Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1985, т.104

УДК 549.514.71:553.45

ПРИРОДА ИЗМЕНЧИВОСТИ СВОЙСТВ РОССЫПНОГО КАССИТЕРИТА

И.А.КАРЯКИН

Процессы выветривания и эрозии уничтожают коренное оловорудное месторождение, но россыпь собирает и концентрирует его полезный компонент - касситерит. Как показывают исследования автора на материале в основном якутских месторождений, в аллювиальных россыпях не происходит полной консервации касситерита, а по мере удаления от коренного источника наблюдается направленное изменение его химического состава и ряда физических свойств [II]. Общая закономерность изменения свойств россыпного касситерита от коренного источника к низам аллювиальной россыпи заключается в постепенном уменьшении содержаний примесей (для многих из них - на порядок и более, вплоть до полного исчезновения), в ослаблении пиков на ИК-спектрах поглощения, в снижении магнитной восприимчивости, в осветлении окраски, в повышении механической прочности и твердости (рис.I).

Оловянный камень является классическим примером минерала с ярко выраженным типоморфизмом формы, состава и свойств, отражающих условия его образования. Для коренного касситерита большинство свойств тесно взаимосвязано и их изменение обусловлено в значительной мере вариацией форм и анатомии его индивидов, присутствием разных количеств примесей в виде микровключений танталониобатов, вольфрамита, магнетита, гематита, гетита, циркона, рутила, герцинита, сульфидов и других минералов [3, 5, 7, IO]. Как показывают современные исследования отдельных монокристаллов оловянного камня [8, IO], красящие примеси (W, Nb, Ta, Fe^{2+}) концентрируются в основном в пирамидах нарастания <OOI> и <III>, в то время как слабоокрашенные пирамиды нарастания острейших дипирамид $<hhl>$ и призм содержат преимущественно In, Sc, Fe^{3+}. Таким образом, разные грани захватывают при росте и различные примеси, образуя неоднородные по химическому составу пирамиды нарастания. Вероятно, именно этим объясняется связь смены габитусов по падению рудных тел [8] и изменения соотношений элементов-примесей в касситерите. Разница в других свойствах (магнитных, механических и т.д.) является, в конечном итоге, следствием анизотропии зонально-секториальных индивидов, сложенных физически и химически различными пирамидами нарастания граней. В таком случае логично объясняется изменение типоморфных признаков касситерита в направлении от высокотемпературных к низкотемпературным формациям, проявляющееся в смене габитусов и удлинении облика кристаллов за счет развития призм и острых дипирамид, снижении интенсивности окраски, повышении прочностных свойств, изменении состава, концентраций и соотношений элементов-примесей.

