и для зональных месторождений.

Химизм образования описанной вертикальной зональности схематично можно представить следующим образом. Горячие щелочные (существенно натровые) растворы, поднимаясь по открытым трещинам или зонам дробления в гранитоидных породах, вызывают альбитизацию калиевых полевых шпатов и плагиоклазов и как следствие этого, мусковитизацию биотита. По мере связывания натрия щелочность растворов уменьшается, что должно привести к его усреднению, а следовательно, и к распаду комплекса и выпадению касситерита. Альбитизация гранита затухает. Это предположение подтверждается опытами Ф. Г. Смита (1), который экспериментально показал, что касситерит кристаллизуется из раствора станната натрия при уменьшении его щелочности за счет связывания натрия кварцем с образованием силиката натрия. Освобождающийся при альбитизации плагиоклазов алюминий связывается в мусковитах как в нижней, так и в верхней зонах. При мусковитизации биотита освобождаются Mg и Fe, которые связываются в турмалинах в низах верхней зоны. Нахождение турмалина в низах верхней зоны прекрасно согласуется с данными Ф. Г. Смита (1), который экспериментально установил, что турмалин устойчив в нейтральных и слабо щелочных растворах, но нестойк в сильно щелочных и сильно кислых. В дальнейшем в верхней зоне концентрация щелочей в рудоносных растворах становится меньше их концентрации в поровом растворе гранита. В результате начинается вынос щелочей из вмещающих пород к зоне циркуляции рудоносных растворов, происходит частичная мусковитизация биотита, грейзенизация гранита и образование мусковитовых оторочек жил.

Причины, вызывающие понижение общей концентрации щелочей в рудоносном растворе в верхней зоне по сравнению с поровым раствором гранита и повышение относительной активности калия, окончательно еще не выяснены. Возможно, что здесь сказывается связывание в мусковитах калия и алюминия, перенесенных из подрудной зоны; не исключено и влияние понижения температуры.

Все изложенное выше говорит в пользу предположения о переносе олова гидротермальными растворами в виде комплексного соединения $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH}, \text{F})_6]$.

Намечающаяся вертикальная зональность в месторождениях кварц-касситеритовой формации позволяет высказать предположение, что при разработке месторождений на глубину можно судить о приближении нижней, подрудной зоны, по появлению в околожилльных гранитах турмалина (может быть, и арсенопирита), а также по появлению во все возрастающей степени их альбитизации и мусковитизации. Это необходимо учитывать как при поисках, так и при оценке месторождений кварц-касситеритовой формации.

В заключение пользуюсь случаем выразить свою искреннюю благодарность доктору геолого-минералогических наук В. В. Щербине и Л. В. Таусону за ценные советы и замечания, сделанные ими в процессе работы над статьей.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
29 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии, Сборн. переводных статей, 1950. ¹ В. В. Лурье, М. И. Троицкая, Зав. лабор., 7 (1936); 2 (1937).
³ Б. В. Некрасов, Курс общей химии, 1948. ⁴ М. Ф. Стрелкин, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1938). ⁵ А. Е. Ферсман, Избр. тр., 1, изд. АН СССР, 1952.
⁶ А. Е. Ферсман, Геохимия, 3, 1937. ⁷ Ю. В. Ходаков, Элементы электростатической химии, 1934. ⁸ Краткий справочник химика, 1951. ⁹ J. Bellucci, N. Pargavano, Atti Acad. Lincei, [5], 13, 307 (1904). ¹⁰ A. Daubrée, C. R., 29, 227 (1849).
¹¹ J. Thomson, Thermochemische Untersuchungen, Stuttgart, 1906.