

УДК 550.7

ХИМИЧЕСКОЕ ВЫВЕТРИВАНИЕ КАССИТЕРИТА КАК ОСНОВА ФОРМИРОВАНИЯ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ОРЕОЛОВ РАССЕЙНИЯ ОЛОВА В РАСТЕНИЯХ

П.В. Ивашов

Институт водных и экологических проблем ДВО РАН,
ул. Дикопольцева 56, г. Хабаровск, 680000,
e-mail: iver@iver.as.khb.ru

Для доказательства природного выветривания (растворения) касситерита (минерала олова) в зоне гипергенеза и как следствие формирования биогеохимических ореолов рассеяния олова в растениях на оловорудных месторождениях проведено экспериментальное моделирование химического выветривания этого минерала в лабораторных условиях. Реагентами-растворителями были чистая дистиллированная вода, низкомолекулярные органические кислоты (щавелевая и лимонная) и серная кислота с заданными концентрациями, приближенными к природным условиям. Оказалось, что все четыре реагента успешно растворяют касситерит, исходное вещество которого было в виде фракций размером меньше 0,25 мм. По степени усиления растворяющего действия реагенты составляют ряд: вода – щавелевая кислота – лимонная кислота – серная кислота.

Ключевые слова: касситерит, растворение, вода, органические и неорганические кислоты, биогеохимические ореолы рассеяния олова в растениях.

Касситерит – SnO_2 – является основным минералом оловянных руд, в том числе и россыпей [12, 18]. Известно, что этот минерал с его изометрической каркасной структурой кристаллической решетки, геохимическим составом, плотнейшей упаковкой атомов в кристалле, высокой твердостью (6–7 по шкале Мооса), значительной удельной массоплотностью порядка 6,8–7,1 и другими физико-химическими и кристаллохимическими параметрами является одним из самых устойчивых к химическому выветриванию (растворению) минералов в зоне гипергенеза [4, 8, 19]. О высокой устойчивости касситерита к процессам химического выветривания в свое время академик А.Е. Ферсман (1959) писал: «Многочисленные споры в литературе о возможности химической миграции SnO_2 в гипергенной обстановке кончились полным отказом от этих предположений... Мы склонны думать, что в гипергенных процессах эти явления не имеют места» [20, с. 242]. Аналогичной точки зрения придерживался и академик С.С. Смирнов (1947): «В зоне гипергенеза касситерит практически не растворим даже в геологическом смысле и во всех соответствующих случаях мы должны рассматривать природную двуокись олова как весьма инертное соединение. Вывод этот, находящийся чрезвычайно сильное подтверждение в факте специфической концентрации касситерита в россыпях, вряд ли нуждается в дальнейших комментариях» [14, с. 289]. Такое

заклучение о растворимости касситерита выдающихся ученых – академиков А.Е. Ферсмана и С.С. Смирнова сыграло решающую роль в этой проблеме и в последующем большинство исследователей стали считать, что в условиях зоны гипергенеза касситерит химически не растворяется не только под действием воды, но и под влиянием других природных слабых электролитов, в том числе и почвенного раствора. Поэтому последующие эксперименты по растворению касситерита проводились в условиях, отличающихся от стандартных, т.е. существующих в зоне гипергенеза, например, при кипячении [9], при использовании концентрированных растворов серной кислоты [10, 11, 16], при высокой температуре [17].

Наиболее корректные, приближающиеся к природным условиям эксперименты провел академик В.Л. Барсуков (1974), показавший, что растворимость касситерита в воде, в слабокислых (HNO_3) и в слабощелочных (NaOH) растворах при температуре 25 °С в интервале рН от 2 до 11 почти не зависит от рН и только в щелочной среде с рН выше 11 растворимость возрастает.

В ряде ранее проведенных вышеотмеченных экспериментов из-за кратковременности реакции взаимодействия в системе раствор-касситерит, по-видимому, не достигается равновесия, поэтому не представлялось возможным оценить количество олова, перешедшего в раствор.

Между тем, представления о слабой раство-

римости касситерита в зоне гипергенеза вступали в противоречие с наличием четких биогеохимических ореолов рассеяния олова в растениях, установленных нами на мономинеральной касситеритовой рудной минерализации в условиях юга Дальнего Востока России [6]. И это было косвенным доказательством растворения касситерита и продуцирования в этом процессе ионов олова, доступных для растений. Однако необходимо было прямое доказательство того, что касситерит в зоне гипергенеза растворяется и, как следствие, касситеритовая форма нахождения металла олова фиксируется биогеохимическими ореолами рассеяния.

