

Н. Н. СМОЛЬЯНИНОВА, В. М. СЕНДЕРОВА, Е. С. РУДНИЦКАЯ

ГИПЕРГЕННЫЙ ШЕЕЛИТ
ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АКЧАТАУ

Шеелит в качестве гипергенного образования в природе очень редок. Случаи его нахождения в виде почкообразных корочек на вольфрамите до 1 мм толщиной отмечались лишь Эммонсом (1935) в Блэк Хилсе, штат Дакота, США, и Биерсом (Byers, 1957) в районе Фэйрбанс на Аляске в виде инкрустаций в трещинах. Никаких других данных для гипергенного шеелита нет.

На месторождении Акчатау в Центральном Казахстане гипергенный шеелит встречен в зоне окисления кварцевой жилы, в которой первичные минералы, кроме кварца, представлены вольфрамитом, молибденитом, флюоритом, мусковитом, топазом и пиритом.

Кварцевая жила залегает в среднезернистых аляскитовых гранитах верхнепермского возраста. Широко проявлена грейзенизация. Грейзены преимущественно кварцевые, в меньшей степени топазово-кварцевые и слюдисто-кварцевые. Из гипергенных минералов известны ферритунгсит, ферримолибдит, ярозит, опал, окислы железа и марганца.

Описываемый шеелит является несколько необычным не только по своему генезису, но и по составу. Он содержит до 7,8% MoO_3 , до 3,28% H_2O и до 2,07% F. Такое высокое содержание молибдена встречается в шеелитах довольно редко. В СССР, например, шеелиты, содержащие до 8% MoO_3 , известны только на Тырныаузском месторождении (Конов, 1960). Так называемый сейригит (шеелит с 20—24% MoO_3) еще более редок (Дана, 1954; Фирсова, 1959; Дистлер, 1966). О фторе в шеелитах (в виде следов) упоминается лишь в 1851 г. в работе Брейтгаупта и в 1878 г. в работе Платнера-Рихтера (Дана, 1954). Что же касается воды, то Дистлер (1966) указывает на присутствие в инфракрасном спектре поглощения сейригита слабой полосы (ОН).

Гипергенный шеелит из Акчатау обладает несколько иными по сравнению с обычным шеелитом физическими и оптическими свойствами. Для того чтобы нагляднее выявить особенности минерала, в некоторых случаях будет проведено сравнение его с шеелитом и отчасти — с сейригитом и повеллитом.

Наиболее распространенной формой выделения гипергенного шеелита являются натечные почковидные и мелкобугорчатые корочки толщиной до 1 мм (рис. 1). Бугорки полусферические, тонкорадиально-лучистые. Блеск довольно сильный, шелковистый, иногда стеклянный, реже поверхность корочек матовая, тусклая. Цвет от светло-серого и желтоватого до более темного, зеленовато-буроватого и бурого.

Корочки минерала выстилают пустотки в кварце, пространственно большей частью разобцены с вольфрамитом и лишь очень редко находятся в непосредственной близости с ним. Но и в этом случае гипергенный ше-

