

И. Я. НЕКРАСОВ, Г. А. КАШИРЦЕВА

**УСЛОВИЯ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА ОЛОВСОДЕРЖАЩЕГО АКСИНИТА**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 12 VII 1974)

Весьма распространенный в природе боросиликат аксинит образуется при замещении анортит-геденбергитовых диопсид-гранатовых, волластонитовых и эпидотовых скарнов, а также глинисто-карбонатных пород. Его состав и парагенезисы изучены хорошо (1-3). Однозначно доказан изоморфизм между  $Fe^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  (1) с образованием изоморфного ряда ферроаксинит ( $Ca_2FeAl_2BSi_4O_{15}(OH)$ ) — севергенит ( $Ca_2MnAl_2BSi_4O_{15}(OH)$ ). В аксинитах определены небольшие количества Mg, K, Na, Sr, Cu, Be и Sn. Интересующее нас олово характерно практически для всех аксинитов из месторождений Северо-Востока и Дальнего Востока (табл. 1). Максимальное его содержание 0,56%. Образцы с повышенным содержанием олова (0,32—0,56%) изучались нами под электронным микроскопом рентгено-

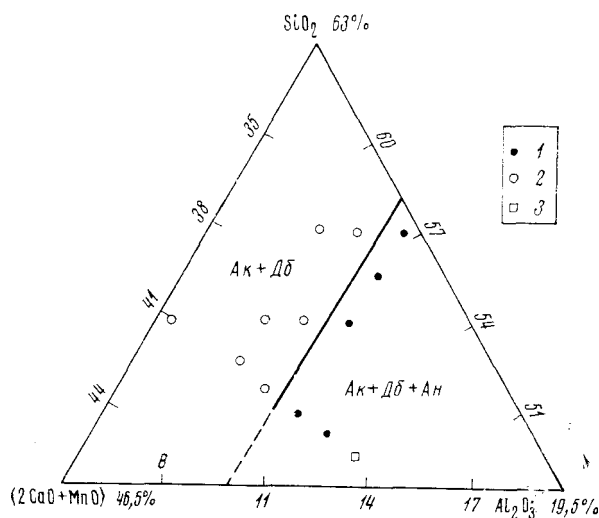


Рис. 1. Схема полей кристаллизации аксинита в частном сечении тетраэдра  $(2CaO+MnO) — Al_2O_3 — SiO_2 — B_2O_3 — H_2O$  при  $500^\circ$  и постоянной концентрации  $B_2O_3$  в растворе (1,45 мол/л). 1 — ассоциация аксинит+анортит+данбурит; 2 — аксинит+данбурит; 3 — фигуративная точка аксинита

метрически и на микроанализаторе JXA-5. Примесей  $SnO_2$  или других минералов олова в них не обнаружено, что позволяет предполагать изоморфное вхождение олова в решетку аксинита.

Для определения предела вхождения Sn в аксинит была выполнена настоящая работа. Синтез аксинита осуществлен в условиях, близких к природным ( $300—500^\circ C$  и  $P_{H_2O}=300—1000$  кг/см<sup>3</sup>) по методике (4). Синтезированные фазы идентифицировались рентгенометрически, под микро-

Таблица 1

Содержание олова в аксинитах из месторождений Сибири

Месторождение	Парагенезис	Число анал.	Содерж., %
Чибакгылахское	Геденбергит, андрадит, эпидот, касситерит	4	0,32—0,56
Чокурдахское	Хлорит, эпидот	3	0,08—0,23
Тирехтяхское	Диоксид, амфибол, данбурит, датолит	8	0,12—0,32
Курбанское	Хлорит, пирротин	1	0,26
Бургавийское	Хлорит, кварц	4	0,09—0,28
Деputатское	Хлорит, касситерит	5	0,11—0,19

Таблица 2

Условия синтеза аксинита

№ опыта	Загрузка компонентов, мг						В <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в раств., мг/мл	Продукты реакции *
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> × ×B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO× ×B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaX(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO		

 $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{\text{раств.}}=8$  мл,  $\tau=30$  суток

