

Н. К. МАРШУКОВА, Г. А. СИДОРЕНКО, Н. И. ЧИСТЯКОВА

О ПРИРОДНОМ ГИДРОСТАНАТЕ

За последние годы благодаря использованию комплекса физических методов при изучении вещественного состава оловорудных месторождений было установлено довольно широкое распространение не встречавшихся ранее труднодиагностируемых минералов из группы гидростаннатов. Особенно велико их содержание в рудах месторождений Средней Азии (Мушистон и Сарыбулак). Один из гидростаннатов, впервые обнаруженный при изучении продуктов изменения станнитов месторождения Трудовое (Восточная Киргизия) по порошкограмме (набор межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей), был идентифицирован с синтетическим гидростаннатом $\text{Fe Sn}(\text{OH})_6$, о чем сообщалось ранее [1].

Синтетический $\text{Fe Sn}(\text{OH})_6$ в числе других гидростаннатов был синтезирован и изучен [2]. В работе было показано, что гексагидроксостаннаты Fe, Mn, Co, Mg и Ca являются изоструктурными (пр. гр. $O_h^4 P_6^3 M$) фазами с кубической элементарной ячейкой, параметр a которой равен 7,79; 7,88; 7,78; 7,77 и 8,13 Å соответственно. Эти данные позволили констатировать, что значение параметра a находится в прямой зависимости от величины ионного радиуса катиона гидростанната. Решена также кристаллическая структура синтетических гидростаннатов, которая является трехмерной вязью псевдооктаэдров $(\text{OH})_6$ вокруг ионов (Fe, Mg, Mn, Co, Ca), чередующихся в шахматном порядке.

В Американской рентгенометрической картотеке (XR DS) опубликованы данные по синтетическим фазам $\text{Zn Sn}(\text{OH})_6$ ($a=7,800$) и $\text{NiSn}(\text{OH})_6$ ($a=7,74$), которые изоструктурны с перечисленными выше гидростаннатами. Медь как единственный дополнительный к Sn катион снижает симметрию гидростанната и $\text{Cu Sn}(\text{OH})_6$ имеет уже тетрагональную элементарную ячейку ($a=7,576$; $c=8,099$). Синтез гидростаннатов больших катионов (K, Ba, Sr) обнаружил, что эти катионы ведут к существенным перестройкам кристаллической структуры, которая приобретает гексагональную симметрию.

Таким образом, кубическая фаза гидростаннатов характерна для катионов, соизмеримых по величине ионного радиуса с Sn^{4+} . Эта величина варьирует от 0,66 (Mg) до 0,99 (Ca) при $r_i \text{ Sn}^{4+}$, равном 0,71 Å (r_i даны по Ågens'y).

В природных условиях, кроме описанного в работе [1] железистого гидростанната $\text{Fe Sn}(\text{OH})_6$, развивающегося по станнину, были встречены марганцевый гидростаннат $\text{Mn Sn}(\text{OH})_6$ среди низкотемпературных образований пегматитовых жил [3], который вошел в минералогическую литературу под названием викманит и тетравикманит и магниевый гидростаннат $\text{Mg Sn}(\text{OH})_6$ шенфлисит [4], развивающийся по гулситу.

В рудах оловорудного месторождения Мушистон (Средняя Азия), являющегося представителем касситерит-сульфидной формации, среди продуктов изменения станнина был обнаружен еще один природный гидростаннат, результаты исследования которого изложены ниже. Рудные тела месторождения Мушистон образуют жильные зоны север-северо-восточного простирания, зоны прожилково-вкрапленного оруденения

штокверкового типа в участках пересечения рудоносных трещин различной ориентировки и комбинированные тела в местах пересечения жильными зонами благоприятных литологических горизонтов (зоны скарирования в известняках, доломитах и контактов литологически разнородных пород). Подавляющее большинство рудных тел месторождения Мушистон образовалось в результате выполнения трещин с частичным метасоматическим замещением вмещающих пород. Неоднородный литологический состав вмещающих пород (сланцы, известняки, доломиты) обусловил различную интенсивность развития в них рудовмещающих трещинных структур, а следовательно, и различный характер распределения оруденения и минеральный состав руд. Руды месторождения сложены двумя минеральными ассоциациями: касситерит-арсенопирит-кварцевой, сформированной ранней стадией минерализации, и станнин-халькопирит-сфалерит-галенит-кварц-кальцитовой. Эта ассоциация образована при структурном наложении более поздней карбонатно-сульфидной минерализации на касситерит-арсенопирит-кварцевую. Сульфидные соединения олова в карбонатно-сульфидном парагенезисе образовались в результате растворения раннего касситерита, реликты которого здесь присутствуют, с последующим переотложением олова в форме станнина, реже тиллита.