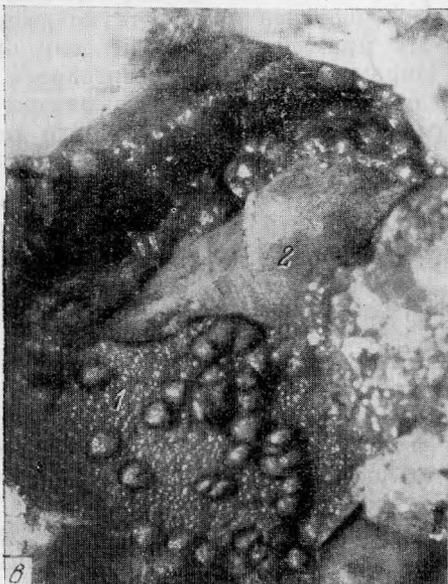
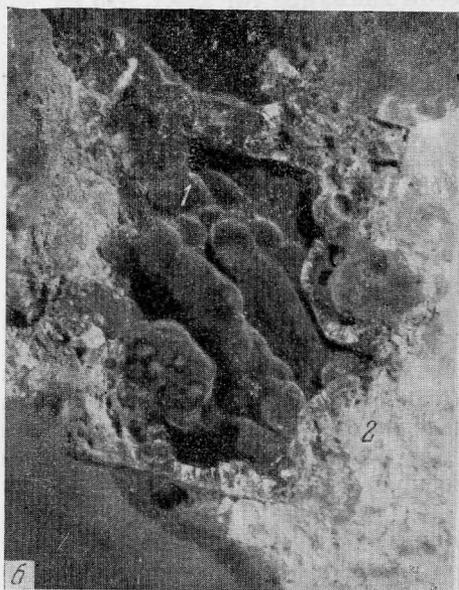
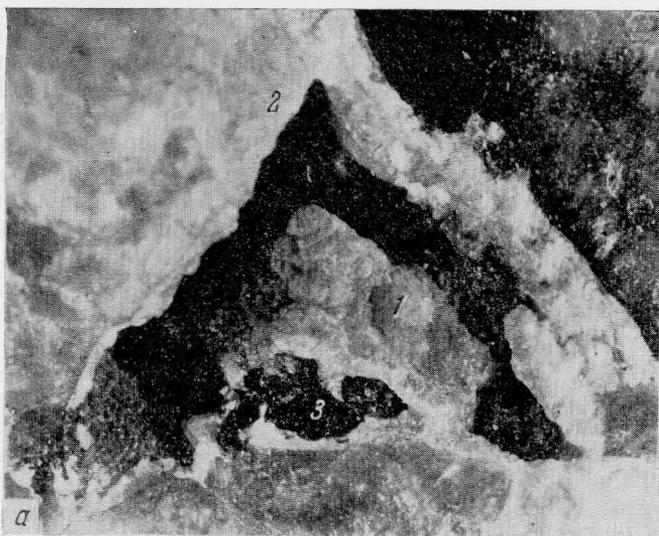


Рис. 1. Форма выделения гипергенного шеелита

a, б — почковидные корочки на кварце и флюорите; *а* — мелкобугорчатые корочки на кварце;
1 — шеелит; *2* — кварц; *3* — флюорит. Увел. 7

лит располагается не на вольфрамите, а на ферритунгстите, за счет которого он, по-видимому, образовался. Ферритунгстит является, таким образом, промежуточным продуктом между вольфрамитом и гипергенным шеелитом.

Очень часто в основании корочек шеелита наблюдаются выделения флюорита; шеелит обрастает зерна флюорита, при этом на флюорите всегда видны следы явного растворения вплоть до полного выщелачивания. Реже минерал встречается в мелких (размером до 0,25 мм) дипирамидальных кристалликах, которые располагаются на скоплениях опаловидного вещества или слагают тонкие корочки, покрывающие ферритунгститовые «перегородки». Кристаллики прозрачные, серого цвета, со слабым желтоватым оттенком. Иногда на них наблюдается в очень небольшом количестве гипергенный флюорит в виде мельчайших (до 0,01 мм) бесцветных кубиков.

Твердость минерала $3\frac{1}{2}$ — 4. Уд. вес 5,00—5,24, т. е. значительно меньше, чем даже у наиболее молибденистых шеелитов (у шеелита с 8,23% MoO_3 уд. вес 5,88, у сейригита с 24,01% MoO_3 — 5,48; Дана, 1954). Характер люминесценции в коротких ультрафиолетовых лучах (253 м.м.к) иной, чем у обычных шеелитов. В то время как шеелиты уже при содержании 0,8% MoO_3 (Кононов, 1960) обладают интенсивным желтым свечением, описываемый минерал даже при содержании $5,36 \div 7,8\%$ MoO_3 светится слабо (свечение тускло-желтое с оранжевым оттенком), а у образца, в котором 2,13% MoO_3 (см. табл. 2, обр. 4), свечение еле заметно. Остаточной люминесценции не наблюдалось. В катодных лучах (установка Комовского) минерал дает характерное и для обычного шеелита интенсивное голубовато-белое свечение.