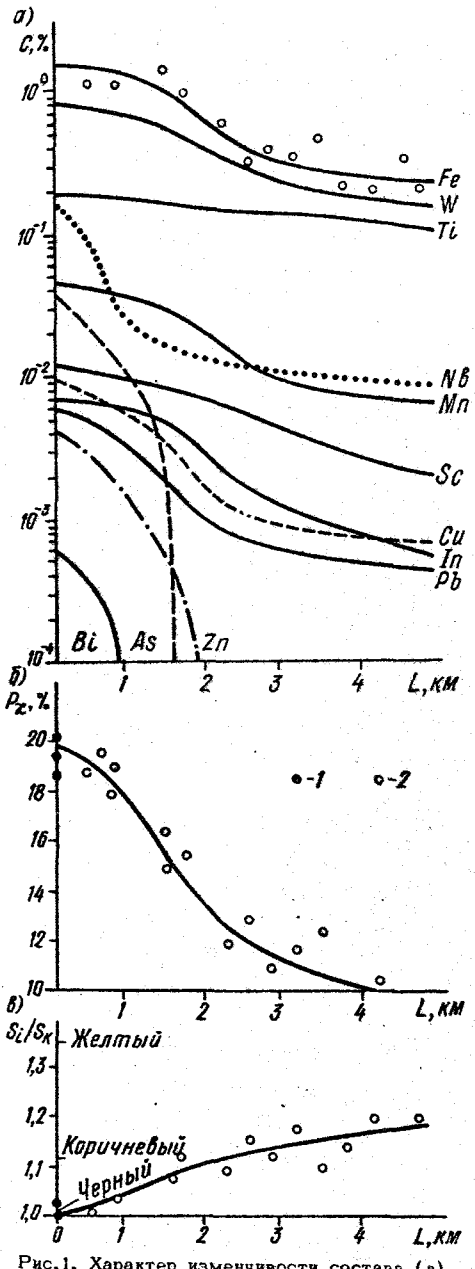


Рис.1. Характер изменчивости состава (а) и свойств касситерита (б, в) в россыпи руч. Суор (Якутия) с коренным источником касситерит-кварцевой формации

C – концентрация элементов-примесей; $P_{\varkappa}$ – доля „магнитного" касситерита ($\varkappa = 1{,}01 \cdot 10^{-3}$ SI) в мономинеральной пробе; Si/S_K – относительное осветление окраски, определяемое через отношение площадей спектров отражения проб россыпного S_i и эталонного коренного S_K касситерита; L – расстояние от коренного источника

1 и 2 – пробы соответственно коренные и россыпные

Поскольку многие физические свойства касситерита зависят от концентраций минеральных микровключений, становится понятной выявленная направленность изменчивости свойств россыпного касситерита: снижению содержаний элементов-примесей соответствует осветление окраски, уменьшение магнитной восприимчивости, возрастание прочности и твердости. Таким образом, особенности россыпного касситерита определяются через его конституцию, с одной стороны, геологическими и физико-химическими условиями образования коренного источника, с другой, – направленным изменением первичных свойств в условиях россыпеобразования.

Рассмотрим наиболее вероятные причины изменения свойств касситерита при переходе в россыпь. Одну из главных ролей в россыпеобразовании играет отбор минералов по степени их механической устойчивости. С ним связано накопление в россыпях алмаза, корунда, рутила, циркона, касситерита, ильменита и других механически устойчивых минералов.

Физико-механические свойства касситеритов даже в пределах одного коренного источника заметно отличаются [II] и зависят от ряда факторов, в первую очередь, от трещиноватости, проявлений спайности, отдельности, степени загрязнения примесями. Гистограммы распределения значений механической прочности касситеритов (рис.2) по-

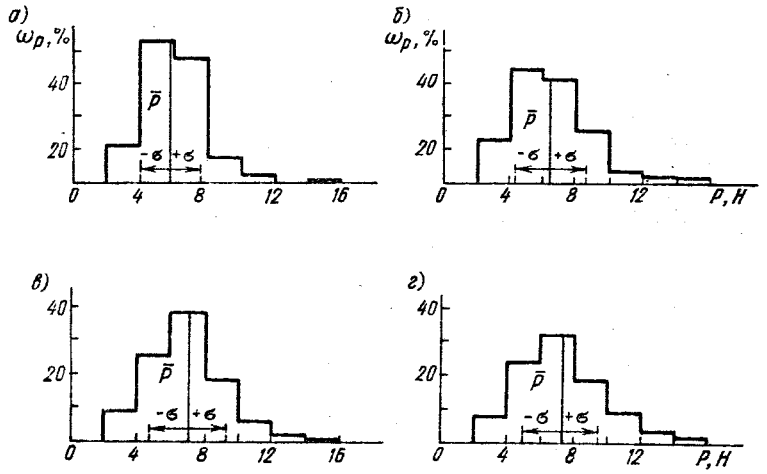


Рис.2. Распределение значений прочности P касситерита в коренных месторождениях касситерит-кварцевой (а), касситерит-силикатно-сульфидной формации (в) и связанных с ними россыпях (соответственно б и г)

