

В гипергенных условиях ринколит также неустойчив и слабо изменяется, покрываясь желтыми порошковатыми продуктами. В этих продуктах в двух образцах из Пичехоля и Коргердабы химическим анализом М.В. Кухарчик установлено содержание TR_2O_3 — 39,05 и 32,01%; Nb_2O_5 — 4,23 и 3,16% и TiO_2 — 20,00 и 15,33%. Рентгенографическим анализом в них фиксирована фаза анатаза и в единичном случае (Пичехоль) — также бастнезита. При воздействии на эти продукты HCl они иногда слабо вскипают, подтверждая наличие карбоната. Под микроскопом в иммерсионных препаратах в порошковатых продуктах изменения ринколита обычно устанавливается основная дисперсная неопределенная масса (60–80%), бесцветная и изотропная; лимонит (до 10%), гидроокислы Мп, часто — непрозрачный тончайший агрегат анатаза (до 10%) и иногда — тонкодисперсная агрегатно поляризирующая фаза с высоким двупреломлением, напоминающая карбонат. Возможно, среди продуктов разложения ринколита присутствует не только бастнезит, но и анкилит, так как в двух случаях для этих продуктов из Дугдинского массива установлено высокое содержание SrO — 2,90 и 3,26% (Е.А. Фабриковой, методом фотометрии пламени).

ЛИТЕРАТУРА

1. Капустин Ю.Л. Особенности строения, состав и распределение редкометалльных минералов в пегматитах нефелиновых сиенитов Восточной Тувы. — В кн.: Закономерности распределения редкометалльной минерализации в пегматитах. М.: Наука, 1969.
2. Власов К.А., Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Ловозерский щелочной массив. М.: 1959.
3. Семенов Е.И. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1972.
4. Булах А.Г., Капустин Ю.Л. Гетценит из щелочных пород Турьего полуострова (Кольский полуостров). — Зап. Всес. минер. об-ва, ч. 102, вып. 4, 1973.
5. Минералы. Т. 3. М.: Наука.

УДК 549.0

В.А. КОРНЕТОВА, С.Е. БОРИСОВСКИЙ, Р.В. БОЯРСКАЯ, В.С. МАЛОВ

О ПРИРОДЕ "ВОЛЬФРАМОИКСИОЛИТА"

В 1969 г. группой исследователей ВИМС во главе с А.И. Гинзбургом впервые был описан минерал под названием "вольфрамоиксиолит" [1], который квалифицировался этими авторами как разновидность иксиолита — оловянного тантало-ниобата с наименьшими в этой группе параметрами элементарной ячейки, у которого вместо олова оказался вольфрам. Генетическая принадлежность минерала не была установлена, так как не было известно само месторождение.

Описанный "вольфрамоиксиолит" оказался в тесном сростании с другими минералами, причем от некоторых из них авторы при отборе материала для химического анализа не могли освободиться. Такими минералами оказались ильменит, микроклин, флюорит, кварц и неизвестный, развивающийся по "вольфрамоиксиолиту" ближе не установленный минерал со структурой вольфрамита лимонно-желтого цвета.

Химический состав минерала помимо главных элементов — Nb, Ta и W, отличался содержанием более 1% TiO_2 , ZrO_2 , UO_2 и H_2O .

К сожалению, при описании "вольфрамоиксиолита" как нового минерала авторы допустили ряд неточностей и ошибок, на которые им было указано И.Д. Борнеман-Старынкевич [2].

В 1976 г. И.Д. Борнеман-Старынкевич [3] вновь исследовала тот же образец, который изучался А.И. Гинзбургом в 1969 г. с целью устранения ошибок и уяснения природы минерала. Был установлен правильный удельный вес (6,7), совпадающий с рентгеновской плотностью (6,71). Показано наличие в минерале молекулярной (не структурной воды), механической примеси микроклина, ильменита, циркона, рутила, урано-калиевого минерала, фазы без вольфрама, содержащей Nb, Ta, Мп, а также отсутствие в основном составе U, Zr, Al, Si и K. На кривых профилирования показано синхронное колебание Fe и W, изоморфное замещение Nb—Ta, W—Ta (или включение $\text{Mn}(\text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ в основном составе), отсутствие закономерности в колебаниях содержаний W и Nb [3]. По мнению авторов, основной состав складывается элементами Nb, Ta, W, Fe, Мп, Ti, но у них не было уверенности в существовании одной фазы. Напротив, расчет анализа после вычитания примесей хорошо укладывался в состав 60% $\text{Fe}(\text{Mn})\text{WO}_4$ и 40% $\text{Mn}(\text{Fe})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$. Авторы высказали предположение, что ми-

Таблица 1

Химический состав "вольфрамоксиолитов" из различных месторождений

Оксиды	Гинзбург и др. [1]	Амичба и др. [4]	Обр. 74а, ан. 1.	Обр. 74		
				светло-серый, ан. 2	темно-серый, ан. 3	серый, ан. 4
MnO	7,40	12	4,36	6,29	1,02	1,43
PbO	—	—	—	0,13	2,31	1,52
FeO	10,35	3,5	12,78	9,32	5,87	7,19
SiO ₂	—	—	—	0,30	4,71	3,35
TiO ₂	0,63	0,6	8,36	4,21	7,73	7,73
SnO ₂	—	2	—	0,46	0,61	0,57
ZrO ₂	2,71	—	—	1,46	2,60	2,44
UO ₂	5,25	1,00	0,11	—	—	—
Nb ₂ O ₅	24,62	38,1	34,53	51,06	52,42	52,98
Ta ₂ O ₅	7,76	10,9	8,36	13,25	14,23	14,52
WO ₃	36,87	27,9	22,87	14,76	4,87	5,23
Сумма	100,00*	100**	98,27	101,25	97,01	96,36
Метод, анализ	Химический анализ из 1 гр.	Микрозонд	Микроанализатор В.С. Малов. Ан. 2–4 на формулу не рассчитываются Ан. 1 (Fe _{0,45} ²⁺ Mn _{0,16} Nb _{0,66} Ta _{0,13} W _{0,25} Ti _{0,27} Zr _{0,08}) ₂ O _{4,03}			

*В сумму входят: CaO—0,56; **Sc₂O₃—4,0; MgO—0,20; H₂O⁺—2,60; H₂O⁻—0,39; SrO—0,01; TR—0,16; ThO₂—0,46.

нерал представляет собой мельчайшую смесь минералов типа вольфрамит и колумбита (воджинита?), однако оставили вопрос открытым.

В 1976 г. Т.М. Амичба и Л.С. Дубакина [4] описали минерал, названный ими так же вольфрамоксиолитом. Последний образует микровключения размером 0,0006–0,02 мм в касситерите из месторождений грейзенового типа касситерито-кварцевой формации. Химический состав его, установленный микрозондом, приводится в табл. 1. Авторы подтверждают однородность их вольфрамоксиолита тем, что при расчете химического анализа на вольфрамит, остающиеся элементы в формулу колумбита "не конструируются" [4]. Помимо вольфрамоксиолита, эти авторы отмечают во включениях в касситерите также колумбит и зерна ксиолита варьирующего состава, содержащие то более Nb, то более Sc, W и Ti при относительно одинаковом содержании других компонентов (Ta, Fe, Mn, U, Sn).