Измерение пяти кристаллов минерала на двукружном гониометре Гольдшмидта показало, что на них развиты грани формы (112) с $\rho = 56^\circ 39'$ (колебания измерений: $56^\circ 37' - 56^\circ 40'$). Вычисленное отношение осей $a : c = 1 : 2,1490$. Для обычного шеелита $\rho(112) = 56^\circ 55'$ и $a : c = 1 : 2,1717$, для повеллита $\rho = 56^\circ 59'$ и $a : c = 1 : 2,1762$.

Дебаеграммы гипергенного шеелита, обычного шеелита и повеллита очень близки (табл. 4). Обращает на себя внимание тот факт, что на дебаеграмме шеелита присутствуют линии флюорита, что не позволяет установить примесь флюорита, если бы таковая оказалась.

Параметры ячейки гипергенного шеелита вычислены Н. И. Органовой для обр. 4 по дебаеграмме, снятой с эталоном кремния. Для сравнения даны параметры ячеек обычного шеелита (ASTM), сейригита с 20,95% MoO_3 (Дистлер, 1966) и повеллита (ASTM):

	a_0	c_0	$a_0 : c_0$
Гипергенный шеелит . . .	$5,267 \pm 0,002 \text{ \AA}$	$11,327 \pm 0,004 \text{ \AA}$	$1 : 2,1505$
Шеелит	$5,25 \text{ \AA}$	$11,39 \text{ \AA}$	$1 : 2,1695$
Сейригит	$5,24 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$11,38 \pm 0,01 \text{ \AA}$	$1 : 2,1710$
Повеллит	$5,24 \text{ \AA}$	$11,46 \text{ \AA}$	$1 : 2,1870$

Таким образом, морфологическое отношение осей для гипергенного шеелита ($a : c = 1 : 2,1490$) очень хорошо совпадает с рентгеновским ($a_0 : c_0 = 1 : 2,1505$) и отличается от соответственных данных, известных для шеелита, сейригита и повеллита. Отклонение заметное, если учесть, что во всей этой группе минералов колебания в размерах параметров ячеек вообще очень незначительны.

Под микроскопом минерал прозрачный. Оптически одноосный, положительный. Показатели преломления определены в высокопреломляющих иммерсионных фосфорных жидкостях при температуре 20° с точностью $\pm 0,001 - 0,003$. Они оказались значительно меньше, чем у обычного шеелита, показатели преломления которого также были измерены нами в тех же условиях. Для обычного шеелита $N_e = 1,934 \pm 0,002$, $N_o = 1,918 \pm 0,002$; для разных образцов гипергенного шеелита N_e колеблется от $1,833 \pm 0,002$ до $1,876 \pm 0,003$ и N_o — от $1,821 \pm 0,003$ до $1,865 \pm 0,001$ (табл. 2).

Колебания показателей преломления существенны, и объяснить их можно, очевидно, различным содержанием F, H_2O и MoO_3 , причем наиболее ощутимо влияние фтора: показатели преломления меньше у образцов, содержащих больше фтора (табл. 2, рис. 2).

Как и обычный шеелит, минерал разлагается HCl и HNO_3 с образованием желтого порошка водного окисла вольфрама, который растворяется в аммиаке. Обнаруженные в отдельных образцах FeO, Fe_2O_3 , Al_2O_3 и SiO_2 связаны с незначительной примесью вольфрамита, ферритунгстита и кварца. Наиболее свободным от примесей (лишь 0,45% SiO_2) является обр. 4.

MoO_3 в минерале содержится от 2,13 до 7,80%. Количество воды более или менее постоянно. Для обр. 3 вода в ходе анализа не определялась и дана по разности к сумме 100%. Вода, несомненно, входит в состав самого

Межплоскостные расстояния гипергенного шеелита, гипогенного шеелита, повеллита и флюорита