казывают большой диапазон изменения значений для отдельных индивидов, при этом максимальные значения (P = 12 Н) превышают минимальные (P = = 2÷4 Н) в 3-6 раз. Поэтому в россыпях следует ожидать преимущественного измельчения наименее прочных индивидов и накопления за счет этого касситерита с наиболее высокой прочностью. Действительно, доля максимально прочных касситеритов в коренных месторождениях незначительна (3-5 %), а в россыпях она заметно повышается (10-15 %). Смещаются в россыпях в сторону увеличения также средние и модальные значения прочности. Сохраняющийся и накапливающийся в условиях россыпеобразования механически наиболее прочный касситерит способен и к наибольшей миграции. Таким образом, кривые изменения механической прочности касситерита россыпей (рис.3) отражают явление прочностного отбора в пределах одного минерального вида.

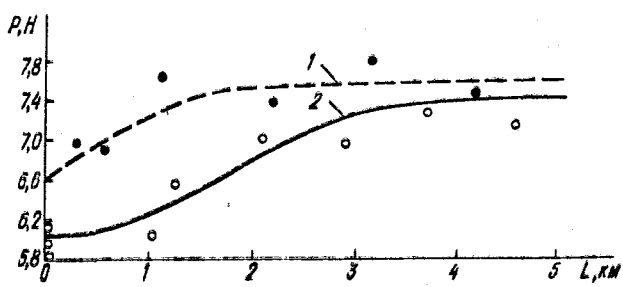


Рис.3. Изменение прочности касситерита по мере удаления россыпи от коренного источника
1 - россыпь с касситерит-кварцевым коренным источником, ранговый коэффициент корреляции Спирмена ρ = 0,81;
2 - россыпь с касситерит-силикатно-сульфидным коренным источником, ρ = 0,89

Раскалывание минеральных индивидов, как известно, происходит

прежде всего по направлениям наименьшей прочности, в том числе по поверхностям отдельности, часто содержащим минеральные микровключения, по „залеченным" трещинкам или другим местам наибольшего скопления микровключений, приуроченных к ослабленным зонам. В мономинеральных сростках касситерита существенная часть микровключений приурочена к межзерновым границам. При дезинтеграции сростков и разрушении индивидов в процессе россыпеобразования примеси оказываются на поверхности зерен или осколков и затем удаляются при истирании. Указанные особенности разрушения индивидов объясняют, с одной стороны, наименьшую механическую прочность касситерита, богатого микровключениями, с другой,- накопление в россыпях касситерита, очищенного от примесей. Следовательно, прочностной отбор обуславливает концентрацию в россыпях наиболее прочного и чистого касситерита, но последний, как было показано выше, обычно является и наиболее светлоокрашенным, - поэтому валовое осветление окраски россыпного касситерита в существенной мере определяется прочностным отбором.

С другой стороны, еще в 1941 г. Г.Л.Вазбуцкий в результате скрупулезного наблюдения окрасок касситерита пришел к выводу о существовании вторичного осветления первоначально темноокрашенного касситерита при выносе красящих примесей под воздействием более поздних гидротермальных, а также гипергенных растворов [2]. Однако этот вывод долго оспаривался И.Ф.Григорьевым и Е.И.Доломановой [5]. Проведенное автором микроскопическое изучение россыпного касситерита в прозрачных шлифах, приготовленных из окатанных зерен, выявило частую встречаемость индивидов с признаками вторичного обесцвечивания непосредственно в россыпях. Обесцвечивание происходит не только вдоль трещин и двойниковых швов, которые могут присутствовать и в коренном касситерите, но и вдоль границ зерна. Каемка обесцвечивания повторяет форму окатанного индивида и стирает его зонально-секториальную окраску, зачастую настолько, что остаются лишь реликты первичной окраски (рис.4).

Можно предполагать следующие причины вторичного обесцвечивания россыпного касситерита: I) растворение некоторой части двуокиси олова с последующим переотложением на зернах обломочного касситерита; 2) перекристаллизация индивидов касситерита в россыпях; 3) вынос примесей из россыпного касситерита. Все указанные варианты связаны с растворимостью касситерита и заключенных в нем примесей в природных водах в условиях россыпеобразования.