При изучении минералогии пегматитов одного из месторождений Сибири был найден минерал, который по своему химическому составу оказался весьма похожим на вышеописанные как в [1], так и в [4]. Отличие вновь найденного минерала при первом исследовании состояло в основном в меньшем содержании вольфрама и в значительно большем — Ti, Nb и Ta. Найденный нами вольфрамсодержащий тантало-ниобат (назовем его условно "вольфрамоксиолитом") встречается обычно на кристаллах берилла, которые образуют гнезда на границе гигантского кварцевого блока с частично альбитизированным пегматитом блокового сложения.

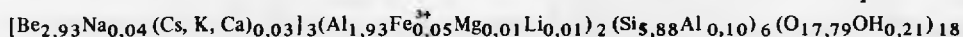
Берилл желто-зеленый, участками полупрозрачный в больших толстых кристаллах, несущих грубую штриховку по призме, отвечает по своему составу так называемому *n*-бериллу (см. табл. 2). Берилл вокруг "вольфрамоксиолита" радиально растрескивается.

Вкрапления найденного нами "вольфрамоксиолита" достигают размеров в среднем 0,5×1 см и представляют собой радиально-лучистые сростки ромбовидных кристаллов (рис. 1, а, б, в), острые концы которых черепитчато налегают друг на друга по периферии сростка. Иногда в шлифах можно видеть даже отдельные кристаллы с призмой и головкой. Грани их вицинальны, часто несут грубую штриховку, темно-свинцовосерого, почти черного цвета, матовые с тусклым блеском. Вкрапления в берилле порой располагаются цепочкой. Твердость около 5; вдоль кристалла минерал более тверд, а поперек кристалла более мягок и дает серый порошок при надавливании иглой. В изломе выделение — сросток обнаруживает значительную неоднородность, хорошо различимую под биноклем даже при незначительном увеличении. Так, в краевых частях или с одного конца минерал (рис. 2, а, б) свинцово-черный, излом тонкозернистый, шероховатый, блеск матовый, черта серо-черная, с едва заметным буроватым от-

Таблица 2

Химический состав берилла. Аналитик Осолодкина Г.А.

Оксиды	Вес. %	Атомные количества		Эл. яч.	W _к
		катиона	аниона		
SiO ₂	64,86	1,0795	2,159	5,8825	23,53
TiO ₂	0,01	0,0001	0,0002	0,0005	—
Al ₂ O ₃	19,04	0,3735	0,5603	2,0353	6,10
Fe ₂ O ₃	0,72	0,0090	0,0135	0,0490	0,147
MnO	0,05	0,0007	0,0007	0,0038	0,00
MgO	0,08	0,0019	0,0019	0,0103	0,02
CaO	0,06	0,0010	0,0010	0,0054	0,010
Na ₂ O	0,24	0,0076	0,0038	0,0414	0,04
K ₂ O	0,21	0,0044	0,0022	0,0239	0,02
Li ₂ O	0,033	0,0022	0,0011	0,0119	0,01
Rb ₂ O	0,0035	0,0000	0,0000	0,0000	—
Cs ₂ O	0,044	0,0003	0,0001	0,0016	—
BeO	13,46	0,5384	0,5384	2,9339	
H ₂ O	0,58	0,0644	0,0322	0,3509	
п.п.п.	0,46				
Сумма	99,85	2,0186			
		$k = 0,183509$		35,79	0,35 - 0,21 =
				18	= 0,14 (ОН) .
				17,79	Избыток ОН, что
					составляет 0,23%
					H ₂ O



тенком. В центральных частях сросток уже становится черным, обладает смолистым блеском на гладком раковистом изломе, черта угольно-черная, иногда такой участок бывает коричневым и тогда он очень похож на застывший столярный клей. Черта такого участка серо-черная с зеленовато-бурым оттенком. Кроме того, в изломе таких участков можно видеть своеобразные узкие и длинные поры, вытянутые в одном направлении или располагающиеся радиально. Поперечный размер этих пор не более нескольких сотых миллиметра, а в длину 1–1,5 мм. Как правило, они заполнены желтым очень тонкозернистым полупрозрачным урансодержащим минералом (рис. 2, в, з), описание состава которого приводится ниже.

Помимо берилла, "вольфрамооксиолит" тесно ассоциирует с монацитом, ильменорутилом (струверитом), а также цирконом, включения которого в самом минерале были обнаружены при сканировании микросондом, так же, как это отмечалось и в [2].

В полированных шлифах невооруженным глазом отчетливо видны всегда два участка: шероховатый (тонкозернистый) и чистый гладкий, блестящий. Последний почти всегда несет включения уранового минерала.

При изучении полированных шлифов в отраженном свете картина строения выделений оказалась очень сложной. Выявилась сильная неоднородность даже тех участков, которые прежде, под бинокляром, казались вполне гомогенными. В отраженном свете четко видны четыре минерала очень мелких размеров, разной отражательной способности; границы их между собой, как правило, зазубрены. Зубчатые контуры, по-видимому, самая характерная особенность этих минералов, форма выделений неопределенная. Иногда встречаются мирмекитоподобные, червеобразные контуры взаимного прорастания. При увеличении в 400 раз особенно четко видна негомогенность изучаемых образцов "вольфрамооксиолита", представленная тончайшим прорастанием четырех фаз.

Кроме них, наблюдается еще один минерал, обладающий высоким рельефом и хорошими кристаллографическими ограничениями. Эта фаза наиболее однородна, хотя также пронизывается мельчайшими включениями. Отражательная способность сравнительно с другими фазами очень высокая, минерал кажется почти белым в отраженном свете. Удалось получить рентгенограмму этой фазы. Она оказалась принадлежащей рутилу или точнее ильменорутилу (см. ниже химический состав этой фазы) (рис. 3). Фаза № 1 по площади в шлифах обычно превалирует над другими. Обладает наиболее высокой отражательной способностью после ильменорутила. Цвет в отраженном свете светло-серый с чуть желтоватым оттенком. В ней размещаются помимо ильменорутила

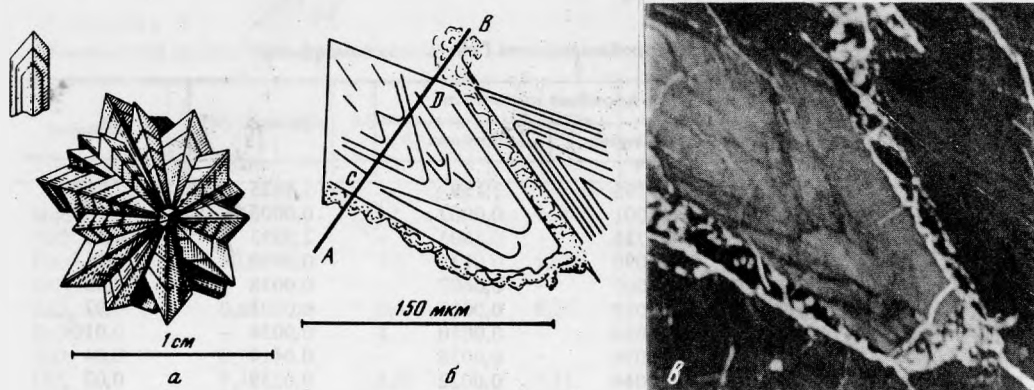


Рис. 1. Радиально-лучистые сростки кристаллов "вольфрамоксиолита"

a — увел. 4, *б* — увел. 330, рисунок с фотографии, *в* — растровое изображение в поглощенных электронах, квадрат 150 x 150 мкм

серая и темно-серая фазы сложных извилистых очертаний (рис. 4). Эта фаза в краевых частях сростков имеет очертания копьевидных кристаллов. Остальные фазы различаются лишь по светоотражению, выделения их очень мелки и пронизывают друг друга.