Гипергенный шеелит, обр. 4			Шеелит гипогенный ASTM		Повеллит ASTM		Флюорит (Михеев, 1957)	
<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>
101	5	4,73	70	4,77	70	4,75	7	—
112 β , 103 β	3	3,37	—	—	—	—	—	—
112, 103	8	3,09	100	3,11	100	3,09	—	3,148
— 004	2	2,80	50	2,85	50	2,86	—	—
— 200	5	2,61	60	2,63	60	2,61	—	—
— 211 β	1	2,53	—	—	—	—	—	—
— 211	5	2,30	60	2,30	40	2,29	—	—
— 114	1	2,26	10	2,26	20	2,26	—	—
— 204	2	2,11	—	—	—	—	—	—
— 105	1	2,05	40	2,09	—	—	—	—
— 213	3	1,995	50	2,00	20	1,99	—	—
— 204	7	1,922	80	1,94	80	1,93	10	1,928
— 220	7	1,859	60	1,857	50	1,845	—	—
— 222	—	—	20	1,791	—	—	—	—
303 β , 312	3	1,764	—	—	—	—	—	—
— 116	4	1,677	70	1,691	60	1,690	—	—
— 215	3	1,629	50	1,636	20	1,629	7	1,644
312, 303	8	1,598	90	1,596	80	1,586	—	—
— 224	6	1,555	70	1,558	50	1,551	—	—
— 321	5	1,449	50	1,446	10	1,434	—	—
— 008	1	1,418	20	1,425	—	—	—	—
— 305	—	—	40	1,390	10	1,386	—	—
— 323	4	1,363	50	1,361	20	1,354	4	1,363
217	4	1,334	50	1,338	20	1,336	—	—
400	5	1,317	50	1,313	40	1,305	—	—
411	4	1,268	20	1,267	—	—	—	—
208, 316	8	1,249	80	1,251	70	1,250	5	1,251
109, 325	2	1,228	20	1,230	—	—	—	—
332, 413	8	1,213	60	1,210	50	1,204	—	—
404, 307	7	1,194	60	1,193	50	1,190	—	—
420	8	1,178	50	1,178	40	1,171	—	—
228	5	1,129	40	1,131	40	1,131	—	—
219, 415	4	1,113	20	1,114	—	—	7	1,1131
—	9	1,086	70	1,088	50	1,082	—	—
—	7	1,049	20	1,054	—	—	5	1,049
—	7	1,038	40	1,037	—	—	—	—
—	10	1,015	60	1,014	—	—	—	—
—	3	1,003	10	1,004	—	—	—	—
—	4	0,998	20	0,972	—	—	5	0,9640
—	—	—	—	—	—	—	6	0,9217

гипергенного шеелита, так как ее слишком много, чтобы можно было связать с примесью какого-либо другого минерала, тем более что и в обр. 4, в котором практически примесей нет, ее содержится 2,49%.

Вода в минерале высокотемпературная, максимум ее выделения приходится на 500°. Это можно видеть из следующего соотношения количеств воды, выделившейся при последовательном нагревании обр. 4:

Температура, °C	110	200	300	400	500	600
H ₂ O, %	0,00	0,17	0,33	0,17	1,73	0,09

Химический состав гипергенного шеллита *

Компо- ненты	Желтоватые кри- сталлы, обр. 1		Натечный буровато- желтый со стеклян- ным блеском, обр. 2		Натечный желтовато- серый матовый, обр. 3		Натечный зеленова- то-бурый с шелкови- стым блеском, обр. 4	
	%	молеку- лярные количе- ства	%	молеку- лярные количе- ства	%	молеку- лярные количе- ства	%	молеку- лярные количе- ства
CaO	20,74	0,3698	19,00	0,3389	20,15	0,3593	21,61	0,3853
FeO	0,75	—	Не обн.	—	Не обн.	—	Не обн.	—
Fe ₂ O ₃	1,17	—	0,80	—	0,28	—	»	—
Al ₂ O ₃	Не обн.	—	1,26	—	Сл.	—	»	—
SiO ₂	1,10	0,0183	1,18	—	2,50	—	0,45	—
WO ₃	68,42	0,2950	66,65	0,2871	66,69	0,2874	71,74	0,3090
MoO ₃	5,36	0,0372	7,80	0,0336	7,70	0,0534	2,13	0,0148
H ₂ O ⁺	2,18	0,1211	2,84	0,1578	[1,76]	0,0977	2,49	0,1383
H ₂ O ⁻	0,44	0,0244	0,44	0,0244	—	—	Не обн.	—
F	0,67	0,0352	1,08	0,0568	1,58	0,0831	2,07	0,1089
Сумма	100,83	—	101,05	—	100,66	—	100,49	—
O-F ₂	0,28	—	0,45	—	0,66	—	0,87	—
Сумма	100,55	—	100,60	—	100,00	—	99,62	—
Уд. вес.	5,24		5,00		5,20		5,15	
Ne	1,876±0,003		1,859±0,003		1,840±0,003		1,833±0,002	
No	1,865±0,001		1,847±0,002		1,828±0,003		1,821±0,003	

* Аналитик В. М. Сендерова; фтор определен В. В. Давиловой. Навеска вещества 0,2—0,3 г.