Кроме того, в вышеотмеченных экспериментах отсутствовали сведения по растворению касситерита в органических реагентах, в частности в низкомолекулярных кислотах, обычных для почвенных растворов. Поэтому мы сочли необходимым провести экспериментальное моделирование растворения касситерита в лабораторных условиях.

В модельных опытах в качестве растворителей послужили чистая дистиллированная вода (H_2O), разбавленные растворы серной (H_2SO_4), щавелевой ($H_2C_2O_4$), лимонной ($H_8C_6O_7$) кислот. Такие реагенты для проведения экспериментов были выбраны с тем условием, чтобы установить особенности растворения касситерита в кислой среде, господствующей в почвах гумидной зоны земной поверхности. Тем самым представлялась возможность оценить хотя бы в первом приближении внутрисочвенное химическое выветривание (растворение) касситерита в статических системах на основе заданных физико-химических параметров растворов при стандартных условиях, т.е. при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1 атм. Кроме того, необходимо было сравнить агрессивность выбранных реагентов в унифицированных условиях эксперимента по отношению к касситериту, поскольку названные реагенты являются составной частью почвенных растворов [5].

Исходное вещество – навеска касситерита массой 1 г с размером зерен меньше 0,25 мм, т.е. фракции, пропущенные через сито с ячейками указанного диаметра, помещались в конические колбы с притертой пробкой и заливались 0,05 н. растворами указанных кислот, а также дистиллированной водой объемом по 250 мл. Два раза в день все четыре колбы взбалтывались в течение 5 минут для усиления процесса взаимодействия зерен касситерита с реагентами. Критерием степени агрессивности кислот и воды по отношению к

касситериту было изменение кислотности среды, фиксируемое по данным изменения величины рН, а также количество растворенного и вынесенного в фильтрат исходного вещества.

Необходимо было установить, за какой период времени наступит устойчивое равновесие между твердой и жидкой фазами в каждом из четырех вариантов экспериментов и при каких значениях рН. В задачу опыта не входило систематическое измерение величины рН через определенные заданные промежутки времени с той или иной периодичностью. В связи с этим измерение величины рН в опытах проводилось эпизодически, по мере наступления ожидаемого равновесия.

После постановки опытов измерение рН с помощью прибора «рН-150 МИ» проводилось через день в течение месяца, однако изменения в значениях рН растворов были незначительны, что свидетельствовало о медленном первоначальном взаимодействии указанных реагентов с касситеритом. Затем измерение величины рН проводилось через более длительные сроки (табл.).

Общая продолжительность эксперимента для каждого из четырех вариантов модельных опытов составила 1227 суток, хотя наступление устойчивого равновесия некоторых из указанных статических систем наступило значительно раньше. Однако окончание эксперимента планировалось после наступления устойчивого равновесия между твердыми и жидкими фазами всех четырех вариантов опытов.

В отличие от аналогичных работ исследователей, указанных ранее, оригинальность нашего эксперимента по растворению касситерита заключалась в его длительности, которая гарантировала наступление полного равновесия между твердой и жидкой фазами, исходя из объема растворителя и массы исходного вещества. Этому способствовало также и систематическое взбалтывание препаратов в колбах с целью нарушения временного квазиравновесного состояния за счет предполагаемого образования на микрообломках касситерита возможных метастабильных соединений, которые могут эпизодически блокировать непрерывность процесса растворения.

Изучение динамики изменения рН фильтратов, образующихся в результате воздействия реагентов на касситерит, показало, что, несмотря на отмеченную выше исключительную устойчивость этого минерала по отношению к процессам растворения, он все же выветривается химическим путем. Об этом как раз и свидетельствуют изменения значений рН в результате протекающих хими-

Динамика измерения pH фильтратов в зависимости от продолжительности эксперимента и химического состава реагентов при растворении касситерита

Dinamics of the pH filtrats by dissolve cassiterite

Реагенты	pH растворов до начала опытов	Интервалы определения pH фильтратов, в сутках									
		309	581	590	611	638	642	994	1220	1221	1227
H ₂ O дистиллированная вода	6.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
H ₂ C ₆ O ₄ щавелевая кислота	1.5	5.2–5.3	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
H ₈ C ₆ O ₇ лимонная кислота	2.0	2.0	2.3–2.4	1.7	1.7	2.2	2.5	4.0	4.0	4.0	4.0
H ₂ SO ₄ серная кислота	1.5	1.2–1.3	1.3–1.4	1.5–1.2	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

ческих реакций в статических системах касситерит-реагенты, причем достаточно существенно во всех четырех вариантах модельных опытов. Как видно из таблицы, диапазон изменения pH реагентов от начала опытов до наступления равновесия в фильтратах незначителен, что еще раз подчеркивает слабое воздействие на касситерит указанных химических соединений, как органических, так и неорганических. Тем не менее, во всех четырех вариантах эксперимента произошло химическое выветривание касситерита и к концу модельных опытов со всеми реагентами касситерит вступил в устойчивое равновесие, но при различных значениях pH. В системах вода-касситерит, щавелевая кислота-касситерит равновесие наступило при pH=5, причем в первую треть длительности эксперимента относительно его общей продолжительности. При этом в варианте с водой изменение pH реагента (воды) по сравнению с его начальным значением, т.е. до начала опыта, шло в сторону понижения, а в случае со щавелевой кислотой – в сторону повышения при общей стабилизации системы в результате наступления слабокислой среды (pH=5).