Станнин в рудах по сравнению с другими очень слабо измененными сульфидными минералами практически полностью изменен. Рентгеноструктурные исследования реликтовых зерен станнина показали, что он имеет четко выраженную тетрагональную симметрию с параметрами элементарной ячейки $a=5,46$ и $c=10,74$ и соответствует станнину месторождений касситерит-сульфидной формации. Продукты изменения станнина представлены тонкозернистым землистым агрегатом коричнево-зеленого цвета, в составе которого различаются зерна гидратов олова, малахит и азурит. Рентгеноструктурными исследованиями в составе вторичных минералов по станнину, кроме того, были определены розозит и каломин, а также выделены две минеральные фазы олова — гидростанната и варламовит.

Порошкограммы позволяют наблюдать гидростаннат как в хорошо раскристаллизованной форме, так и в высокодисперсном состоянии. Структурные параметры минерала, приведенные в табл. 1, позволили определить размер его кубической элементарной ячейки a равным $7,71 \pm \pm 0,01$ Å. Значение a меньше, чем для чисто железистого гидростанната, что свидетельствует о более сложном катионном составе минерала.

Таблица 1

Таблица значений межплоскостных расстояний медь, железо-цинкового гидростанната

hkl	d/n	I	hkl	d/n	I
111	4,42	3	331	1,756	1
200	3,840	10	420	1,722	6
	2,833	2	422	1,572	4
220	2,719	8	440	1,359	2
310	2,437	2	600	1,283	2
311	2,321	1	620	1,220	2
222	2,220	3	622	1,162	2
321	2,117	1	640		
400	1,924	3	642	1,031	2
	(1,898)	2	731		

$$a=7,71 \pm 0,02 \text{ Å}$$

Тонкая зернистость гидростанната и его теснейшая ассоциация с другими минералами — продуктами окисления станнина исключает отбор мономинерального материала для определения элементарного состава средствами химического анализа. Поэтому было проведено микрозондовое исследование гидростанната, которое позволило не только оценить содержание элементов в минерале, но и продемонстрировало характер перераспределения основных минералообразующих элементов в отдельных зернах, свидетельствующий об эволюции химического состава минерала в процессе его образования.

Химический состав гидростанната был изучен на рентгеновском микроанализаторе «Самебах». Для анализа использовались аналитические линии $CuK_{\alpha 1}$, $FeK_{\alpha 1}$, $SnL_{\alpha 1}$, $ZnK_{\alpha 1}$, $OK_{\alpha 1,2}$, $SK_{\alpha 1,2}$, $AgL_{\alpha 1}$.

Исследования проводились при ускоряющем напряжении 10—30 кВ и токе зонда 10 нА, для кислорода 100 нА. Эталонами служили металлическое серебро и цинк, а также минералы герценбергит, халькопирит и касситерит стехиометрических составов. Для уменьшения теплового воздействия на образец, измерение интенсивности аналитической линии кислорода проводилось при расфокусированном пучке до 10—15 мкм и постоянном перемещении образца. Форма спектральной линии $OK_{\alpha 1,2}$ в эталоне (касситерите) и изучаемом гидростаннате идентична. Наложенные линии $ZnL\beta_1$ второго порядка на линию $OK_{\alpha 1,2}$ учитывалось путем вычитания из интенсивности аналитической линии кислорода интенсивности, соответствующей линии цинка. Последняя определялась на образцах с известным содержанием цинка и по составу близких к исследуемым минералам цинка.

Расчет содержания элементов проводился по методу гипотетического состава с введением теоретических поправок на поглощение и атомный номер по [5] и с использованием массовых коэффициентов поглощения по [6], и по [7] для кислорода. В связи с тем, что в литературе отсутствуют сведения по массовому коэффициенту поглощения $K_{\alpha 1,2}$ линии кислорода в цинке, то бралась экстраполированная величина между коэффициентами поглощения кислорода в меди и галлии.

Для выявления зависимости в распределении концентраций основных компонентов измерение интенсивности проводилось одновременно для двух элементов, во многих точках изучаемого минерала.

На основании полученных данных были построены количественные корреляционные кривые.