Химический состав всех фаз первоначально изучался на микроанализаторе системы "Самека" В.С. Маловым (см. табл. 1) с параллельным исследованием их в отраженном свете.

Фазы № 3 (темно-серая) и 4 (серая) обнаруживают довольно большое сходство в составе, к которому ближе стоит фаза № 2 (светло-серая) по содержанию тантала и ниобия, однако количества вольфрама и титана иные. В фазах № 3, 4 вольфрама втрое меньше, зато титана почти в два раза больше. В то же время фаза № 1, резко отличаясь от фаз № 2–4, ближе всего к химическим составам минералов, описанным в работах [1] и [4].

Расчет химических анализов всех фаз показал, что удовлетворительно они не рассчитываются. Расчет фазы № 1 (обр. 74а) на предполагаемые минералы дал: тантало-ниобата ($A_1V_2O_6$) — 56%, вольфрамита — 30%, рутила — 8,36% и около 5% циркона, т.е. соотношения между вольфрамитом и колумбитом обратные тем, которые приводятся в работе [3] (вольфрамита 60%, колумбита 40%). В другом случае расчет фазы № 3 (обр. 74) дал: тантало-ниобата ($A_1V_3O_8$ — иксиолит?) — 90%, вольфрамита — 6,37% и циркона — 3,45%.

Из всего сказанного видно, что во всех приведенных случаях имела место смесь минералов, одни из которых очевидны и видны при сканировании (например, циркон), другие же находятся в столь тесном взаимопрорастании, и размер их столь мал, что получить состав минералов, слагающих эту смесь, даже на микроанализаторе практически нельзя.

Осложнение при расчетах вызывается еще и тем, что основные элементы, слагающие состав "вольфрамоксиолита" (Fe, Mn, Ta, Nb, Ti и W) могут по-разному быть распределены между предполагаемыми здесь минералами. Так, Fe, Mn, Nb и Ta могут входить, помимо основного танталониобата (колумбит, тапиолит? или иксиолит), в состав рутила, образуя ильменорутил [5] или стрюверит. В то же время титан, помимо рутила, может входить в состав как тантало-ниобатов, так и вероятного ильменита (хотя в нашем случае он не был зафиксирован).

Самым "надежным" элементом при расчетах подобного рода мог бы быть вольфрам, почти целиком входящий в состав предполагаемого здесь вольфрамита. Однако известно и достаточно хорошо изучено [6–9] вхождение в этот минерал незначительных количеств (максимум единицы процента) пентаоксидов Ta и Nb, как изоморфно, так и в виде включений тантало-ниобатов, находящихся в прямой связи с генезисом вольфрамита.

Шрёкке [10] экспериментально показал, что с повышением температуры образования повышаются и пределы изоморфизма Ta и Nb в вольфрамитах, т.е. при высоких температурах в вольфрамит может входить много Ta и Nb, а с ее понижением происходит распад до этого гомогенной смеси с образованием минералов, близких по своему составу к тем элементам, которые здесь есть, т.е. к колумбиту или микролиту и т.д.

В вольфрамитах из грейзенов грейзенизированных и альбитизированных гранитов

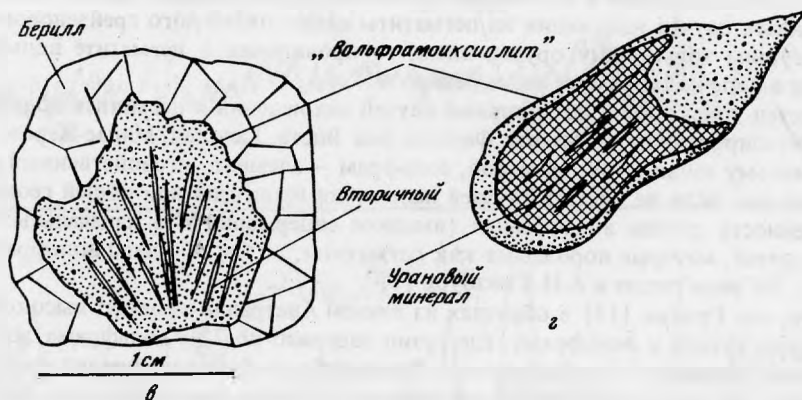
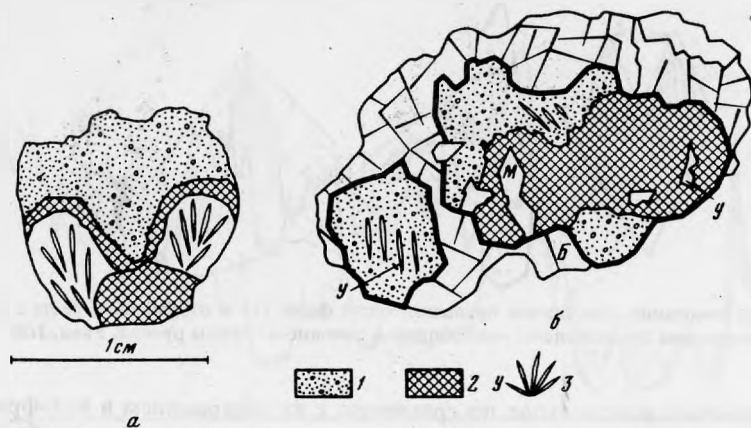


Рис. 2. Сrostок кристаллов "вольфрамоксиолита" в изломе

а: 1 — шероховатый зернистый излом, цвет темно-серый, 2 — раковистый излом, смолистый блеск, цвет черный, 3 — "щетка" — тонкое переслаивание вторичного уранового минерала (у) с "вольфрамоксиолитом";

б — то же в прозрачно-полированном шлифе, увел. 100, Б — берилл, М — монацит;

в — узкие поры "вольфрамоксиолита", заполненные вторичным урановым минералом. Произвольный скол;

г — то же в прозрачно-полированном шлифе, увел. 100

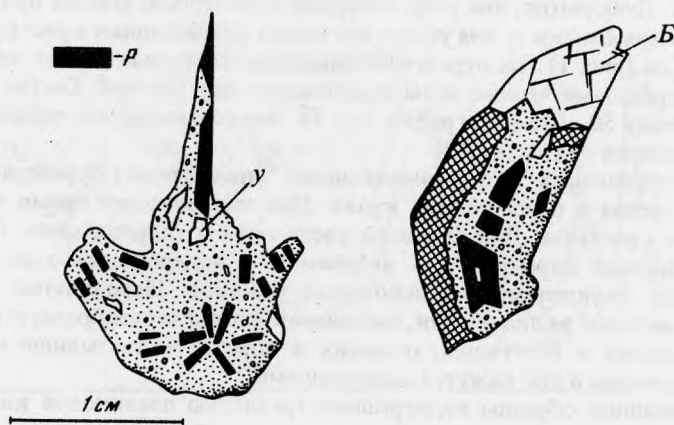


Рис. 3. Выделения — "островки" минералов группы ильменорутила в "вольфрамоксиолите", у вторичный урановый, Б — берилл, P — рутил

