

М. Б. ЧИСТЯКОВА, О. Л. СВЕШНИКОВА, М. Е. КАЗАКОВА

**АКЦЕССОРНЫЙ КОЛУМБИТ ИЗ ПЕГМАТИТОВ КЕНТА
(Центральный Казахстан)**

При изучении пегматитов Кентского месторождения в некоторых телах был обнаружен колумбит в ничтожных количествах. Выделения его приурочены главным образом к альбитизированному микроклину пегматоидной зоны. Он является одним из наиболее ранних минералов и ассоциирует с акцессорными ильменитом, цирконом, пироксеном, магнетитом и торитом. Наиболее близки к колумбиту по времени образования ильменит и магнетит, с которыми он наблюдается в сростаниях, а также циркон, содержащий включения колумбита.

Колумбит образуется в виде зерен и их скоплений неправильной формы. Гораздо реже встречаются кристаллы. Длиннопризматические кристаллы колумбита наблюдались в микроклине, а также в сростании с цирконом и магнетитом. Размер наиболее крупных из них не превышал $0,2 \times 1,5$ см. В одном из тел в мелких пустотах пегматоидной зоны были обнаружены кристаллы короткопризматического габитуса размером до $0,4 \times 0,6$ см (рис. 1).

Цвет кентских колумбитов черный. Часто наблюдается интенсивная побежалость. Черта коричневатая-черная. Непрозрачен. Блеск смоляной. Излом раковистый. Спайность ясная по (010). Плотность $3,30-3,32$ *. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon > 18^{**}$. Микротвердость $610-910$ кг/мм².

Измерения микротвердости кентских колумбитов проводились на микротвердомере ПМТ-3 при постоянной нагрузке 100 Г. Образцы для исследования были представлены срезами зерен произвольной ориентировки и кристаллом (обр. 2) с гранями призматического пояса. Обработка результатов проводилась вычислением среднего арифметического из всех измеренных значений и нахождением наиболее вероятного значения путем построения вариационных кривых. Полученные величины дали хорошее совпадение. Результаты измерения микротвердости исследуемых колумбитов приведены в табл. 1.

Проведенное исследование показало наличие у кентских колумбитов анизотропии твердости II рода, которая наблюдается на различных гранях одного кристалла. Эту анизотропию удалось обнаружить только для обр. 2, для других образцов отсутствовал необходимый для этого кристаллографически ориентированный материал.

Зависимость величины микротвердости от состава у кентских колумбитов установить не удалось. Воспользоваться ранее установленной зависимостью (Лебедева, Разенкова, 1961) между микротвердостью и составом минералов ряда колумбит — танталит для корреляции полученных нами

* Определен методом гидростатического взвешивания Е. П. Погодиной.

** Определение И. В. Тимохиной.



Рис. 1. Короткопризматический кристалл из пустоты в пегматоидной зоне, увел. 15

значений невозможно, так как при выявлении этой зависимости не было учтено влияние на микротвердость содержания марганца и железа.

Под микроскопом в отраженном свете кентские колумбиты сероватобелые со слабым коричневатым оттенком. Двухотражение очень низкое. Эффект анизотропии выражен слабо, несколько повышается в иммерсии. У обр. 3 наблюдались красные внутренние рефлексии.

Отражательная способность колумбитов была измерена на установке ЯШМА Е. К. Аксеновой. Данные по дисперсии отражательной способности приведены в табл. 2. Полученные величины свидетельствуют, что кентские колумбиты, как и ранее изученные минералы этой группы (Grau и Milman, 1962), обладают нормальной дисперсией отражательной способности, однако отличаются абсолютными значениями этих величин. Это отличие может быть связано с различным составом сравниваемых колумбитов, а также тем, что наши результаты измерения отражательной способности колумбитов получены на неориентированных сечениях.

Травление кентских колумбитов показало, что они незначительно различаются по скорости воздействия HF. Первые следы травления появились у обр. 1 и 3 после пребывания в HF в течение 1 час. На поверхности обр. 1 выявились ясные двойниковые швы, параллельные граням вертикального пояса. Дополнительное травление в течение 30 мин привело лишь к более четкому проявлению двойникового строения кристаллов вследствие различного воздействия кислоты на разноориентированные индивидуумы.