В результате микрозондовых исследований в составе зерен минералов наряду с оловом выявлены повышенные содержания меди (табл. 2) железа и цинка, свидетельствующие о том, что в рудах оловорудного месторождения Мушистон обнаружен новый медь-железоцинковый гидростаннат. Зерна гидростанната, взятые из станниновых руд, претерпевших различную степень изменения (рис. 1а, б), отличаются по цвету, форме выделения и соотношению минералообразующих компонентов. По этим признакам их можно условно разделить на две разновидности. Зерна первой разновидности, пространственно находящиеся непосредственно в контакте с окисляющимся станнином, имеют стеклообразный облик, темно-зеленый цвет, очень хрупки, твердость 3,5, изотропные, $N = 1,45$. Их химический состав характеризуется постоянным содержанием олова и меди. Количество железа и цинка варьирует. В распределении этих элементов наблюдается обратная корреляция. Уменьшение содержания цинка влечет увеличение содержания железа и наоборот, при постоянном содержании олова и меди. Это свидетельствует об изоморфизме между двумя первыми компонентами (рис. 2, табл. 2).

Зерна второй разновидности пространственно разобщены со станнином, часто образуют агрегатные скопления петельчато-скорлуповатой микротекстуры (рис. 3а), полупрозрачны, имеют зеленовато-бурый цвет, очень хрупки, твердость 3,5—3, изотропны $N = 1,42$.

Таблица 2
Химический состав гидростаннатов, вес. %

Элемент	I разновидность		II разновидность		
	1	2	3	4	5
Sn	32,6	32,2	48,1	46,8	37,6
Cu	13,6	10,8	8,5	10,8	6,6
Ag	0,7	0,1	0,1	0,2	1,3
Fe	5,6	7,4	5,7	4,4	8,7
Zn	2,9	5,4	5,3	9,0	8,8
S	0,2	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,1
O ₂	45,3	44,7	30	30	36,3
Сумма	100,9	100,6	97,7	101,2	99,4

Примечание. 1—5—зерна.

1. $(\text{Sn}_{0,87}\text{Cu}_{0,68}\text{Fe}_{0,31}\text{Zn}_{0,14})_2(\text{OH})_6 \cdot 2,95\text{H}_2\text{O}$

2. $(\text{Sn}_{0,82}\text{Cu}_{0,52}\text{Fe}_{0,40}\text{Zn}_{0,26})_2(\text{OH})_6 \cdot 2,50\text{H}_2\text{O}$

3. $(\text{Sn}_{1,25}\text{Cu}_{0,41}\text{Fe}_{0,31}\text{Zn}_{0,25})_2,22(\text{OH})_5,79$

4. $(\text{Sn}_{1,16}\text{Cu}_{0,50}\text{Fe}_{0,23}\text{Zn}_{0,41})_2,30(\text{OH})_5,69$

5. $(\text{Sn}_{0,85}\text{Cu}_{0,28}\text{Fe}_{0,42}\text{Zn}_{0,36})_{1,91}(\text{OH})_6,09$

Химический состав зерен второй разновидности может сильно варьировать от образца к образцу. Причем наблюдаются отдельные участки достаточных размеров, с равномерным распределением всех компонентов. Анализируя характер зависимости в распределении элементов (рис. 2), можно выделить участки:

1) где Fe и Zn находятся в противофазе при постоянном и равномерном содержании Sn и Cu, что свидетельствует об изоморфизме между железом и цинком;

2) где одновременно увеличивается содержание суммы олова и меди и уменьшается содержание суммы железа и цинка при равномерном распределении элементов первой группы.

По этим данным можно предположить, что олово, медь, железо, цинк не занимают самостоятельных позиций в структуре минерала, а изоморфно замещают друг друга. Поэтому данные химического состава зерен второй разновидности рассчитывались на формулу гидростанната $(\text{Fe}, \text{Sn})_2 \cdot (\text{OH})_6$. Расчет проводился исходя из количества атомов каждого сорта в элементарной ячейке минерала. Сумма полученных при этом стехиометрических коэффициентов при катионах близка 2, а коэффициенты при атомах олова, меди, цинка, железа могут варьировать в широких пределах. Следовательно, формулу гидростанната можно записать в виде $(\text{Sn}_x \text{Cu}_y \text{Zn}_z \text{Fe}_z)_2 \cdot (\text{OH})_6$.

Зерна гидростанната первой разновидности термически менее устойчивы по сравнению со второй. При токах 50 нА и расфокусированном зонде минерал быстро выгорает, что может свидетельствовать о присутствии в минерале молекулярной воды. Формула гидростанната I в общем виде: $(\text{Sn}_x \text{Cu}_y \text{Fe}_z \text{Zn}_z)_2 (\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Вероятно, в зависимости от условий образования гидростанната и миграции цинка и железа эти элементы замещали друг друга. Особенно четко это видно на растровых изображениях зерен гидростанната второй разновидности в характеристическом рентгеновском излучении (рис. 3, б). На рис. 3, б показано зональное строение минерала: в составе центральной части зерен преобладает цинк, а в составе внешней каемки — железо. Серебро в процессе изменения станнина обособляется в форме самородного металла, часть меди входит в состав вновь образованного малахита.

