

Г. Б. ЛЕВАШЕВ, И. И. МАЛКОВ

О ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ ОЛОВА В МУСКОВИТЕ И БИОТИТЕ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 10 II 1972)

Вопрос о формах нахождения и кристаллохимической позиции олова в алюмо- и ферри-магнезиальных слюдах ранее уже обсуждался (¹⁻⁴). Предполагается, что изоморфное (¹) размещение Sn в структуре биотита происходит по схеме: $Mg^{2+}Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+}Li$ (¹) или $Ti \rightarrow Sn^{4+}$ (²). Позиция же олова, присутствующего в мусковите нередко в значительных количествах, менее ясна. В. Л. Барсуковым установлено, что после центрифугирования мусковиты теряют около половины содержащегося в них олова, что указывает на наличие микровключений касситерита (¹). Таким образом, ранее проведенными исследованиями выявлены кардинальные различия в формах нахождения Sn в ди- и триоктаэдрических слюдах.

Усовершенствование химических методов определения Sn и SnO_2 (⁵) позволяет вернуться к обсуждению этих практически важных проблем.

Таблица 1

№№ п.п.*	Эксперимент I **			Эксперимент II **	
	Sn, исх. проба	Sn в HCl-вытяжке		Sn после раз- лож. исх. пробы в HF + + H ₂ SO ₄ + HCl	SnO ₂
		1% HCl	10% HCl		
Мусковит					
1 (529-л)	1100 (3)	<u>13 (2)</u> 1,2	<u>39 (2)</u> 3,5	<u>1100 (2)</u>	<u>2,4 (1)</u> 0,2
2 (503-л)	335 (2)	<u>3 (2)</u> 0,9	<u>10 (2)</u> 2,6	<u>330 (2)</u>	<u>11,7 (2)</u> 3,5
3 (III-9м)	1008 (2)	<u>15 (3)</u> 1,5	<u>31 (2)</u> 3,1	<u>995 (2)</u>	<u>38,2 (2)</u> 3,5
Биотит					
4 (523-л)	375 (6)	<u>58 (2)</u> 15,5	<u>254 ***</u> 68	<u>319 (2)</u>	<u>39 (2)</u> 10,4
5 (559-л)	143 (2)				<u>2,0 (1)</u> 1,4
6 (656-л)	360 (1)	<u>19 (2)</u> 5,3	<u>235 (2)</u> 70	<u>360 (4)</u>	<u>11,0 (2)</u> 4
7 (54-л)	40 (2)				<u>0,8 (1)</u> 2
8 (5186)	257 (2)				<u>11,6 (2)</u> 4,5
9 (5162)	87 (2)				<u>8,3 (2)</u> 9,5

* №№ 1, 3 — пробы из оторочек кварц-касситеритовых жил Иультинского месторождения; № 2 — из клеветландит-кварц-мусковитовых жил экзоконтакта Западно-Иультинского интрузива (Центральная Чукотка); № 4 — из пегматита Западно-Иультинского интрузива; № 5 — из гранодиорита Восточно-Иультинского интрузива; №№ 6, 7 — из гранитов Приморья; №№ 8, 9 — из гранитов Центрального Казахстана. В скобках дан номер пробы.

** Над чертой — мг/л, под чертой — %; в скобках приведено число определений.

*** Присутствуют Mn и Fe.

Авторами было проведено две серии экспериментов. Первая (табл. 1, I) должна была ответить на вопросы о том, имеются ли в слюдах легко подвижные комплексы олова и насколько легко экстрагируется оно из ди- и триоктаэдрических слюд.