В обр. 3 через 1 час воздействия HF наблюдался общий слабопротравленный фон, на котором четкими тонкими полосами выделялись непротравленные участки. Эти полосы, пересекающие весь образец колумбита, располагаются под различными углами друг к другу и по отношению к крупным двойниковым сросткам, аналогичным сросткам в обр. 1.

В обр. 1 и 3 наблюдались очень редкие включения чрезвычайно мелких зерен рудного минерала, не поддающегося травлению HF. Диагностировать

Микротвердость колумбитов

№ образца	Характеристика образца	Число замеров	Микротвердость, кг/мм ²	Среднее значение, кг/мм ²
1	Разноориентированные сечения кристаллов	29	572—836	707
2	То же	26	848—1023	900
	Кристалл (грань вертикального пояса)	9	572—675	610
3	Неориентированное сечение кристалла	24	675—1084	707

Т а б л и ц а 2

Дисперсия отражательной способности колумбитов

λ , нм	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3	λ , нм	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3
460	18,5	18,0	18,1	580	17,0	17,0	17,2
480	18,3	17,9	18,0	600	16,9	16,9	17,0
500	18,0	17,8	17,8	620	16,8	16,8	16,9
520	17,8	17,7	17,6	640	16,7	16,7	16,8
540	17,6	17,5	17,5	660	16,5	16,5	16,7
560	17,3	17,3	17,4				

включения из-за их микроскопических размеров невозможно, однако по ассоциации минералов, образующихся совместно с колумбитом, и по несколько более высокой отражательной способности минерала по сравнению с непрозраченными участками колумбита можно предполагать, что это ильменит (Барсанов, 1945).

В обр. 2 двойниковое строение выявилось только после полуторачасового травления HF. Включения ильменита (?) в нем не зафиксированы.

Для выяснения состава кентских колумбитов были отобраны образцы из трех тел с различных участков месторождения. Результаты их химических анализов приведены в табл. 3.

Как видно из данных анализов, все кентские колумбиты характеризуются высоким содержанием марганца. В двух из них марганец преобладает над железом, а обр. 2 содержит самое высокое количество MnO из всех минералов группы колумбита — танталита, известных нам по литературным данным. Обращает на себя внимание сочетание очень высокого содержания марганца в кентских колумбитах с большим количеством Nb₂O₅. Среди химических анализов колумбитов, имеющих в доступной нам литературе, не удалось найти аналогов описываемой разности этого минерала (обр. 1 и особенно обр. 2). Обычно высокое содержание MnO в минералах группы колумбита — танталита сопровождается присутствием значительного количества Ta₂O₅. Лишь один из известных нам по литературе марганцовистых колумбитов — из месторождения Минерал-Хил, штат Делавер, США (Gordon, 1922) — содержит меньше, чем в кентских, количество Ta₂O₅ (0,83%) при значительном содержании MnO (11,29%). Однако этот образец отличается от кентских колумбитов наличием большого количества примесей (TR, U, Zr, Sn, Ca, Mg), в связи с чем их трудно сравнивать.

Второй интересной особенностью кентских колумбитов является высокое содержание железа. Поэтому, хотя содержание MnO в них выше, чем в большинстве описанных манганколумбитов (а в обр. 2 оно наивысшее),

Т а б л и ц а 3

Химический состав колумбитов (в вес. %)

Компоненты, свойства	Обр. 1	Обр. 2	Обр. 3
Nb ₂ O ₅	72,16	72,00	70,19
Ta ₂ O ₅	3,46	3,30	1,80
FeO	4,86	4,09	9,86
Fe ₂ O ₃	0,93	3,84	3,77
MnO	14,80	16,56	11,72
MgO	Следы	Не обн.	Не обн.
CaO	»	»	»
TiO ₂	2,48	1,22	2,65
SnO ₂	0,32	Не обн.	Не обн.
С у м м а	99,01	100,01	99,99
MnO : FeO _{общ}	2,47	2,39	0,87
FeO _{общ} : MnO	0,39	0,42	1,16
С у м м а катионов группы А	20,59	23,49	25,35
С у м м а катионов группы В	78,42	76,52	74,64
Плотность г	5,32	5,30 >18	5,31 >18

отношение MnO:FeO_{общ} для всех кентских образцов меньше 3, и по принятой классификации Дэна (1951) они являются колумбитами, а не манганколумбитами.