К сожалению, на дифференциальной кривой нагревания эндотермический эффект, связанный с потерей воды, не удалось зафиксировать, так как воды в минерале немного, а термический анализ был сделан из очень небольшого количества материала (30 мг).

Содержание фтора в разных образцах колеблется от 0,67 до 2,07%. Поскольку минерал тесно ассоциируется с флюоритом, как первичным, так и вторичным, то естественно было предположить, что фтор связан с примесью флюорита, тем более что во всех химических анализах наблюдается некоторый избыток кальция. Но под микроскопом (увел. 360) включений флюорита не отмечалось. Для проверки содержания фтора было взято несколько чистых (отобранных в иммерсии) зерен минерала (5 мг). В них Г. П. Подсоким на двухканальной фотоэлектрической установке для определения фтора установлено 1,5% F (по данным химического анализа в образце, из которого были отобраны эти зерна, фтора содержится 2,07%). Можно считать, что фтор входит в состав само-

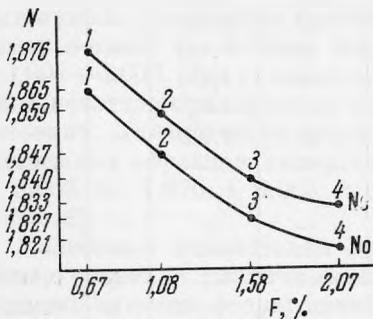


Рис. 2. Зависимость величин показателей преломления гипергенного шеллита от содержания в нем фтора (1—4 — номера образцов)

установки для определения фтора установлено 1,5% F (по данным химического анализа в образце, из которого были отобраны эти зерна, фтора содержится 2,07%). Можно считать, что фтор входит в состав само-

го минерала или же, если он связан с флюоритом, то последний находится в нем в виде мельчайших включений.

ИК-спектры поглощения гипергенного шеелита (рис. 3) характеризуются сильной основной полосой поглощения у 800 см^{-1} . На низкочастотной стороне этой полосы наблюдается пологое плечо или широкая ступенька в интервале $650\text{--}570\text{ см}^{-1}$, а также полоса 440 см^{-1} . Малоинтенсивная полоса наблюдается около 1100 см^{-1} . Полоса деформационных колебаний H_2O лежит у 1650 см^{-1} . В области валентных колебаний гидроокислов проявляется широкая полоса, характерная для H_2O , с максимумом у 3420 см^{-1} . При последовательном прогревании образцов в течение 1 часа соответственно при $300, 400$ и 500° изменений в основной полосе не наблюдается. Плечо в интервале $650\text{--}570\text{ см}^{-1}$ уменьшается по интенсивности и после последнего прогревания становится совсем слабым; полоса воды как около 1650 см^{-1} , так и около 3420 см^{-1} уменьшается по интенсивности и практически исчезает после прогревания при 500° . Небольшой максимум около 1440 см^{-1} , который при нагревании до 300 и 400° почти не меняется, при 500 и 600 проявляется резко. Принадлежит ли он деформационным колебаниям и (ОН) — сказать трудно, так как в области валентных колебаний гидроокислов соответствующей полосы, подтверждающей присутствие в структуре групп (ОН), не наблюдается. Возможно, количество гидроокислов лежит за пределами чувствительности метода. По-видимому, полосы как 1440 , так и 1100 см^{-1} отражают особенности структуры изучаемого минерала. В ИК-спектре обычного шеелита эти полосы отсутствуют, так же как и полоса воды.