110	103	105	111	180	400	—	56,2	Ан, Бс
113	82	110	117	190	400	—	52,5	Ан, Бс
108	110	90	95	154	500	—	67,4	Ан, Бс
130	133	103	108	176	600	—	80,0	Ап, Бс, Дб
131	103	105	111	180	600	—	80,0	Ан, Бс, Дб
132	92	108	114	186	600	—	77,5	Ан, Бс, Дб
133	82	110	117	190	600	—	77,5	Ан, Бс, Дб
126	133	103	108	176	700	—	87,5	Ап, Бс, Дб
127	103	105	111	180	700	—	87,5	Ан, Дб, Ак
128	92	108	114	186	700	—	87,5	Ан, Дб, Ак
129	82	110	117	190	700	—	80,0	Ан, Дб, Ак
15	110	90	95	154	800	—	102,5	Ан, Дб, Ак
176	102	93	98	158	800	—	102,5	Ан, Дб, Ак
177	83	97	103	167	800	—	102,5	Дб, Ак
178	73	100	105	171	800	—	102,5	Дб, Ак
96	110	90	95	154	1000	—	121,3	Ан, Дб, Ак
179	180	84	110	180	800	—	102,5	Дб, Ак
180	76	92	93	189	800	—	102,5	Дб, Ак
183	76	97	103	167	800	21,7	91,6	Ап, Дб, Ак, Кс
185	95	91	95	174	800	21,7	101,0	Ан, Дб, Ак, Кс
186	95	88	91	181	800	21,7	100,2	Ан, Дб, Ак, Кс
184	95	83	87	185	800	21,7	99,2	Ап, Дб, Ак, Кс
188	74	101	108	174	800	21,7	97,6	Дб, Ак, Кс

 $T=300^{\circ}\text{C}$ ,  $v_{\text{раств.}}=12,4$  мл,  $\tau=90$  суток

191	85	99	105	170	500	—	40,6	Ан, Дб, Гп
194	74	101	108	174	500	—	40,6	Ан, Дб, Гп, Дт
199	85	99	105	170	400	—	32,6	Ан, Дб, Гп, Дт
200	74	101	108	174	400	—	31,7	Ап, Дб, Гп, Дт
207	85	99	105	170	300	—	24,4	Ан, Гп, Дт
208	74	101	108	174	300	—	25,2	Ан, Гп, Дт
225	74	101	108	174	150	21,7	12,0	Ак, Кс, Вр
228	74	101	108	174	—	21,7	6,4	Ан, Вр, Кс
62**	37	15	30	84	56	17,3	9,8	Ап, Ак, Мт
63**	93	38	100	21	77	44,0	12,9	Ан, Ак, Мт

\* Ан — анортит, Ак — аксинит, Бс — бустамит, Вр — вайрацит, Гп — гипсит, Дб — данбурит, Дт — датолит, Кс — касситерит, Мт — магнетит.

\*\* В графе SnO записана нагрузка FeO.

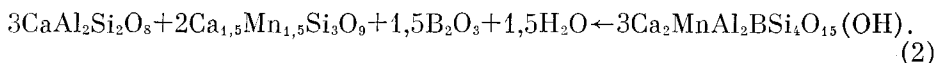
скопом и выборочно на микроанализаторе JXA-5, а в растворах определялась концентрация  $B_2O_3$ . Анализ  $CaO$  и  $Al_2O_3$  не проводили из-за их низкой растворимости в  $H_2O$  ( $Al_2O_3 \leq 0,07$  мг/мл,  $CaO \leq 0,3$  мг/мл). Масса растворителя ( $H_2O$ ) и ее отношение к сумме масс других компонентов системы сохранялись для отдельных сечений тетраэдра, в вершинах которого располагаются  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  ( $2CaO + MnO$ ).

Оптимальные условия синтеза аксинита приведены в табл. 2, а поля его кристаллизации совместно с другими соединениями показаны на рис. 1 и 2. Из них следует, что разнообразие парагенезисов аксинита зависит от соотношения компонентов в системе (рис. 1). Среди них особое значение имеют хорошо растворимые, т. е. вполне подвижные компоненты, особенно бор (рис. 2).