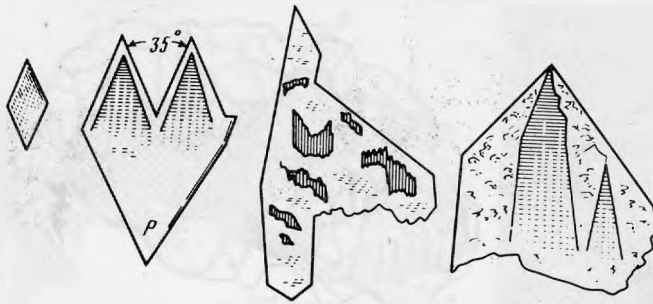


Рис. 4. Копьевидные очертания кристаллов превалирующей фазы (1) в отраженном свете с включениями и без них. Включения представлены минералами в основном группы рутила. Увел. 100

содержание пятиокисей всегда выше по сравнению с их содержанием в вольфрамитах из гидротермальных жил. В то же время содержание вольфрама в тантало-ниобатах редкое явление, а в тантало-ниобатах из жил гранитных пегматитов вообще не известно. Если четко различать данные о пегматитах и таковые о грейзеновых месторождениях и не рассматривать случаи наложения на пегматиты самостоятельного грейзенового процесса с присущим только ему оруденением, то проявления в пегматите вольфрама, в том числе и в виде вольфрамита очень редки.

Нам известен только один достоверный случай нахождения в пегматите вольфрамита — в альбитизированном пегматите Фазенда-Боа Виста, Галилея, Минас-Жераес [11]. Судя по немалому количеству примеров, вольфрам — элемент, не свойственный пегматитам и чужд им, если не считать случаев наложения процессов или общей геохимической зараженности района вольфрамом (высокое содержание W в изначальных материнских гранитах, которые порождают как пегматиты, так и кварц-вольфрамовые жилы и т.д.). Об этом пишет и А.И. Гинзбург [1].

Интересно, что Грэхэм [12] в образцах из Южной Австралии отмечает высокое средство структуры рутила к вольфраму, где рутил содержит до 0,5% вольфрама, хотя других вольфрамсодержащих минералов нет. Таким образом, можно предположить, что в нашем случае какая-то часть вольфрама входит и в решетку ильменорутила, что то же самое (что рутил) в отношении структуры.

Для внесения ясности мы решили исследовать еще несколько образцов нашего "вольфрамооксиолита". С этой целью С.Е. Борисовский на микроанализаторе системы "Саттека" сделал небольшой профиль (см. рис. 1, β и 5) АВ, через участок шлифа и снял его в растровом свете. Полученные кривые поведения отдельных элементов полностью совпадают с кривыми, приводимыми в работе [3]. Наблюдаются такие же синхронные колебания между Fe и W, W и Та, а также Ti и Nb и отсутствие таковых между W и Nb. Снимок в растровых лучах обнаружил интересную картину зонарного строения изучаемого объекта. Любопытно, что углы зонарных кристаллов, снятых при очень большом увеличении, очень близки к тем углам, что имеют ромбовидные кристаллы в сростках-выделениях (см. рис. 1). На отрезке CD наблюдаются черные тонкие зоны на белом фоне, а за его пределами черные зоны преобладают над белыми. Состав фазы CD виден на кривых между 50–100 (см. график рис. 5). Это соответствует соединению Fe, Nb, Ti. Участок AC отличен от участка DB.

В прозрачных шлифах "вольфрамооксиолит" просвечивает буро-красным лишь местами и в основном в более тонких краях. При этом погасает прямо параллельно бисектрисе угла кристалла. При большом увеличении и сильном свете (с линзой Лазо) видна своеобразная директивность неделимых с поперечными отростками, а также очень высокое двупреломление некоторых участков. Шероховатые тонкозернистые участки переполнены включениями, имеющими иногда червеобразную форму, в то время как в гладких и блестящих, похожих в образце на застывший столярный клей, включения не видны и они кажутся однородными.

Пришлифованные образцы подвергались травлению плавиковой кислотой, которая действует мгновенно (1–2 с), особенно быстро протравливаются неоднородные участки. Участки аншлифа, которые соответствуют коричнево-черному клееподобному минералу, дают после травления вытянутые борозды — удлинненные ромбы, которые при большом увеличении оказываются закономерными сростками, напоминающими структуры распада. Микроструктура минерала изучалась методом двухступенчатых целлю-