ИК-спектр типичного гипогенного шеелита характеризуется сильной полосой у 800 см^{-1} (валентные колебания связи $\text{W} - \text{O}$ в тетраэдрах WO_4) и полосой 440 см^{-1} (деформационные колебания связи $\text{W} - \text{O}$). Колебаниями этих связей определяются и полосы 800 и 440 см^{-1} в образцах гипергенного шеелита. При съемке в области $450\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с большим разрешением на препаратах с маслом, приготовленных для всех изученных образцов, обнаруживается еще один максимум в виде ступеньки около 416 см^{-1} , которого в спектре обычного шеелита нет. Интенсивность максимума возрастает от обр. 1 к обр. 4, т. е. в соответствии с содержанием фтора. Особенно наглядно эта зависимость проявляется в изменении отношения интенсивностей полос 416 и 440 см^{-1} (табл. 3).

ИК-спектр, снятый для смеси обычного шеелита и флюорита (взятых в отношении $10 : 1$ соответственно химическому анализу обр. 1, условно рассчитанному на шеелит и флюорит), не дает плеча у 416 см^{-1} , а содержит

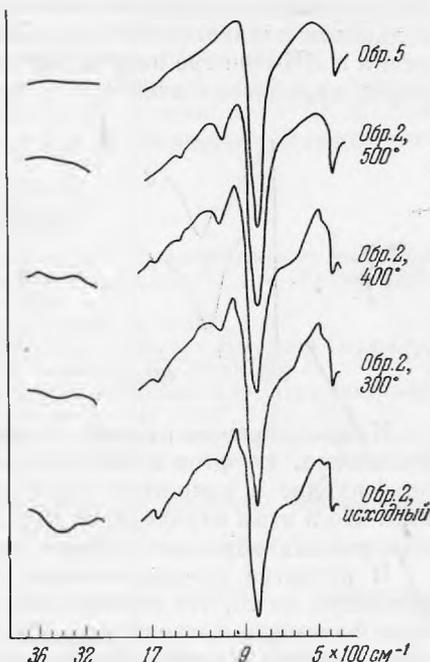


Рис. 3. ИК-спектры поглощения обычного шеелита (обр. 5) и гипергенного шеелита (исходного и нагретого до $300, 400$ и 500° , обр. 2)

Таблица 3

Изменение отношений интенсивностей полос 416 и 440 см^{-1} от содержания в образцах фтора

№ образца	F, %	I_{416}/I_{440}
1	0,67	0,12
2	1,08	0,27
3	1,58	0,33
4	2,07	0,50

лишь полосы, типичные для шеелита (440 см^{-1}) и флюорита ($465\text{—}455\text{ см}^{-1}$). Последняя полоса в спектре гипергенного шеелита (даже в образце с наибольшим содержанием фтора 2,07%) отсутствует (рис. 4), т. е. мы не наблюдаем здесь механической смеси шеелита и флюорита.

Проведенные исследования показали, что состав минерала в основном отвечает составу шеелита (молибдошеелита), но в отличие от него содержит фтор и воду, что существенно отражается на его свойствах. По сравнению с шеелитом он обладает меньшим удельным весом, менее интенсивной люминесценцией в коротких ультрафиолетовых лучах и значительно меньшими показателями преломления. Отмечаются также некоторые различия в ИК-спектре поглощения и, наконец, небольшие отклонения в размерах параметров ячейки.



Рис. 4. ИК-спектры поглощения в области $450\text{—}400\text{ см}^{-1}$

1 — гипергенный шеелит с 2,07% F (обр. 4);
2 — смесь шеелита с флюоритом в отношении 10 : 1

Каким образом входят в минерал вода и фтор, — осталось неясным. Возможно, что фтор и вода (все же в виде гидроксила?) наряду с кислородом] входят в анионную часть, компенсируя имеющийся избыток кальция. Но в этом случае формулы получаются с дробными и непостоянными для разных образцов коэффициентами.

В качестве предположения можно высказать другую точку зрения. Несмотря на то, что имеющимися в нашем распоряжении средствами видимого флюорита в шеелите не обнаружено, он все-таки может быть, но не в виде простой механической примеси, а в виде очень тонких эпитактических сростаний с шеелитом, возникших, возможно, сингенетически с ним.

