

УДК 549.73

МИНЕРАЛОГИЯ

И. Я. НЕКРАСОВ

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТОВ ОЛОВА

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 28 VI 1972)

В различных эндогенных месторождениях сейчас найдено пять силикатов олова: арандизит ($5\text{SnO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), малаяит (CaSnSiO_5), пабстит ($\text{Ba, Ca} \text{SnSi}_3\text{O}_9$) стокезит ($\text{CaSnSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и соренсит ($\text{Na}_4\text{SnBe}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_4$).

Среди них наиболее широко развит малаяит. В промышленных количествах он встречен в оловоносных скарнах Малайи, Таиланда, Японии и Британской Колумбии (1-4). Недавно он обнаружен нами в аксинит-амфиболовой породе Бургавлийского месторождения и в гранат-пироксеновых скарнах хр. Улахан-Сис (Северо-Восточная Якутия). Здесь раньше его ошибочно принимали за сфен, поскольку эти минералы изоструктурны и в малаяите часть Sn замещена Ti. Малаяит встречается в парагенезисе с волластонитом + касситеритом, диопсидом + волластонитом + касситеритом; андритом + геденбергитом + кальцитом; клинопирохлором + андритом; аксинитом + роговой обманкой.

Пабстит обнаружен в kontaktово-метасоматических кремнистых известняках Санта-Крус (Калифорния) в ассоциации с кальцитом, кварцем, ви-

Таблица 1

Оптимальные условия синтеза силикатов олова

№ п.п.	Исходные продукты, мг				Объем (мл) и концентр. (N) NaOH	t, °C	Время, сутки	Продукт синтеза (клич., %)
	CaO	SiO ₂	SnO ₂	SnO				
1	420	480	1200	—	15 (0,1)	640	5	Малаяит
2	200	240	590	—	7 (0,1)	400	32	Малаяит (80) + волластонит (15) + SnO ₂ (5)
3	146	540	—	430	8 (0,5)	700	4	Пабстит
4	93	332	—	260	5,8 (0,3)	450	28	Пабстит (90) + SnO ₂ (5) + волластонит (5)
5	94	220	—	205	8 (0,1)	300	94	Стокезит
6	105	215	—	260	8 (0,2)	385	73	Стокезит (85) + SnO ₂ (15)

теритом, флогопитом, диопсидом, касситеритом, станнином и франкеитом (5). Стокезит найден в аксинитовых жилах Корнуолла и в десилицированных пегматитах Чехословакии (6). В последних он ассоциирует с микролитом, tremolитом, антофилитом, кварцем и касситеритом, который сильно корродирует стокезит. Находки соренсита сделаны в жилах, секущих нефелиновые сиениты (7). Он ассоциирует с анальцином, эгирином, арфедсонитом, апатитом, чкаловитом и бериллом. Арандизит обнаружен в ассоциации с кварцем + SnO₂ (8) или SnO₂ + станнином (9). Существование арандизита как самостоятельного соединения некоторыми исследователями (10-12) сейчас оспаривается, хотя и без достаточных оснований. Наконец, экерайт найден в виде призматических кристаллов до 5 см длиной в сподуменовых пегматитах Северной Каролины в ассоциации с кварцем, альбитом, бавенитом и апатитом (13).