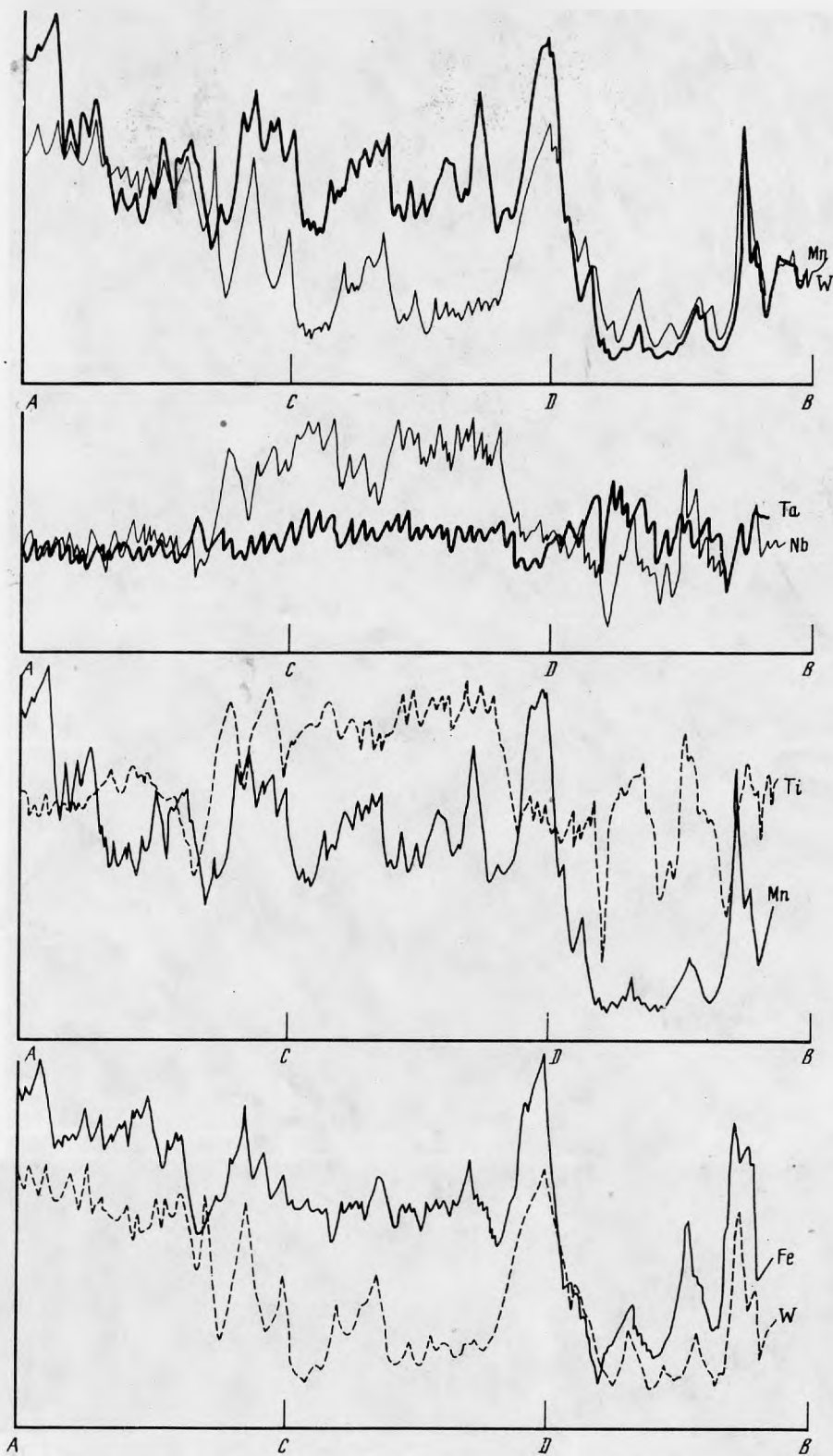


Рис. 5. Графическое изображение состава фаз "вольфрамоксиолита" на электронном зонде. Профиль через участок шлифа A-B (см. рис. 1, б)

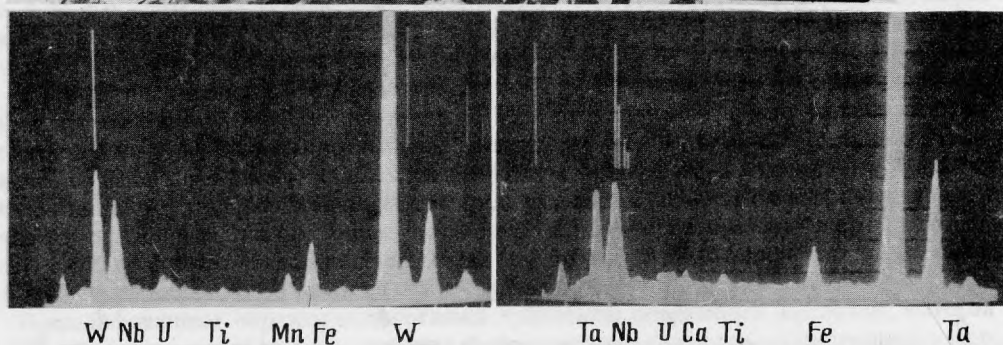
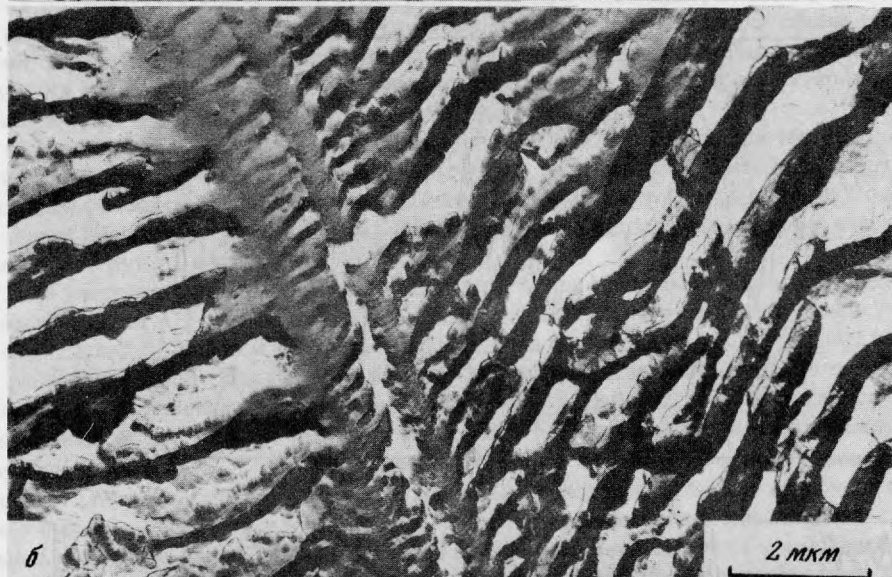
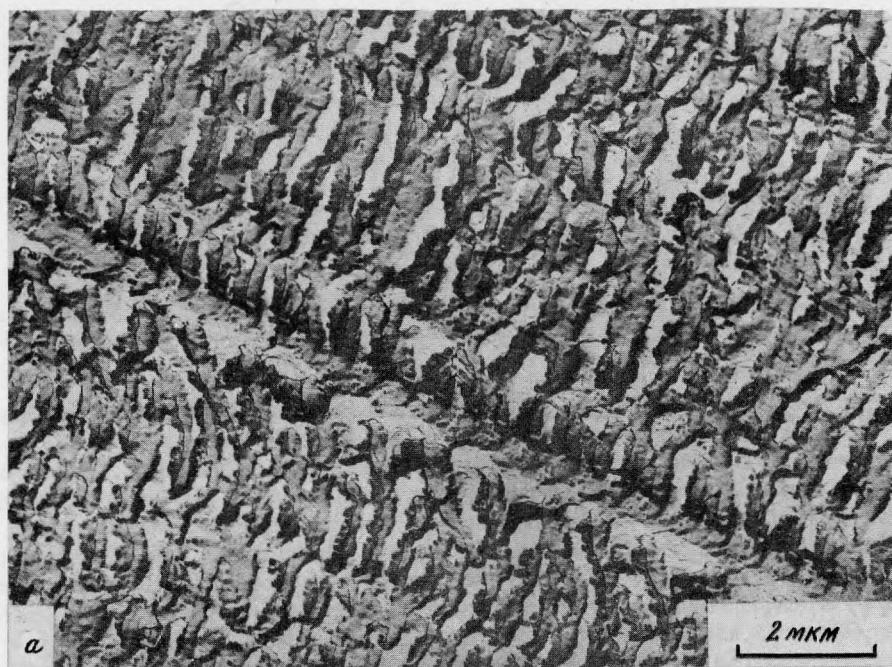


Рис. 6. Электронномикроскопический снимок образца "вольфрамоксиолита", протравленного HF
a – увел. 9 000, *б* – увел. 13 000 *в, г* – кривые распределения элементов в фазах структур распада:
 вольфрамит (серое), колумбит (белое)