С другими реагентами, т.е. с лимонной и серной кислотами, устойчивое равновесие наступило в первую половину длительности эксперимента.

Общей особенностью эксперимента по химическому выветриванию касситерита является то, что устойчивое равновесие со всеми реагента-

ми наступило в кислой среде, при pH от 1,5 до 5,0.

Изучение степени агрессивности указанных реагентов к касситериту показало, что чем раньше наступает устойчивое равновесие, тем слабее реагент с точки зрения его влияния на химическое выветривание этого минерала. Динамика растворения исходного количества касситерита под влиянием реагентов следующая (в г): под действием воды растворилось 0,0043, щавелевой кислоты – 0,0084, лимонной кислоты – 0,0313, серной кислоты – 0,0695. Как видно из этих данных, наиболее слабо растворяет касситерит дистиллированная вода, поэтому не случайно то, что этот реагент вступил в устойчивое равновесие с касситеритом в начале эксперимента (относительно его общей продолжительности). Однако следует подчеркнуть, что, хотя дистиллированная вода является наиболее слабым растворителем, тем не менее, под ее воздействием растворилось и перешло в фильтрат 0,43% минерального вещества от 1 г навески касситерита. За время продолжительности эксперимента щавелевая кислота растворила 0,84%, лимонная кислота – 3,13%, серная кислота – 6,95%. Если агрессивность воды по отношению к касситериту принять за единицу, то растворяющее действие щавелевой кислоты будет больше в 1,9, лимонной – в 7,3, серной – в 16,1 раза. Таким образом, ряд агрессивности этих реагентов по отношению к касситериту, т.е. по увеличению химического выветривания минерала под их влиянием, будет иметь вид: дистиллированная

вода – щавелевая кислота – лимонная кислота – серная кислота.

Проведенное экспериментальное моделирование химического выветривания касситерита показало, что выбранные для модельного опыта реагенты являются достаточно контрастными и успешно растворяющими касситерит, хотя и в различной степени. Интересен тот факт, что разбавленный раствор серной кислоты оказался наиболее сильным растворителем даже по сравнению с органическими кислотами. Это весьма существенно для сульфидно-касситеритовой минерализации, при которой зона выветривания (окисления), т.е. гипергенеза, всегда сопровождается образованием природной серной кислоты [14].

Кроме того, как следует из эксперимента, касситерит растворяется даже под влиянием такого слабого реагента, как дистиллированная вода. Это еще раз подтверждает известную точку зрения А.А. Саукова (1963) о воде как универсальном растворителе самых устойчивых в зоне гипергенеза минералов. Поэтому установленное нами формирование биогеохимических ореолов рассеяния олова в растениях в условиях юга Дальнего Востока России является вполне естественным и свидетельствует о природной растворимости касситерита и относительно хорошей миграции олова в зоне гипергенеза [6].

Надо отметить, что проведенные эксперименты по растворению касситерита и полученные сравнительные результаты имеют место при ограниченном объеме растворителя (250 мл) и заданном количестве исходного вещества (1 г) в фиксированное время функционирования замкнутых (закрытых) статических физико-химических систем реагент-минерал. В природных условиях зоны гипергенеза при постоянном подтоке растворителя (грунтовые воды, почвенные растворы и т.д.), т.е. в открытых динамических физико-химических системах, растворение касситерита, несомненно, будет интенсивнее, особенно с учетом геологического времени протекания гипергенных процессов. Поэтому можно предположить, что крупные оловорудные месторождения касситеритового состава в приповерхностных горизонтах земной коры были разрушены не только за счет механических (денудация, эрозия, абразия и т.д.) экзогенных, но и химических процессов, т.е. в результате растворения касситерита и последующей эволюции оловосодержащего минерального вещества в гипергенном цикле миграции.

По-видимому, часть растворенного олова, мигрировавшего в зоне гипергенеза, могла осажаться в местах геохимических барьеров и в процессе эволюции превращаться в новообразованный касситерит в виде известного в природе так называемого «деревянистого оловянного камня» [15] и других минеральных разновидностей вторичного касситерита, таких как сукстит, варламовит и гидрокасситерит [2, 3].