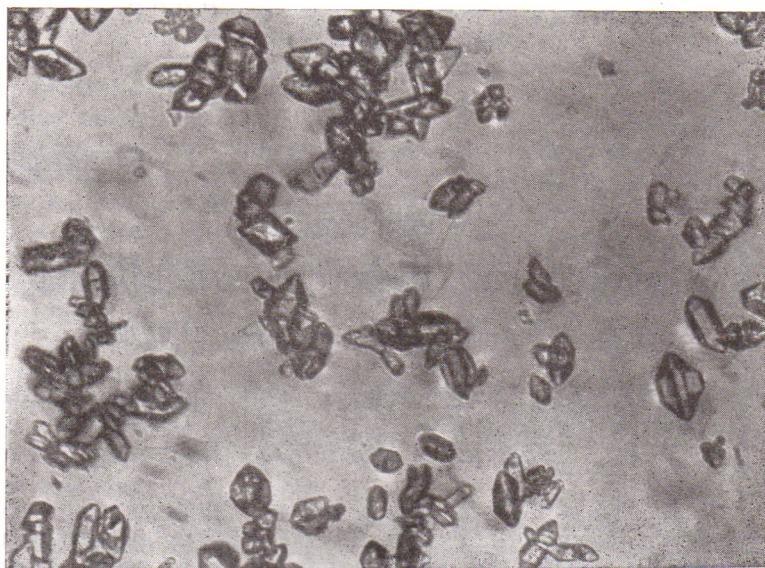


Рис. 1. Кристаллы малаяита. 95×

Наиболее достоверные сведения о физико-химических условиях образования силикатов олова могут быть получены при изучении фазовых равновесий в Sn-содержащих силикатных системах. Одной из них является система $\text{CaO}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{NaOH}$. Наряду с силикатами кальция, CaSnO_3 , SnO_2 и Na-станинатами в этой системе при $t=300-700^\circ$ нами были получены и три силиката олова, аналогичные минералам — малаяиту, стокезиту и Ca-пабститу.

Синтез этих силикатов олова осуществлен в автоклавах (из ЭИ-437Б и ЭП-220), футерованных серебром. Исходными компонентами служили SnO_2 (аморфный, марки о.с.ч.), SiO_2 (аморфная) и свежепрокаленный CaO (при 800°). В отдельных опытах использовались свежеприготовленная SnO и растворенная в NaOH до насыщения SiO_2 . Продолжительность опытов при 300° составляла 3–3,5 мес., при 400° около 1 мес., а при $600-700^\circ$ всего 3–8 суток, что было достаточно для достижения равновесия в системе. Наиболее чистые фазы CaSnSiO_5 , $\text{CaSnSi}_3\text{O}_9$ и $\text{CaSnSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получены при условиях, указанных в табл. 1.

Малаяит является устойчивым соединением по всем интервале t от 300 до 700° в щелочных условиях (0,025–0,5 N NaOH). Он кристаллизуется из растворов с довольно высоким содержанием Sn^{4+} в них: от 6 до 17 г/л. При снижении концентрации Sn^{4+} в растворах вместо него в условиях высокой t ($>450^\circ$) выпадают волластонит + SnO_2 или волластонит + пабстит + SnO_2 .

Таблица 2
Химический состав силикатов олова (%)

Оксисел	Малаяит		Пабстит, оп. № 674	Стокезит, оп. № 663
	оп. № 622	природн. обр. (Бургавли)		
CaO	21,8	20,9	15,2	10,8
SiO_3	23,1	22,2	38,5	36,2
SnO_2	54,7	39,8	44,6	42,5
H_2O	—	—	—	1,8
Сумма	99,2	99,2	99,3	97,3