В последние годы были предложены новые принципы разделения группы колумбита — танталита на марганцовые и железистые разновидности. С. А. Горжевская (1966) включает в группу манганколумбитов минералы ниобиевого ряда с отношением FeO_{общ}: MnO, близким к единице и менее. По этой классификации кентские колумбиты (обр. 1 и 2) следует считать манганколумбитами.

В химических анализах кентских колумбитов обращают на себя внимание величины сумм окислов элементов групп А и В (см. табл. 3). Только

Т а б л и ц а 4

Кристаллохимические формулы колумбитов

№ образца	Варианты расчета	Формулы
1	Все железо в виде Fe ²⁺	(Mn _{0,71} Fe _{0,27} ²⁺) _{0,98} (Nb _{1,85} Ti _{0,11} Ta _{0,05} Sn _{0,01}) _{2,03} O _{5,97}
	С учетом Fe ²⁺ Fe ³⁺	(Mn _{0,71} Fe _{0,23} ²⁺) _{0,94} (Nb _{1,85} Ti _{0,11} Ta _{0,05} Fe _{0,04} ³⁺ Sn _{0,01}) _{2,06} O _{5,99}
2	Все железо в виде Fe ²⁺	(Mn _{0,78} Fe _{0,31} ²⁺) _{1,09} (Nb _{1,81} Ta _{0,05} Ti _{0,05}) _{1,91} O _{5,84}
	С учетом Fe ²⁺ Fe ³⁺	(Mn _{0,78} Fe _{0,19} ²⁺) _{0,97} (Nb _{1,81} Fe _{0,12} ³⁺ Ta _{0,05} Ti _{0,05}) _{2,03} O _{5,90}
3	Все железо в виде Fe ²⁺	(Mn _{0,54} Fe _{0,60} ²⁺) _{1,14} (Nb _{1,73} Ti _{0,11} Ta _{0,03}) _{1,87} O _{5,74}
	С учетом Fe ²⁺ и Fe ³⁺	(Mn _{0,54} Fe _{0,45} ²⁺) _{0,99} (Nb _{1,72} Fe _{0,15} ³⁺ Ti _{0,11} Ta _{0,03}) _{2,01} O _{5,81}

для обр. 1 они близки к теоретическим, которые для манган- и ферроколумбита равны 21,07 и 21,28% в группе А и 78,72 и 78,93% в группе В). В обр. 2 и 3 наблюдается избыток катионов в группе А и дефицит в группе В. В то же время именно в этих образцах содержатся значительные количества Fe_2O_3 .

Вопрос о содержании в колумбитах окисного железа и о закономерном вхождении его в кристаллическую решетку достаточно подробно освещен в литературе. Гольдшмидт (Goldschmidt, 1960) получил искусственный аналог колумбита с фазой состава $Fe_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$. Fe^{3+} занимает в кристаллической решетке этого соединения позиции Fe^{2+} , в результате чего образуется дефектная структура, где 1/3 позиции катионов группы А свободна. Помимо позиции в группе катионов А, Fe^{3+} может занимать также позиции в группе В, причем предполагается статистическое размещение Fe^{3+} и Nb^{5+} по всем октаэдрам структуры. С. А. Горжевская (Горжевская и др., 1964; Горжевская, 1966) описала природные колумбиты, содержащие Fe_2O_3 , и даже выделила особую группу колумбитов, в которых окисное железо преобладает над закисным.

Исходя из вышесказанного, при расчете химических анализов описываемых колумбитов на формулу были учтены две возможности: 1) Fe^{3+} является результатом позднего окисления минерала (расчет велся с переводом всего железа в FeO); 2) Fe^{3+} является составной частью колумбитов, вошедшей в кристаллическую решетку при их образовании. При этом оно может занимать позицию катионов группы В. Формулы, полученные при расчете, приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, только анализ обр. 1 хорошо рассчитывается при переводе всего железа в FeO (анализ с минимальным содержанием Fe_2O_3).