Касситерит является весьма устойчивым минералом по отношению к воздействию растворителей при невысоких значениях температуры и давления. По данным В.Л.Барсукова [I], растворимость касситерита в воде и слабых водных растворах при температуре 25 °С и нормальном давлении мало зависит от pH среды и составляет в среднем $4 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Столь высокая химическая стойкость касситерита является важным фактором накопления его в коре выветривания и россыпях. Рассматривая химическую инертность оловянного камня в зоне окисления коренных месторождений, С.С.Смирнов не исключал возможность растворения некоторой его доли в россыпях за счет абразивного

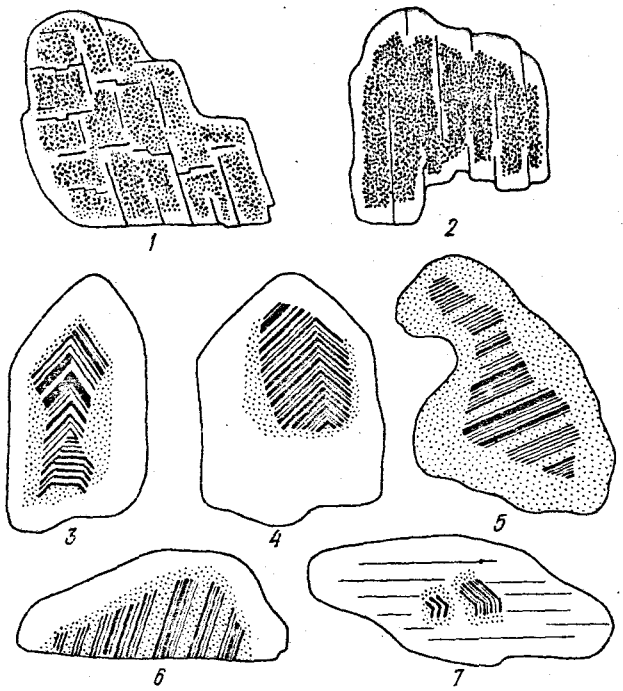


Рис.4. Вторичное обесцвечивание окатанных зерен россыпного касситерита (зарисовка с прозрачных шлифов, увел. 30-60, без анализатора)
1, 2 - обесцвечивание зерен вдоль трещин и границ; 3-5 - каемки обесцвечивания, стирающие зонально-секториальную окраску; 6 - то же во вторично-расколотом зерне; 7 - реликты первичной окраски в обесцвеченном зерне

переизмельчения части россыпного касситерита. Эксперименты последних лет подтвердили, что при сверхтонком измельчении, когда размер частиц уменьшается до нескольких микрон, растворимость касситерита резко возрастает [I2].

Опыты С.Дусэ [I3] по растворению россыпеобразующих минералов в лабораторных условиях, имитирующих перенос и абразивное разрушение в водно-аллювиальной среде, подтвердили высокую химическую стойкость касситерита, но в то же время показали, что незначительная часть олова (до 0,I %) все же переходит в раствор. Наиболее активными растворителями оказались торфянистые воды, в которых присутствуют органические кислоты, а также кислые сульфатные растворы (см. таблицу).

Перенос растворенного олова в природных водах, по мнению большинства исследователей [I, I3], происходит в форме сложных комплексных соединений со смешанными аддендами типа $[Sn(OH,F)_6]^{2-}$ и осуществляется на расстояние до I км. По экспериментальным данным [I3], растворенное олово может сорбироваться органическими веществами (гумусами) и вновь осаждаться на зерна россыпного касситерита в виде тонких пленок гидратов окиси олова (варламовита?). Последние в результате дегидратации и раскристаллизации при диагенезе осадка могут превратиться в касситерит. Таким образом, экспериментально доказана принципиальная возможность переотложения олова в россыпях. Однако признаков новообразований на зернах обломочного касситерита автор не наблюдал. Обесцвеченные зоны по краям окатанных индивидов россыпного касситерита по всем признакам (оптическим,