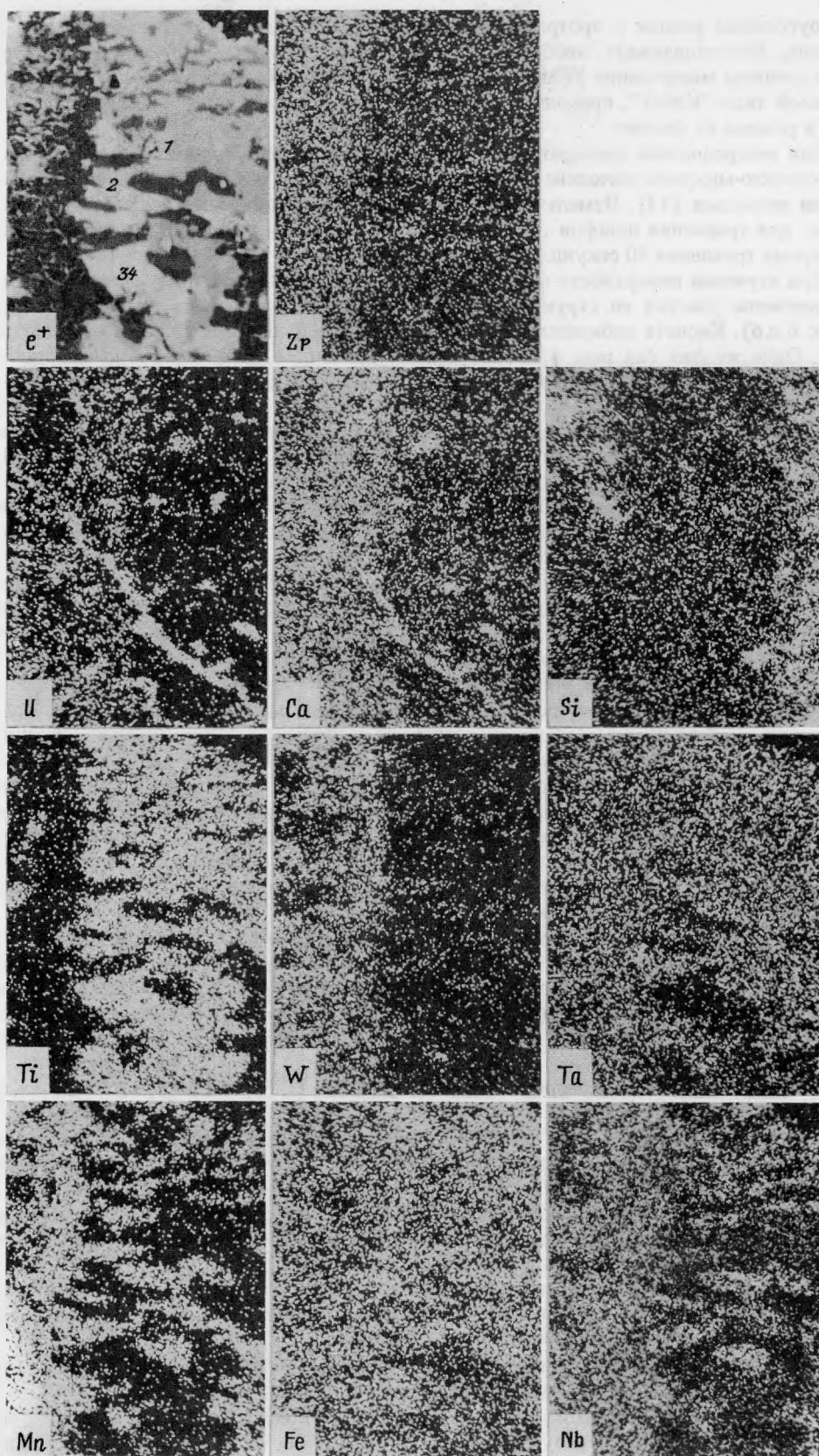


Рис. 7. Химический состав точек № 1, 4, 2, 3, обр. 74-11

Растровое изображение в поглощенных электронах — e^+ (квадрат 200 X 200 мкм), в рентгеновском излучении K_{α}

лозоугольных реплик с протравленных шлифов в электронном микроскопе ББС-500 (Тесла, Чехословакия); особенности его химического состава были определены в электронном микроскопе УЕМ-100С (Япония), снабженном микроанализационной приставкой типа "Кебех", пригодной для химического анализа микроскопических объектов в режиме на просвет.

Для микроанализа препараты готовились в виде водных суспензий, осажденных на электронно-микроскопические сеточки, предварительно покрытые коллодиево-угольными пленками [13]. Измельчение образца для суспензий осуществлялось ультразвуком; для травления шлифов использовалась концентрированная плавиковая кислота, время травления 80 секунд.

При изучении поверхности протравленного шлифа в электронном микроскопе были обнаружены участки со структурами, характерными для распада твердых растворов (рис. 6, а, б). Кислота избирательно растворила образец, выявив тесное срастание двух фаз. Одна из фаз (на рис. 6, а более темное) является преобладающей и составляет 60–65%. Она представлена системой параллельных друг другу вытянутых листовидных образований, составляющих в длину 2–3, а в ширину – менее 1 мкм. В соответствии с анализом картин реплик с протравленного шлифа эта фаза значительно растворилась в процессе травления, и на поверхности шлифа образуется отрицательный рельеф. Другая фаза (светлые выделения на рис. 6, а) также представляет собой вытянутые образования, длиной 2–3 и шириной 0,25–0,5 мкм; плавиковая кислота на нее не действует (или слабо), поэтому фаза образует выступы на поверхности протравленного шлифа.

Помимо четко выявленных двух фаз на рис. 6, а, б можно увидеть еще систему протравленных борозд, идущих параллельно друг другу; глубина этих борозд различна, расстояние между ними варьирует в пределах нескольких миллимикрон, а протяженность их составляет несколько десятков мкм. Наблюдаемые борозды свидетельствуют о наличии в образце ослабленных зон (зон роста, двойников и т.п.). Аналогичная зональность наблюдалась, как описывалось выше, и в растровом свете (рис. 1, в).

При тщательном рассмотрении микрофотографии можно заметить (рис. 6, а, б), что вдоль листовидных выделений темной фазы располагаются тончайшие шнуровидные трещинки (0,01 мкм в ширину), которые проходят по самому дну вытравленной фазы. Судя по их еще более темной окраске, эти трещинки свидетельствуют о наличии участков более глубоко протравленных, чем рассмотренная листоватая фаза. Не исключено, что вдоль этих направлений располагаются тончайшие выделения какого-то легко растворимого минерала, который так же образовался вследствие распада твердого раствора. В пользу этого предположения свидетельствует ориентация трещинок: они располагаются параллельно выделениям листоватой фазы.

При изучении в электронном микроскопе химического состава фаз было установлено, что преобладающая фаза содержит элементы Fe, Mn, W, Nb (рис. 6, в) часто в ней присутствует примесь Ti и почти всегда фиксируются следы урана. Фазы указанного состава имеют в суспензии вид пластиночек или их обломков, что вполне согласуется с тем, что можно наблюдать на реплике. В нескольких образцах этой фазы отмечалось присутствие селена.

В составе второй фазы были установлены: Nb, Ta, Ti, Fe, Mn, иногда отмечались следы урана (рис. 6, г).

Таким образом, становится очевидно, что наиболее легко травящаяся преобладающая фаза принадлежит вольфрамиту, вторая (слабо или почти не травящаяся за 80 с) – тантало-ниобату типа колумбита.