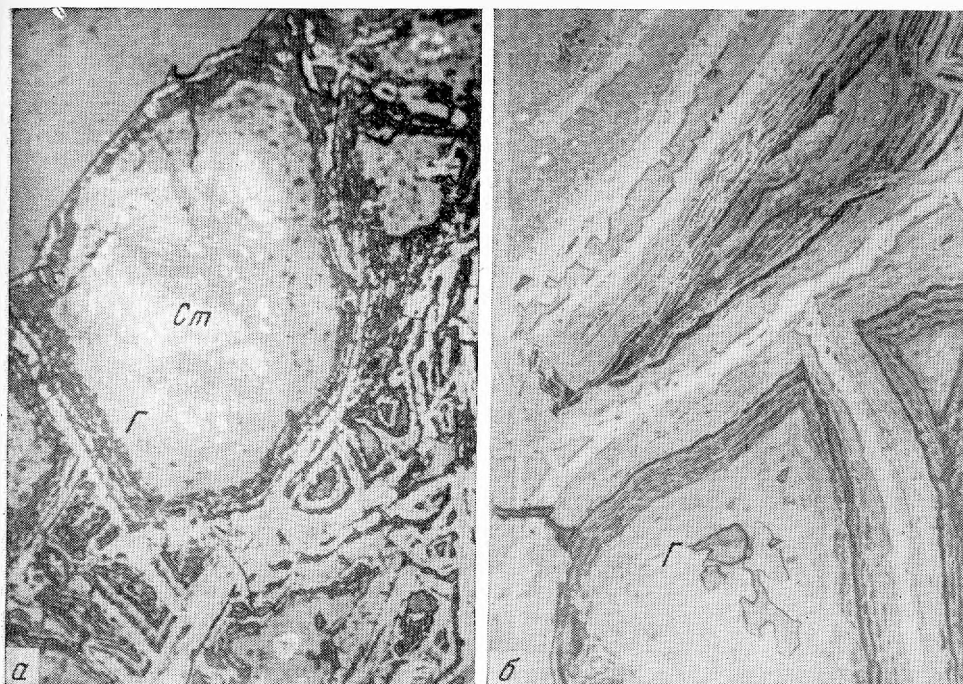


Рис. 1. Зерна гидростанната в отраженном свете, увел. 70

а — первая разновидность гидростанната (г) с реликтовыми выделениями станнина (ст); б — вторая разновидность гидростанната (г)

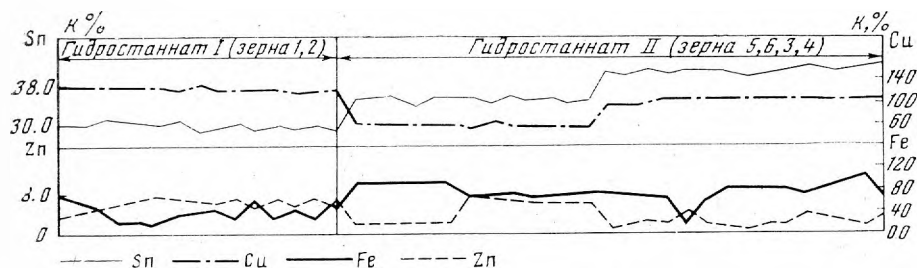


Рис. 2. Количественные корреляционные кривые распределения Pb, Cu, Fe в гидростаннате

Исследования минерального состава руд месторождения Мушистон с применением комплекса физических методов позволили: а) показать широкое развитие в рудах наряду с касситеритом и станнином труднодиагностируемых оптически и химическими методами гидратных минеральных форм олова, в том числе ранее не известного в природных условиях гидростанната меди, железа и цинка; б) определить параметры решетки, формы выделения, оптические константы и химический состав гидростанната; в) установить специфические условия образования выявленного гидростанната в обстановке руд месторождения касситерит-сульфидной формации, благодаря которой миграционная способность перешедших в раствор при изменении станнина катионов олова, меди и цинка понижена по сравнению с катионом железа. Об этом свидетель-