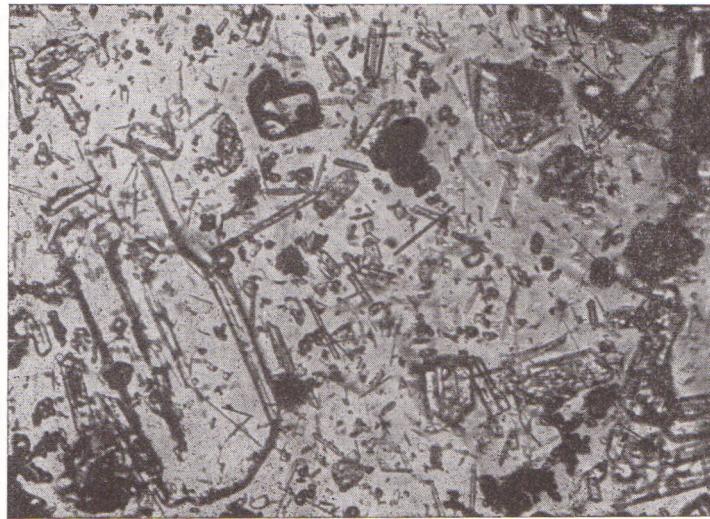


Рис. 2. Призматические кристаллы пабстита. 60×

а при низкой t — стокезит + SnO_2 или стокезит + крестморит + SnO_2 . Малаяит образует кристаллы (рис. 1) до 0,3 мм с $N_g=1,788$, $N_m=1,780$ и $N_p=1,761$. Его удельный вес 4,36—4,40. Химический состав синтетического и природного малаяита приведен в табл. 2, а дифрактограмма — в табл. 3.

С-аналог пабстита (табл. 2 и 3) устойчив также в щелочных растворах при t от 425 ± 10 до 700° . В отличие от малаяита он кристаллизуется из растворов с более низкой концентрацией Sn^{4+} (2—2,5 г/л при 500° и до 5 г/л при 600°). Концентрация SiO_2 в растворах, равновесных с $\text{CaSnSi}_3\text{O}_9$, обычно высокая: 7—13,5 г/л. В более высококонцентрированных в отношении Sn^{4+} растворах Са-пабстит замещается малаяитом. При $t<425^\circ$ он гидрати-

Таблица 3

Дифрактограмма синтетических силикатов олова

№ п.п.	Малаяит		Пабстит		Стокезит	
	I	d , Å	I	d , Å	I	d , Å
1	66	5,05	22	6,808	43	7,15
2	23	3,353	12	4,920	50	5,73
3	85	3,291	100	3,768	10	4,88
4	92	3,064	42	3,370	5	4,72
5	62	2,706	9	2,912	22	4,48
6	67	2,647	80	2,781	40	3,927
7	23	4,522	4	2,503	12	3,687
8	56	2,417	16	2,460	23	3,524
9	10	2,223	11	2,200	18	3,426
10	12	2,146	7	2,129	22	3,060
11	100	2,0987	21	1,983	100	2,881
12	40	1,9893	14	1,952	39	2,702
13	21	1,8413	14	1,880	28	2,588
14	12	1,7999	10	1,808	11	3,424
15	52	1,7623	6	1,640	7	2,343
16	29	1,7417	13	1,588	8	2,343
17	8	1,7068	9	1,573	8	2,200
18	44	1,6808	14	1,526	30	2,168
19	12	1,6420	12	1,472	20	2,030
20	12	1,6078	—	—	19	1,988

П р и м е ч а н и е. Условия съемки: $\lambda\text{-Cu}$, Ni-фильтр. Анализ малаяита выполнен К. У. Пахомовой; Ca, Sn и Si в пабстите и стокезите определены В. Н. Дорониным на рентгеновском микронализаторе JXA-3. В природном малаяите обнаружены (%): TiO_2 13,6 Fe_2O_3 1,14, FeO 0,78 и TR 0,78.