Принадлежность тантало-ниобата к колумбиту подтверждается также, помимо расчетов микронзондовых анализов (см. ниже), дебаеграммой, полученной как от непрокаленного, так и от прокаленного до 1000° материала.

Интересно, что после прокаливании участки с раковистым изломом и сильным блеском исчезли полностью, весь материал стал одинаково тонкозернистым, почти однородным, и появилась яркая радужная пленка побежалости.

Взаимоотношения вольфрамитов и колумбитов напоминают распад твердого раствора, где каркас слагается вольфрамитом, а промежутки выполнены колумбитом.

Третья, наиболее легко протравливающаяся фаза, принадлежит, по-видимому, неизвестному урановому минералу состава U, Fe, W, Nb. Состав последнего минерала подтверждается косвенно составом вторичного желтого минерала, который выделяется внутри нашего "вольфрамооксиолита" в многочисленных порах и пустотках (см. рис. 2, б, в, г) (см. ниже).

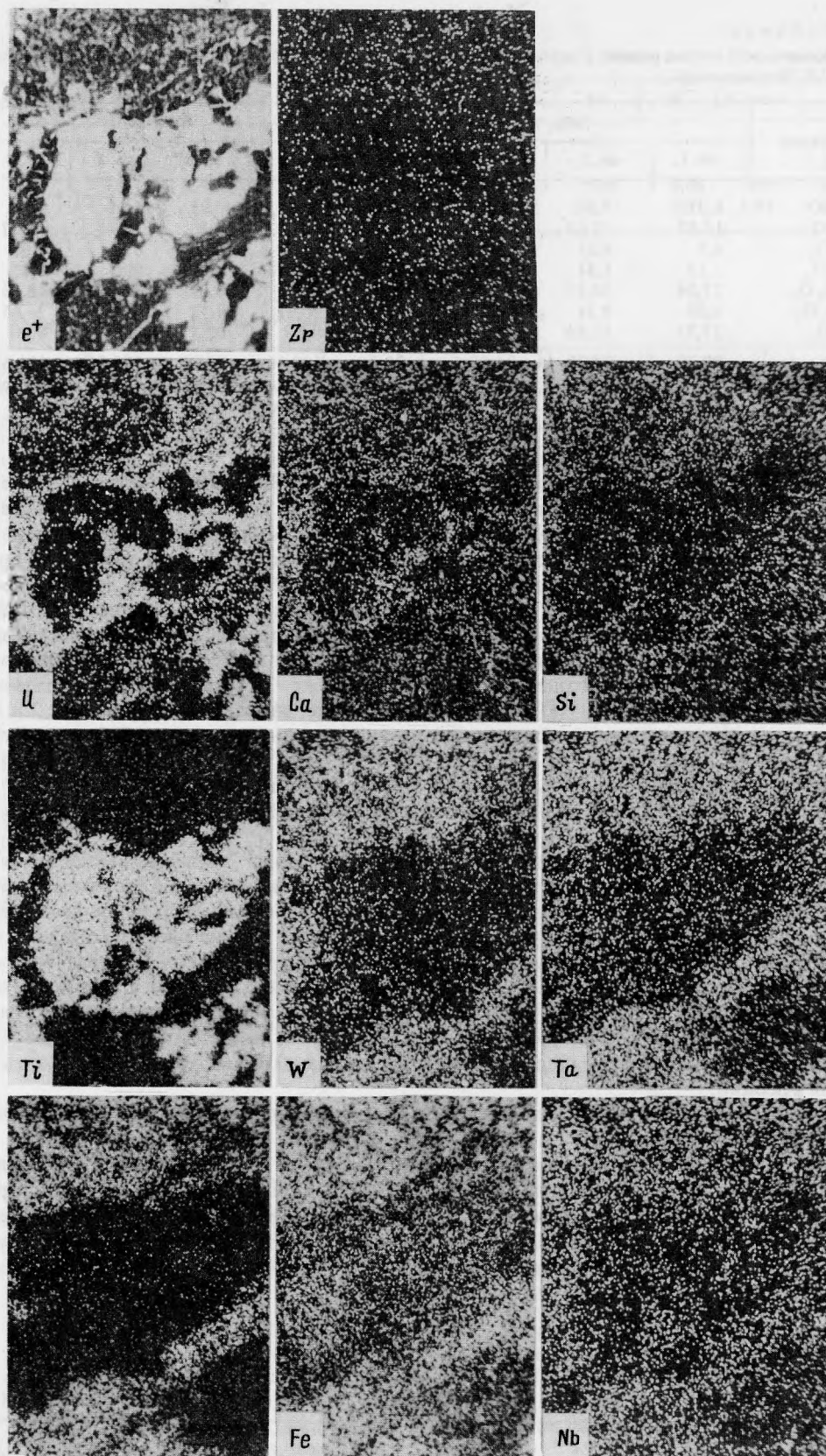


Рис. 8. Развитие (замещение) вторичного уранового минерала, обр. 74

Растровое изображение в поглощенных электронах — e^+ (200×200 мкм), в рентгеновском излучении K_{α}

Таблица 3

Химический состав разных участков шлифа "вольфрамоксиолита" из пегматитов. Аналитик С.Е. Борисовский

Окислы	Обр. 74-III				Обр. 74-II			
	ан. 1	ан. 2	ан. 3	ан. 4	ан. 1	ан. 4	ан. 2	ан. 3
MnO	6,31	4,54	4,82	3,82	0,08	0,05	5,25	5,65
FeO	13,57	12,63	11,81	12,04	6,39	3,43	11,46	11,57
TiO ₂	4,5	4,51	4,98	4,82	62,30	84,75	6,12	7,05
SnO ₂	1,13	1,31	1,21	1,30	0,84	0,31	0,85	0,45
Nb ₂ O ₅	27,54	30,15	31,37	31,42	9,57	6,09	42,01	45,36
Ta ₂ O ₅	8,56	9,21	9,74	9,19	20,91	4,72	31,47	24,65
WO ₃	37,77	31,93	30,12	29,76	0,27	0,55	3,50	6,90
С у м м а	99,39	94,29	94,05	92,35	100,36	99,90	100,66	101,63

В образце 74-II ан. 1 и 4 принадлежат разным точкам одного и того же зерна.

Исследуя под микроанализатором стекловатые (клееподобные) участки нашего "вольфрамоксиолита", казавшегося до исследования их под электронным микроскопом гомогенными, мы получили довольно близкие по химическому составу анализы, которые не очень хорошо, но все же рассчитываются на формулу A_2O_4 (иксиолит, воджинит?) (табл. 3 и 4). Помимо стекловатых (клееподобных) участков исследовался также состав тонкозернистых (шероховатых в изломе), которые отличались высоким рельефом и высокой отражательной способностью. Они просвечивали в тонких срезах при сильном свете красно-бурым (рис. 4). Эти участки оказались также состоящими из различных минералов. В одном и том же зерне (рис. 7) точка № 1 (ан. 1) дала состав стрюверита, точка № 4 (ан. 4) — ильмено-рутила, анализы 2 и 3 (точки № 2 и 3) хорошо рассчитываются на смесь трех фаз: ильменорутила, вольфрамит и колумбита, которых в № 2 содержится: 6; 4,5 и 89%, а в № 3: 7, 9 и 85% соответственно. Присутствие олова в этих анализах не исключает возможности воджинита также.