Таблица 5

Межплоскостные расстояния колумбитов

Обр. 2				Обр. 3			
до прокаливания		после прокаливания		до прокаливания		после прокаливания	
<i>l</i>	$d_{\alpha/n}$	<i>l</i>	$d_{\alpha/n}$	<i>l</i>	$d_{\alpha/n}$	<i>l</i>	$d_{\alpha/n}$
35	3,69	46	3,68	27	3,53	42	3,66
80	2,91	—	—	—	—	—	—
100	2,98	100	2,98	100	2,98	100	2,97
—	—	—	—	10	2,88	9	2,88
23	2,57	24	2,53	14	2,57	11	2,53
20	2,51	13	2,49	21	2,51	11	2,49
10	2,40	11	2,39	—	—	—	—
10	2,22	10	2,21	13	2,20	10	2,21
15	2,15	12	2,09	13	2,10	10	2,07
11	1,916	10	1,898	10	1,917	10	1,898
14	1,834	12	1,838	10	1,826	17	1,829
36	1,776	32	1,776	28	1,774	19	1,774
35	1,747	35	1,736	24	1,741	40	1,733
28	1,728	35	1,728	38	1,722	30	1,722
34	1,552	16	1,535	21	1,550	17	1,532
—	—	—	—	13	1,482	6	1,483
10	1,451	23	1,458	38	1,460	—	—
5	1,382	7	1,380	7	1,371	6	1,378
15	1,211	9	1,224	—	—	—	—
13	1,196	16	1,195	20	1,181	8	1,192
14	1,105	6	1,104	—	—	—	—

Такой же расчет анализов обр. 2 и 3 дает избыток катионов в группе А и недостаток в группе В, что отмечалось и при непосредственном просмотре химических анализов. Все это позволяет предполагать, что в кентских колумбитах (обр. 2 и 3) присутствие трехвалентного железа не является результатом поздних окислительных процессов. Оно входит в кристаллическую решетку минерала, занимая позицию катионов группы В. Пересчет формул этих колумбитов с учетом содержания окисного железа дает соотношения катионов групп А и В, близкие к стехиометрическим. О наличии в рудообразующей среде Кентского месторождения наряду с Fe^{2+} значительных количеств Fe^{3+} свидетельствует также ассоциация колумбита с магнетитом, содержание Fe^{3+} в ильменитах, а на более поздних стадиях минералообразования — ассоциация гентгельвина с гематитом (Чистякова, 1966), присутствие Fe^{3+} в бацците (Чистякова, 1968), карфолите и в других минералах.

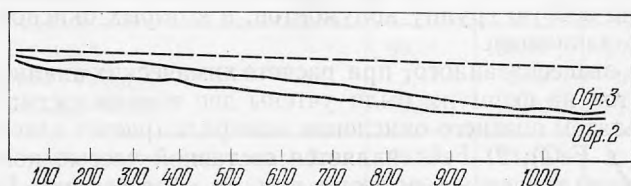


Рис. 2. Термограммы колумбита

Интересным также является вопрос о валентности марганца в колумбитах. Поскольку химическим анализом валентность марганца обычно не устанавливается, были предложены косвенные способы определения ее по характеру кривых нагревания, изменению межплоскостных расстояний и параметров кристаллической решетки колумбитов после нагревания, а также по величине диэлектрической проницаемости (Горжевская и др., 1964; Горжевская, 1966).

Рентгеновское изучение колумбитов проводилось на установке УРС-50 ИМ со сцинтилляционным счетчиком. Излучение медное; режим работы 35 кв — 12 ма. Были сняты дифрактограммы обр. 2 и 3 до и после нагревания до 1000°C (табл. 5). Сопоставление полученных дифрактограмм показывает, что величины межплоскостных расстояний, измеренные у колумбитов до и после прокаливания, очень близки. Уменьшение параметров элементарной ячейки, которое, возможно, произошло в связи с окислением двухвалентных катионов при прокаливании, весьма незначительно и не может быть установлено, так как находится в пределах ошибки измерения. Поэтому параметры элементарной ячейки были измерены лишь для обр. 2 (непрокаленного колумбита) методом монокристалльной съемки. Полученные для этого образца значения параметров элементарной ячейки $b_0 = 13,92 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,03 \pm 0,02 \text{ \AA}^*$ являются несколько заниженными по сравнению с определенными для синтетических колумбитов состава FeNb_2O_6 и MnNb_2O_6 (Горжевская и др., 1964). Подобные заниженные размеры элементарной ячейки у непрокаленных образцов и постоянство межплоскостных расстояний до и после прокаливания связаны, по С. А. Горжевской, с вхождением в структуру колумбита железа и марганца, имеющих валентности более 2. По-видимому, в изученных рентгенографически кентских колумбитах весь марганец (или подавляющая часть его) представлен Mn^{3+} или марганцем более высокой валентности.