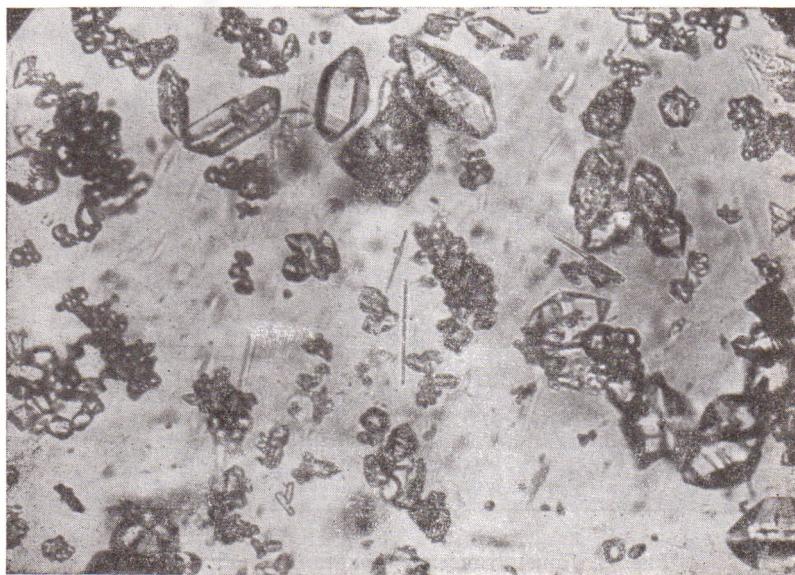


Рис. 3. Волокнистые и игловидные кристаллы стокезита в ассоциации с малаяитом. $80\times$

руется с образованием стокезита. Для пабстита характерны гексагональные призматические (рис. 2) кристаллы с $N_g=1,682\pm 0,003$ и $N_p=1,671\pm 0,003$.

Стокезит (табл. 2 и 3) синтезирован из слабо щелочных растворов ($\text{pH } 7,2-8,8$) при t от 200 до 425° . При увеличении $\text{pH} (>9)$ вместо него кристаллизуются Ca-Na-станннаты , а в кислых растворах — варламовит ($<285^\circ$) или SnO_2 с α -кристобалитом, крестморитом и другими водными силикатами кальция. Концентрация Sn^{4+} в закалочном растворе, равновесном с стокезитом, составляет 0,6–3 г/л, а SiO_2 4–10 г/л.

Образует волокнистые кристаллы до 0,05 мм (рис. 3), двуосный, оптически отрицательный, $2V=60-65^\circ$, $N_g=1,618$, $N_m=1,612$, $N_p=1,608$, у.в. 3,10.

Таким образом, для образования кальциевых силикатов олова благоприятны умеренно щелочные растворы. Последовательность их кристаллизации зависит от соотношения масс компонентов в системе $\text{CaO}-\text{SnO}_2-\text{SiO}_2-\text{NaOH}$ и, прежде всего, от концентрации Sn и SiO_2 в растворах. Отложение CaSnSiO_5 может иметь место только из растворов с высокой концентрацией Sn (>2 г/л), а $\text{CaSnSi}_3\text{O}_9$ и $\text{CaSnSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из относительно бедных Sn растворов. По температурным условиям для отложения малаяита и пабстита наиболее благоприятны скарны пироксен-гранатовой и волластонитовой фаций. Ассоциация малаяит + стокезит может образоваться в скарнах и скарноидах крестморитовой и актинолитовой фаций.

Институт экспериментальной минералогии
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
24 VI 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. T. Ingnam, E. F. Bradford, Geol. Surv. Distr., Mem., № 9 (1960). ² V. W. John, Japan Assoc. Mineral. Petrogr. Econ. Geol., 58 (in Japanese with English abstract) (1968). ³ S. Takeuchi, Mineral Deposits (Berl.), № 6 (1971). ⁴ R. Mulligan, J. L. Jambor, Canada Mineralogist, № 9 (1968). ⁵ E. B. Gross, John E. N. Wainwright, B. W. Evans, Am. Mineral., 50, № 9 (1965). ⁶ P. A. Segny, Mineral. Mag., 35, № 274 (1966). ⁷ E. I. Semenov, V. I. Gerassimovsky et al., Medd. Grönland, 185, № 5 (1967). ⁸ С. С. Смирнов и др., Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 82 (1947). ⁹ В. Н. Соболева, Матер. по геол. и полезн. ископ. Северо-Востока СССР, Магадан, в. 6, 1949. ¹⁰ Е. И. Семенов, Н. И. Органова, Сборн. Мин. исследований, М., в. 1, 1969. ¹¹ Н. К. Маршукова, А. Б. Павловский, Г. А. Сидоренко, Геохимия, № 9 (1969). ¹² Е. Д. Шарко, Зап. Всесоюзн. мин. общ., 99, в. 2 (1970). ¹³ И. Я. Некрасов, Сборн. Основные проблемы металлогенеза Тихоокеанского рудного пояса, «Наука», 1973.