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования подтверждают процесс растворения касситерита в широком диапазоне значений рН кислых сред вопреки существовавшему мнению об исключительной устойчивости этого минерала к химическому выветриванию.

Процесс химического выветривания (растворения) касситерита ведет к высвобождению из этого минерала ионов олова, которые становятся доступными для растений, в результате чего формируются биогеохимические ореолы рассеяния этого металла на участках с существенной касситеритовой минерализацией [7].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Барсуков В.Л. Основные черты геохимии олова. М.: Наука, 1974. 150 с.
2. Вишневский А.С. К минералогии и геохимии олова в зоне гипергенеза // Геологический журнал АН УССР. 1959. Т. 19, вып. 1. С. 26–36.
3. Герценберг Р.И. О коллоидной теории происхождения месторождений олова Боливии и о некоторых минералах этих месторождений // Минерал. сб. Львов. геол. о-ва. 1956. № 10. С. 50–67.
4. Дубинина В.Н., Поваренных А.С., Касатов Б.К. и др. О гипергенном изменении станнина и касситерита // Геологический журнал. 1970. Вып. 30, № 4. С. 3–14.
5. Ивашов П.В. Биогеохимия внутрипочвенного выветривания. М.: Наука, 1993. 380 с.
6. Ивашов П.В. Биогеохимическая индикация оловорудной минерализации в горных районах юга Дальнего Востока России // Устойчивое развитие горных территорий. 2009. № 1. С. 57–63.
7. Ивашов П.В. Среднее содержание олова в растениях юга дальнего Востока России // Геохимия. 2011. № 10. С. 1111–1114.
8. Книпович Ю.Н. Некоторые данные о растворимости олова в природных условиях // Записки Всесоюзного минералогического о-ва. 1946. Ч. 75. № 2. С. 45–48.

9. Мицкевич Б.Ф. Миграция олова в зоне гипергенеза // Докл. УССР. 1958. № 2. С. 213–216.
10. Назарова А.С., Барсукова В.С., Быков В.П., Дубинина Л.С. Зависимость некоторых свойств оловянного камня от условий его образования // Известия АН СССР. Серия геологическая. 1970. № 6. С. 101–106.
11. Новороссова Л.Е., Комарова Г.Н. О растворимом олове в рудах Джалиндинского месторождения и растворимости касситерита в кислотах // Геология рудных месторождений. 1962. № 1. С. 122–125.
12. Радкевич Е.А. Металлогенические провинции Тихоокеанского рудного пояса. М.: Наука, 1977. 176 с.
13. Сауков А.А. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. М.: МГУ, 1963. 248 с.
14. Смирнов С.С. Зона окисления оловорудных месторождений // Геология олова. М.: Изд-во АН СССР, 1947. С. 181–214.
15. Смольянинов М.Л. Практическое руководство по минералогии. М.: Госгеолтехиздат, 1955. 432 с.
16. Сорокин И.П. Растворимость касситерита в кислотах // Тр. Всесоюз. ин-та золота и редких металлов / ВНИИ-1 МЦМ СССР. 1956. Разд. 6. Вып. 5. С. 18–19.
17. Сыромятников Ф.В. Экспериментальное исследование явлений растворимости минералов и их классификация // Минеральное сырье. М.: Госгеолтехиздат, 1961. Вып. 2. С. 144–163.
18. Шило Н.А. Основы учения о россыпях. М.: Наука, 1981. 383 с.
19. Щербина Б.В. Геохимия олова // Геология олова. М.: Изд-во АН СССР, 1947. С. 115–118.
20. Ферсман А.Е. Избранные труды. М.: Изд-во АН СССР, 1959. Т. 5. 859 с.

CHEMICAL WEATHERING OF CASSITERITE AS THE BASIS FOR THE FORMATION OF BIOGEOCHEMICAL SCATTERING HALOES OF TIN IN PLANTS

P.V. Ivashov

The experimental simulation of cassiterite (tinstone) chemical weathering in laboratory conditions was undertaken to prove natural weathering of this mineral in the hyper genesis zone, which causes the formation of biogeochemical scattering haloes of tin in plants. Distilled water, low-molecular acids (ethane and citric) and sulfuric acid served as solubilizing agents. Their concentrations were close to natural. All four agents were found to effectively dissolve cassiterite, which was taken as fractions less than 0.25 mm in size. Ranked by the solution action degree the agents make the following sequence: water – ethane acid – citric acid – sulfuric acid.

Keywords: *biogeochemical scattering halo of tin in plants, cassiterite, organic and inorganic acids, solution, water.*