Установлено, что при обработке мусковитов (их привязка дана в табл. 1, состав — в табл. 2) 1 и 10% растворами HCl (температура 80—90°, продолжительность 15 мин.) в первом случае экстрагируется 0,9—1,5%, а во втором 2,6—3,5% олова, находящегося в минерале (335—1100 мг/г). Следовательно, в диоктаэдрических слюдах практически отсутствуют легко выщелачиваемые соединения олова. Более того, незначительное содержание Sn в 10% солянокислой вытяжке подчеркивает прочность его позиции в структуре алюмослюда. Напротив, из биотитов

олово извлекается в значительных количествах, достигающих 5,3—15,5% от исходных концентраций в результате обработки проб 1% раствором HCl и 68—70% — в случае 10% HCl. При этом раствор обогащается марганцем и железом (проба 523-л), т. е. вынос Sn сопровождается разрушением структуры биотита. Не исключено, что аналогичное явление происходит и при действии более слабого экстрактора, а именно 1% раствора HCl. Следовательно, «выщелачивание» олова 1% раствором HCl нельзя рассматривать как свидетельство наличия легко подвижных соединений Sn, сорбированных на поверхности зерен биотита.

Задачей второй серии экспериментов (табл. 1, II) было выяснить, какая часть присутствующего в слюдах олова находится в форме касситерита. С этой целью пробы мусковита и биотита подвергались полному разложению в смеси $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$, не растворяющей касситерита. В фильтрате определялась концентрация Sn (табл. 1, № 5), осадок же анализировался (фенилфлуороновым ме-

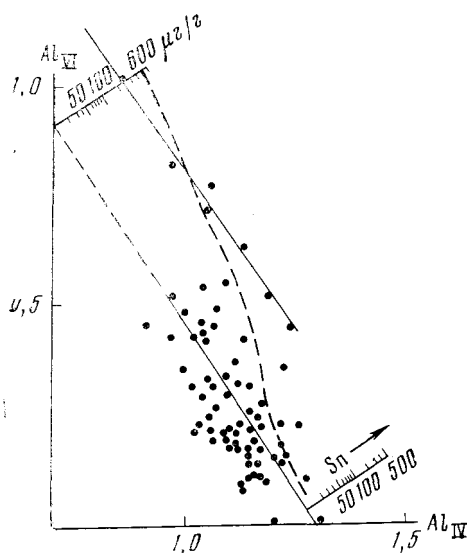


Рис. 1. Характер зависимости между содержанием Sn, Al_{IV} и Al_{VI} в биотитах. Проведена линия усредненных концентраций Sn, отсчитываемых от базисной прямой, фиксирующей средний состав биотитов в выбранных координатах ($\text{Al}_{\text{IV}} - \text{Al}_{\text{VI}}$). Масштаб — логарифмический. Полный химический анализ биотитов выполнен Е. А. Лаговской и С. П. Славкиной

тодом) на SnO_2 . Согласно полученным данным, на долю последнего приходится 0,2—3,5% общего количества содержащегося в мусковите олова (табл. 1, № 7). В биотитах эта величина больше и составляет 1,4—10,4%.

Проведенные исследования указывают на преимущественно изоморфное нахождение олова в ди- и триоктаэдрических слюдах. Рост концентрации Sn в биотитах происходит параллельно с увеличением содержания октаэдрического алюминия (Al_{VI}) в них. Это хорошо видно на диаграмме (рис. 1), обобщающей результаты 74 полных химических анализов биотитов (гранитоиды Приморья, Чукотки, Казахстана, Средней Азии), в которых количественным спектральным методом определено содержание олова (аналитик Э. Д. Голубева). Исходя из этого, можно предположить, что повышение содержания Al_{VI} не только указывает на специфические условия образования оловосодержащих биотитов (алюмобiotитов), но и, по-видимому, является важным фактором при размещении данного элемента в структуре слоистых силикатов.

Таблица 2

	Мусковит		Биотит	
Химический состав*				
Окисел	529-л	503-л	52 -л	559-л
SiO ₂	45,42	47,68	34,40	37,17
TiO ₂	0,19	0,06	2,29	3,82
Al ₂ O ₃	30,02	33,45	15,80	13,96
Fe ₂ O ₃	1,80	1,67	2,15	0,91
FeO	1,83	0,33	28,21	17,30
MnO	0,12	0,02	1,68	0,22
MgO	1,75	0,84	1,27	12,62
CaO	0,36	0,00	0,42	0,77
K ₂ O	10,00	9,31	6,68	8,18
Na ₂ O	0,50	0,60	0,19	0,32
P ₂ O ₅	0,04	0,02	0,25	0,23
H ₂ O ⁻	0,39	0,24	0,79	0,05
H ₂ O ⁺	5,93	5,23	5,43	4,15
F	1,93	1,14	0,47	0,82
Σ	100,28	100,59	100,34	100,68
F=O	0,81	0,48	0,20	0,34
Σ	99,47	100,11	100,14	100,34