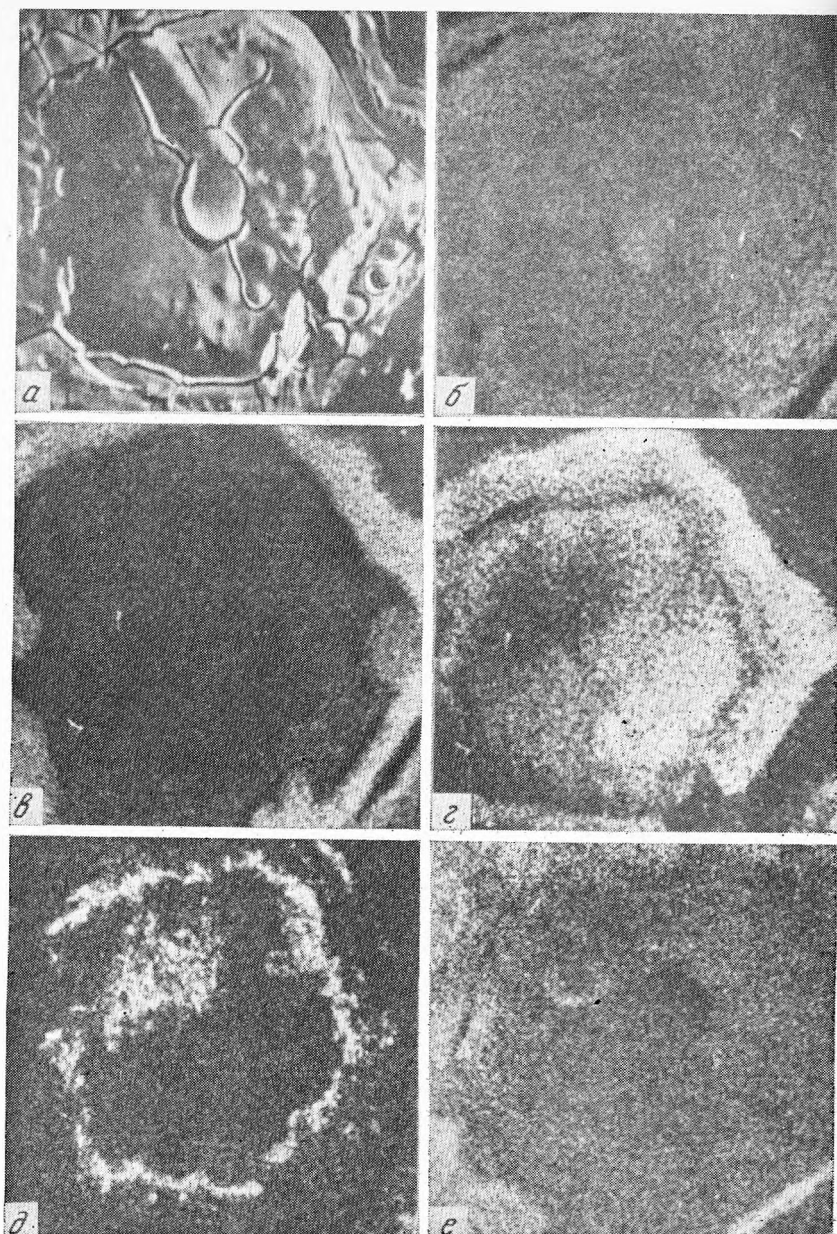


Рис. 3. Зерно второй разновидности гидростанната. Увел. 460

a — во вторичных электронах; *б* — в характеристическом рентгеновском излучении Pb, Fe, Zn, Ag и Cu (*a, в, г, д, e*)

ствует состав новообразованных гидростанната и сопутствующих минералов меди и цинка — малахита, азурита, каламина и розозита.

Выявление с помощью комплекса физических методов ранее неизвестных гидратных форм олова, определение их состава, количества и выяснение роли в общем балансе олова имеет большое практическое значение при оценке качества оловянных руд месторождений различной формационной принадлежности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Маршукова Н. К., Павловский А. Б., Сидоренко Г. А.* Станнин и продукты его изменения в зоне окисления оловорудных месторождений Восточной Киргизии.— *Геохимия*, 1969, № 9.
2. *Strunz H., Contag B.* Hexahydroxostannate Fe, Mn, Co, Mg, Ca, SnOH₆ und seine Kristallstruktur.— *Acta crystallogr.*, 1960, 13, 8.
3. *Минералы*, т. 2, вып. 3. «Наука», 1967.
4. *Faust I. T. et al.*— *Z. Kristallogr.*, 1971, 134, Н. 1—2.
5. *Рыдник В. И., Боровский И. Б.* К методике количественного рентгеноспектрального анализа.— *Заводская лаборатория*, 33, № 8.
6. *Heinrich K. T. J.* The electron microprobe, 1966, N 4.
7. *Weisweiler W.* Die Massenabsorptionkoeffiziente der K-Strahlungen leichter Elemente.— *Mikrochim. acta (Wien)*, 1970/4.