Близость параметров решеток флюорита и шеелита делает теоретически вполне вероятной возможность закономерного срастания этих двух минералов (a_0 флюорита — $5,46\text{ \AA}$, a_0 шеелита — $5,25\text{ \AA}$, c_0 шеелита примерно в два раза больше — $11,39\text{ \AA}$; см. также дебаеграммы табл. 1).

Известно, что эпитакия обуславливает изменение морфологических особенностей минералов (Франк-Каменецкий, 1964), а также некоторых других свойств, например оптических. Последнее хорошо доказано на примере криптопертитов (Spencer, 1937; Марфуни, 1962). Поэтому существующие отклонения в свойствах гипергенного шеелита не только оптических, но и физических вполне объяснимы с точки зрения эпитакии. Даже характер ИК-спектров поглощения мог измениться, поскольку это была не просто механическая смесь. Единственно непонятным остается наличие в минерале воды.

Для того чтобы окончательно выяснить, какова природа минерала, предполагается продолжить изучение его и прежде всего провести более детальные рентгеновские исследования.

Условия нахождения описанного гипергенного шеелита являются весьма наглядным подтверждением исследований В. С. Мясникова (1941, 1951), который на основании экспериментальных данных пришел к заключению, что в природных условиях миграция вольфрама в зоне гипергенеза может осуществляться в слабощелочных бикарбонатных растворах, которые, воздействуя на ранние вторичные минералы вольфрама (меймакит и тунгстит), растворяли их, а в дальнейшем при условии удаления из раствора CO_2 происходило выпадение вторичного шеелита. В. С. Мясников предполагал, что вторичный шеелит должен был образоваться на

Лянгарском месторождении в Средней Азии, однако там он не был найден, хотя меймакит в качестве промежуточного продукта, а также необходимые для его разложения бикарбонатные воды на Лянгаре имеются. Очевидно, условия там были таковы, что CaWO_4 удерживался достаточно долго в растворе и успевал рассеиваться.

На Акчатау в зоне гипергенеза вольфрам не рассеивался, а быстро выпадал из раствора в виде гипергенного шеелита иногда даже непосредственно на ферритунгстите, который в качестве промежуточного вольфрамowego минерала можно параллелизовать с меймакитом Лянгара. Образованию минерала способствовали, очевидно какие-то особо благоприятные условия, среди которых немаловажную роль играл фтор.

В заключение приносим глубокую благодарность за советы и помощь член.-корр. АН СССР Ф. В. Чухрову, доктору геол.-мин. наук Э. М. Бонштедт-Куллетской и доктору геол.-мин. наук И. Д. Борнеман-Старынкевич.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Д и с т л е р В. В., К у з ь м и н а О. В. О сейригите из молибденового месторождения Восточного Забайкалья. Новые данные о минералах СССР.— Труды Минерал. музея АН СССР, 1966, вып. 17.
- Д а н а Дж. Д. и др. Система минералогии, т. II, полутом 2. ИЛ, 1954.
- К о н о н о в О. В. О составе и некоторых физических свойствах шеелитов Тырнаузского месторождения.— Вестник МГУ, 1960, серия IV, геологич., № 2.
- М а р ф у н и н А. С. Полевые шпаты — фазовые взаимоотношения, оптические свойства, геологическое распределение.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 78.
- М и х е е в В. И. Рентгенометрический определитель минералов. Гостехиздат, 1957.
- М я с н и к о в В. С. Минералы скарнов Лянгарского месторождения в Средней Азии. Изд-во АН СССР, 1951.
- М я с н и к о в В. С. Получение синтетического шеелита и некоторые соображения о его генезисе в природе.— Докл. АН СССР, 1941, 33, № 6.
- Ф и р с о в Л. В. Сейригит на Северо-Востоке СССР.— Докл. АН СССР, 1959, 126, № 1.
- Ф р а н к-К а м е н е ц к и й В. А. Природа структурных примесей в минералах. Изд-во ЛГУ, 1964.
- Э м м о н с В. Вторичное обогащение рудных месторождений. ОНТИ, 1935.
- В у е r s F. M. Tungsten deposits in the Fairbanus distrikt, Alaska.— USGS Bulletin, 1957. 1024-1.
- S p e n s e r E. The potash-soda feldspars. 1. Termal stability. Min. Mag., 1937, 24, N 156.