Рентгенографическая характеристика**

nhl	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å
002	6	9,284	10	9,98	10	9,92	10	10,20
004	2	5,099	6	4,99	2	5,05	2	5,08
110	6	4,84						
111	4	4,42						
022	3	4,04						
113	6	3,45						
006 } 024 }	10	3,268	10	3,33	10	3,31	10	3,32
060	8	1,499	5	1,504	8	1,542	10	1,543

* Аналитики Е. А. Лаговская, С. П. Славкина.

** Рентгенограммы снимались Р. И. Мартиной, установка УРС-60, D = 57,3 мм, Fe K_α-излучение 3 часа.

Вхождение олова в структуру триоктаэдрических слюд рассматривалось ранее (⁶). Указывалось, что образование Fe²⁺ — Al³⁺ — Sn⁴⁺-мотива октаэдра биотитов представляется вероятным и соответствует аналитическим и экспериментальным данным (⁴).

Вероятно, по такому же принципу (чередования слоев) осуществляется размещение олова и в структуре мусковита, где он может замещать Fe³⁺ или Ti⁴⁺ (см. табл. 2). Однако в случае мусковита содержание олова, по-видимому, определяется не химическим составом минерала-хозяина, а его концентрацией в исходных магматических или гидротермальных системах (см. табл. 1 и 2, пробы 503-л и 529-л).

Полученные данные могут иметь большое значение при интерпретации поведения Sn в различных геолого-геохимических процессах. Поскольку олово сравнительно легко извлекается из биотитов, можно предположить, что последние являются основными поставщиками его не только для гидротермальных растворов (¹), но и для поверхностных вод. Денудация «оловоносных» биотитовых гранитов, их дальнейшая дезинтеграция и раз-

ложение биотита обуславливают переход олова в раствор и транспортировку его в виде химических соединений. В этом случае хемогенная миграция, вероятно, будет основной формой питания оловом седиментационных бассейнов.

При разрушении мусковит-оловосодержащих пород следует ожидать преимущественно механической транспортировки олова, прочно входящего в структуру мусковита. Устойчивость последнего в кислых средах (10% раствор H_2SO_4) доказана экспериментально (⁷). В результате этого и формировались богатые оловом высокоглиноземистые осадки. Их диагенез, метаморфизм и палингенез, по-видимому, продолжили и завершили геохимический цикл рассматриваемого элемента в земной коре.

Пользуясь случаем, авторы выражают благодарность И. Н. Говорову за ценные советы и замечания, сделанные при просмотре рукописи; Е. А. Лаговской, С. П. Славкиной, Э. Д. Голубевой и Р. И. Мартиной — за аналитическое обеспечение исследований.

Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного научного центра Академии наук СССР

Поступило
7 V 1971

Приморское геологическое управление
Владивосток

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Барсуков, Геохимия, № 1 (1957). ² Л. В. Таусон, Геохимия редких элементов в гранитоидах, Изд. АН СССР, 1961. ³ Л. В. Дмитриев, В. Л. Барсуков, Н. А. Дурасова, Геохимия, № 3 (1968). ⁴ В. Л. Барсуков, Н. А. Дурасова и др., Геохимия, № 6, 758 (1970). ⁵ В. А. Хализова, А. Я. Алексеева и др., ЖАХ, 25, в. 8 (1970). ⁶ Г. Б. Левашев, А. А. Стрижкова, Э. Д. Голубева, ДАН, 202, № 2 (1972). ⁷ Л. В. Зверев, Н. Н. Смирнова, Т. Б. Филиппова, Минеральное сырье, в. 4 (1962).