Растворение россыпеобразующих минералов в воде и слабых растворах в условиях абразивного разрушения [13]

Раствор		pH	Содержание компонентов в растворе, %		
Состав	Концентрация, %		Касситерит по Sn	Вольфрамит по W	Циркон по Zr
Неминерализованная вода	–	5,5	0,03	0,6	0,01
$KHSO_4$	1	1,5	0,05	1,0	0,12
K_2CO_3	1	10,5	0,01	1,0	0,07
K_3PO_4	1	4,0	0,0008	0,6	0,01
$NaCl$	3	–	–	–	–
$MgCl_2$	0,3	6,5	0,0015	0,45	0,01
Органические кислоты	2	6,8	0,07	2,2	0,18

структурным – например, по сохранению границ двойников) составляют единое целое с „ядром", в то время как новообразования должны иметь криптокристаллическую или мелкокристаллическую структуру, иные оптические свойства и прочие признаки отличия.

Возможности перекристаллизации касситерита в россыпях крайне ограничены. Причиной перекристаллизации химически устойчивых россыпных минералов должны быть деформации, испытываемые индивидами в условиях россыпеобразования, т.е. перекристаллизация возможна путем рекристаллизации. Действительно, в россыпях известны явления рекристаллизации золота [4], в результате которой снимались пластические деформации золотин. Касситерит же является минералом весьма хрупким, поэтому механическое деформирующее воздействие на его индивиды приводит прежде всего к хрупким деформациям.

Рассмотрим теперь возможность обесцвечивания касситерита по границам зерен, вдоль трещин, двойниковых швов в результате избирательной растворимости в природных водах в условиях россыпеобразования окрашивающих касситерит микровключений минералов-примесей. Эти микровключения располагаются в кристаллах касситерита по зонам роста в пирамидах нарастания определенных граней, по двойниковым границам, а также залечивают многочисленные трещинки.

Об относительных скоростях разложения минералов в природных водах в первом приближении можно судить на основании сопоставления их растворимостей в кислотах. Устойчивость минералов, встречающихся в касситерите в виде примесей, к воздействию растворителей различная, но всегда значительно меньшая, чем у двуокиси олова. Так, по данным Я.Долежала, П.Повондры и др. [6], при кипячении в серной и соляной кислотах рутила, циркона и колумбита-танталита время полного разложения составляет 8-16 ч; халькопирита, арсенопирита, вольфрамита около 2 ч; магнетита, гематита, лимонита 0,5-1,5 ч. Опыты С.Дусэ также показали преимущественное перед касситеритом растворение вольфрамита и циркона в условиях, близких к россыпеобразующим (см. таблицу). Следовательно, если растворитель получит

возможность проникнуть к микровключению минерала, то должно происходить избирательное растворение и затем вынос примеси, и, вследствие этого, очищение касситерита. В условиях россыпеобразования в моменты повышенного давления и абразивного воздействия на индивид касситерита проникновение растворителя к примеси и удаление последней возможно по микротрещинкам и порам. Возможен и диффузионный механизм выноса примеси.

В.В.Ивановым [9] производилось фазовое растворение касситерита в концентрированной соляной кислоте в течение часа при температуре кипения. В результате в раствор было переведено 0,4 % олова, 20 % железа и 8 % индия, т.е. результаты этого опыта подтверждают предположение о преимущественном выносе примесей при воздействии растворителя на касситерит.

Избирательному растворению примесей должна благоприятствовать длительность соприкосновения индивидов касситерита с растворяющей средой, ее проточный характер, при котором должен происходить быстрый вынос продуктов растворения, достаточно высокие давления на индивиды касситерита, возникающие при перемещении донных наносов и облегчающие растворение микропримесей. Процесс вторичного обесцвечивания оловянного камня в россыпях проявляется, по-видимому, достаточно широко, так как часто встречаются зерна, в которых наблюдаются лишь реликты первичной окраски. Вынос примесей играет определенную роль и в изменении других свойств россыпного касситерита.