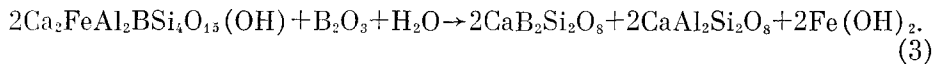
Поскольку для синтеза аксинита использовались различные соединения Fe и Mn, оказалось возможным оценить  $f_{O_2}$  по буферной методике (5). Величина  $f_{O_2}$  при которой устойчив Fe-аксинит, составила при  $300^\circ 10^{-32}$  атм, т. е. для его образования благоприятна восстановительная среда. Эти данные важны при выборе условий синтеза аксинитов, содержащих олово.

Нам удалось определить верхний предел температуры образования аксинита ( $525 \pm 10^\circ C$ ). Нижний предел устойчивости аксинита составляет менее  $200^\circ$  (2, 3). Наиболее сильное влияние на стабильность аксинита оказывает концентрация  $B_2O_3$  в равновесном растворе. В зависимости от температуры она изменяется от 0,2 до 1,2 мол/л (см. рис. 2). При более низкой концентрации  $B_2O_3$  аксинит не стабилен,

так как равновесие реакции (1) и (2) смещается влево, и устойчивыми являются анортит и геденбергит или анортит и бустамит соответственно,



Увеличение концентрации  $B_2O_3$  в растворах (1,5 мол/л) ведет к замещению аксинита данбуритом + анортитом в соответствии с реакцией (3):



Определив оптимальные условия синтеза аксинита, мы добавили в исходную шихту олово в виде  $SnO$  в количестве 1; 2 и 3% мол. (при  $300$  и  $500^\circ$ ). При добавлении 3% мол.  $SnO$  в ассоциации с аксинитом отлагается и  $SnO_2$ , т. е. аксинит в данном случае предельно насыщается оловом. Синтетические Sn-аксиниты образуют клиновидные кристаллы розоватого цвета с показателями преломления  $N_g = 1,690 \pm 0,004$ ,  $N_p = 1,682 \pm 0,003$ .

На микроанализаторе JXA-5 определено, что при  $500^\circ$  в аксинит может входить до 0,74% Sn, а при  $300^\circ$  лишь до 0,55%. Методом  $\gamma$ -спектроскопии (по  $^{119}Sn$ ) установлено, что олово в аксините находится в виде  $Sn^{2+}$ . В этом случае мы можем предполагать, что часть кремния замещается оловом с образованием в боросиликате связи типа  $-B-O-Si(Sn)-O-Si-$ . Анало-

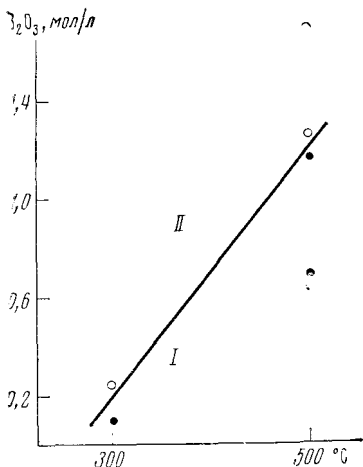


Рис. 2. Зависимость полей кристаллизации аксинита от температуры и концентрации  $B_2O_3$  в растворе. I — поле устойчивости бустамит + анортит, II — поле устойчивости аксинит + данбурит

гичные замещения кремния оловом характерны для некоторых силикатов (6).

Таким образом, нами осуществлен гидротермальный синтез аксиита в системе  $\text{CaO}-\text{MnO}(\text{FeO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  при 300 и 500°С и определены пределы вхождения в него олова.

Институт экспериментальной минералогии  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступила  
4 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. П. Барсанов, Тр. Мин. музея АН СССР, в. 3 (1954). <sup>2</sup> M. Watanabe, K. Yagi, Sci. Rep. Taihoku Univ., 3 Ser., v. 4, № 3 (1953). <sup>3</sup> Л. Д. Куршакова, В кн.: Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии, «Наука», 1967. <sup>4</sup> И. Я. Некрасов и др., Изучение высокотемпературных боратов, «Наука», 1971. <sup>5</sup> Г. П. Эйгстер, В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд, т. 2, Изд. АН СССР, 1961. <sup>6</sup> А. Д. Цыганков, А. И. Овчинников и др., Неорганические материалы, т. 9, № 7 (1973).