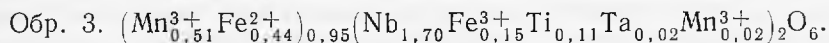
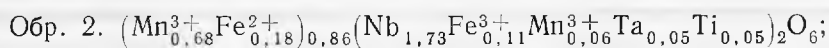
Наличие Mn^{3+} в составе кентских колумбитов подтверждается также термическими исследованиями. Были сняты термограммы обр. 2 и 3**.

* Параметр a_0 не определен из-за несовершенства кристалла.

** Термограммы сняты в термической лаборатории ИГЕМ.

Для обоих образцов получены идентичные очень пологие кривые, лишенные термических эффектов (рис. 2). Такие кривые, по С. А. Горжевской и др. (1964), характерны для колумбитов, не окисляющихся при нагревании, т. е. содержащих железо и марганец высшей валентности.

Если считать весь марганец трехвалентным, то формулы колумбитов приобретают вид:



В них часть марганца, как и трехвалентное железо, занимает позицию катионов группы В, а часть сохраняет полсжение катиона группы А.

ВЫВОДЫ

1. Своеобразие колумбитов Кента заключается в сочетании очень высоких содержаний марганца и Nb_2O_5 при одновременном присутствии значительных количеств железа. Для всех изученных образцов характерно присутствие титана, связанного, вероятно, с микровключениями ильменита.

2. Железо в кентских колумбитах по данным химических анализов двух- и трехвалентное, причем двухвалентное преобладает. Fe^{3+} в кристаллической решетке минерала, по-видимому, занимает позицию катионов группы В.

3. Марганец по данным рентгеновского и термического изучения находится в виде Mn^{3+} и может занимать позицию катионов группы А и частично группы В.

4. Результаты обработки полированной поверхности колумбитов плавиковой кислотой, несмотря на некоторые различия в их составе, близки. Все изученные образцы травятся лишь после очень длительного воздействия HF. Это обстоятельство подтверждает данные Г. П. Барсанова (1945) и В. А. Корнетовской (1961) о наибольшей устойчивости к воздействию HF минералов группы колумбита, близких к крайним ниобиевым разностям.

Литература

- Барсанов Г. П. О критериях и методике определения редкоземельных ниобатов, титано-ниобатов и силикатов. — Записки Всерос. мин. об-ва, 1945, ч. 74, вып. 4.
- Горжевская С. А., Грекулова Л. А., Сидоренко Г. А. Физические свойства и состав колумбит-танталитов. — Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1964, № 18, вып. 3.
- Горжевская С. А. К вопросу об оптических свойствах колумбит—танталитов. — Геология месторождений редких элементов, вып. 30. Госгеолтехиздат, 1966.
- Дэна Э. С. и др. Система минералогии, п/т 2. М., 1951, стр. 63.
- Корнетова В. А. Некоторый опыт изучения минералов группы колумбита—танталита. — Труды Мин. музея, вып. 12, 1961.
- Лебедева С. И., Разенкова Н. И. Исследование микротвердости минералов изоморфного ряда колумбит — танталит. — Вопросы минералогии и геохимии редких элементов, 1961, вып. 7.
- Чистякова М. Б., Молева В. А. Гентгельвин из хрусталеносных полостей Кентского гранитного массива (Центральный Казахстан). — Новые данные о минералах СССР, вып. 17. Изд-во «Наука», 1966.
- Чистякова М. Б. Берилл и бацит из хрусталеносных полостей гранитных пегматитов Казахстана. — Новые данные о минералах СССР, вып. 18. Изд-во «Наука», 1968.
- Goldschmidt H. Y. An X-ray investigation of systems between Niobium pentoxide and certain additional oxides. — Metallurgia, 1960, № 379, p. 72.
- Gordon S. G. The mineralogy of Pennsylvania. — Acad. natur. sci., Philadelphia, Spec. publ., 1922, № 1, p. 130.
- Gray I. M., Millmann A. P. Reflection characteristics of ore minerals. — Econ. Geol., 1962, 57, № 3.