Изложенный материал позволяет сделать вывод о том, что главная роль в изменении свойств россыпного касситерита принадлежит прочностному отбору, второстепенная - избирательному растворению и выносу примесей. Перекристаллизация касситерита и новообразования двуокиси олова в россыпях, по-видимому, не характерны.

Поскольку в процессе россыпеобразования происходит вынос примесей из касситерита и изменение многих его физических свойств, при оценке генетического типа коренного источника и уровня эрозионного среза по россыпному касситериту эффективный результат могут давать только методы, основанные на изучении стабильных типоморфных признаков, прежде всего кристалломорфологический метод [8]. Методы, связанные с изучением концентраций типоморфных элементов-примесей, мало пригодны для этих целей, так как основаны на искаженной первичной информации. В то же время по степени изменения концентраций примесей возможна оценка удаления россыпного касситерита от коренного источника [11].

В заключение интересно отметить, что чистый от примесей крупный кристалл касситерита был найден именно в россыпи - в песках р.Типуани на территории Боливии.

Изменение свойств и накопление в россыпях индивидов минералов с особыми свойствами характерны не только для касситерита. Известно, например, что в россыпном золоте, по сравнению с коренным, пробность увеличивается; в россыпях находят лучшие - наиболее чистые и бездефектные пьезооптические кристаллы горного хрусталя, поэтому отмеченные законо-

мерности - прочностной отбор и очищение от примесей - должны быть общими для минералов, накапливающихся в россыпях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсуков В.Л. Основные черты геохимии олова. М., Наука, 1974. 150 с.

2. Вазбуцкий Г.Л. Природное изменение окраски и некоторых других свойств касситерита. - Зап. ВМО, 1941, ч. 70, вып. 2, с. 185-224.

3. Воронина Л.Б., Гайдукова В.С., Дубинчук В.Т. О микровключениях алюминийсодержащих минералов в касситерите. - ДАН СССР, 1978, т. 240, № 6, с. 1434-1437.

4. Григорьев Д.П. Онтогения минералов. Львов, Изд-во ЛГУ, 1961, 284 с.

5. Григорьев И.Ф., Доломанова Е.И. Новые данные по кристаллохимии и типоморфным особенностям касситерита разного генезиса. - Тр. Минерал. музея АН СССР, 1951, вып. 3, с. 73-92.

6. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. М., Мир, 1968. 276 с.

7. Доломанова Е.И., Боярская Р.В., Ракчеев А.Д. и др. Касситерит и его типоморфные особенности. - В кн.: Типоморфизм минералов. М., Наука, 1969, с. 128-184.

8. Евзикова Н.З. Оценка гидротермальных рудопроявлений олова и золота кристалломорфологическим методом. - В кн.: Минералогические критерии оценки рудоносности. Л., Наука, 1981, с. 90-109.

9. Иванов В.В. Минералого-геохимические черты и индиеносность оловорудных месторождений Якутии. М., Наука, 1964. 252 с.

10. Иванов О.П., Воробьев Ю.К., Ефременко Л.Я. и др. Особенности изменения состава и свойств природного кристалла касситерита в процессе роста. - ДАН СССР, 1980, т. 251, № 3, с. 689-692.

11. Карякин И.А. Использование типоморфных признаков касситерита при изучении и оценке оловоносных россыпей и их коренных источников. - В кн.: Минералогические критерии оценки рудоносности. Л., Наука, 1981, с. 119-126.

12. Молчанов В.И., Кинэ О.Г., Юсупов Е.А. и др. О возможности растворения касситерита в природных условиях при механических воздействиях. - В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1971, с. 147-154.

13. Doucet S. Bull. Soc. Franç. de Minéralogie et de Cristallographie, 1966, v.89, p.120-127.