Ниже приводится расчет всех анализов разных точек обр. 74-II на общую формулу A_2O_4 (табл. 5).

В агрегате минералов, который мы называем условно "вольфрамоксиолитом", как уже отмечалось ранее, есть пористые участки, которые заполнены вторичным урансодержащим минералом. Поры располагаются часто веером, минерал, заполняющий их, лимонно-желтого цвета, очень хрупкий, полупрозрачный, внешне очень похож на серу (рис. 2, б, в, г). В иммерсионном препарате видно, что этот желтый минерал состоит из мелкокристаллической, точнее мелкочешуйчатой массы, которая агрегативно погасает и содержит удлиненные волокна-веретенца (табл. 6). Эти веретенца погасают волнисто, но параллельно нитям микроскопа. При одном николе волоконца видны отчетливо. При двух николях их двупреломление порядка 0,012, показатель преломления очень высокий.

Размеры его выделений позволили изучить его на микроанализаторе в прозрачно-полированном шлифе.

При анализе на микроанализаторе материал минерала горит и испаряется. Мы сделали предположение, что недостаток в сумме анализа можно отнести за счет воды, присутствие которой уже было показано в работе [3], которая составляет около 3% веса всего "вольфрамоксиолита". Теперь становится ясно, что вода принадлежит вторичному урановому минералу. Этот минерал развился (рис. 8), используя материал более

Таблица 4

Расчет анализов разных точек обр. 74-III

Анализ	Fe	Mn	Nb	Ta	W	Ti	Sn	Сумма	O
1	0,50	0,24	0,55	0,10	0,43	0,15	0,02	1,99	4,02
2	0,49	0,18	0,64	0,12	0,39	0,16	0,02	2,00	4,09
3	0,46	0,19	0,66	0,12	0,36	0,17	0,02	1,98	4,11
4	0,48	0,15	0,68	0,12	0,37	0,17	0,02	1,99	4,13

Таблица 5

Расчет анализов разных точек образца 74-II

Анализ	Ti	Fe	Mn	Nb	Ta	Sn	W	Сумма	O
1	1,49	0,17	—	0,14	0,18	0,01	—	2	3,99
4	1,80	0,08	—	0,08	0,04	—	—	2	3,98
2	0,19	0,40	0,19	0,80	0,36	0,01	0,04	1,99	4,03
3	0,22	0,40	0,20	0,84	0,27	0,01	0,07	2,01	4,04

Таблица 6

Химический состав вторичного уранового минерала. Обр. 74*

Оксиды	Ан. 1	Ан. 2	Ан. 4	Оксиды	Ан. 1	Ан. 2	Ан. 4
MnO	0,96	0,90	0,97	Ta ₂ O ₅	4,20	3,27	3,13
FeO	1,48	1,58	1,90	WO ₃	10,67	7,78	8,69
Al ₂ O ₃	0,52	0,63	0,53	UO ₃	50,82	52,39	54,83
TiO ₂	4,35	3,33	4,91	Сумма	88,07	86,47	88,54
Nb ₂ O ₅	15,07	16,60	13,56	H ₂ O	11,93	13,53	11,46

*Прозрачный желтый материал.

Таблица 7

Расчет анализа 2 вторичного уранового минерала

Оксиды	Вес. %	Атомные количества		Содержание в з. яч.		W _k
		катиона	аниона	катиона	аниона	
MnO	0,90	0,0126	0,0126	0,0065	0,0065	0,0130
Fe ₂ O ₃	1,76	0,022	0,033	0,0114	0,0174	0,0342
Al ₂ O ₃	0,63	0,0124	0,0186	0,0064	0,0096	0,0192
TiO ₂	3,33	0,0417	0,0834	0,0213	0,0432	0,0852
Nb ₂ O ₅	16,60	0,1248	0,3120	0,0648	0,1619	0,3240
Ta ₂ O ₅	3,27	0,0146	0,0365	0,0076	0,0189	0,0380
WO ₃	7,78	0,0335	0,1005	0,0173	0,0521	0,1044
UO ₃	52,39	0,1831	0,5493	0,0950	0,2850	0,5700
Сумма	100,00	1,9269	1,8870	0,9996	0,9789	1,9572

Примечание. $k=0,5189682$. Учитывая, что состав определен на электронном зонде, неизвестность степени окисления Mn, можно принять формулу этого минерала: $(U, Fe, Mn)_2 (Ti, Nb, Ta, W)_1 O_6 \cdot 4H_2O$.

Таблица 8

Межплоскостные расстояния вторичного уранового минерала

N	I	d _α	N	I	d _α	N	I	d _α
1	2	5,32	7	8	2,874	13	1	1,760
2	1	(4,86)	8	10	2,832	14	1	1,715
3	5	4,44	9	2	(2,363)	15	1	1,680
4	1	3,83	10	4	2,148	16	1	(1,456)
5	1	3,482	11	1	1,931	17	2	1,314
6	1	2,975	12	3	1,870	18	1	1,279
						19	1	1,254

Примечание. Условия съемки: Fe-излучение без фильтра. РКД — 57,3 мм, образец — резиновый шарик 0,2 мм. Аналитик Г.В. Басова.

раннего уранового минерала (третья фаза распавшегося твердого раствора), и заполнил поры и пустотки (не прожилки!), возникшие при изменении объема после распада до этого, возможно, вполне гомогенного твердого раствора.

Таким образом, описанный нами "вольфрамооксиолит" из пегматитового тела по своему химическому составу весьма напоминает тот материал, который был впервые описан А.И. Гинзбургом и др. [1], особенно, если учесть его крайнюю неоднородность. Химический анализ, приводимый в работе [1], представляет собой суммарный анализ всех входящих в "вольфрамооксиолит" минералов плюс примеси (табл. 7, 8).

Сходство наблюдается не только в содержании главных компонентов, но и в содержании урана, который, по данным работы [1], распространен повсюду в минерале (равномерно), а нами связывается с минералом не установленного состава (фаза № 3 исследований на электронном микроскопе).

В нашем материале, так же как и в образце А.И. Гинзбурга, присутствует лимонно-желтый минерал, который в работе [1] назван "минералом со структурой вольфрамита", а у нас оказался вторичным урановым минералом ранее неизвестного состава.

Вследствие всего изложенного мы можем говорить о тождественности изученного А.И. Гинзбургом и другими [1] материала и нашего.

"Вольфрамооксиолит" представляет собой смесь нескольких минералов — гетерогенное образование, участками состоящее из распавшегося на фазы (три фазы) твердого раствора. Главными компонентами этого образования, облеченного в общую кристаллографическую форму, являются минералы группы вольфрамита и колумбита, а также группы рутила (ильменорутит, стрюверит). Можно предположить, что присутствие урана в первичных выделениях сыграло свою роль в старении этого, возможно, вполне ранее гомогенного раствора и внесло в образующиеся минералы вместе с окислением и крайнюю неупорядоченность. По данным Кларка [14], присутствие, например, титана в минералах группы тапиолита приводит к неупорядоченности и появлению непрерывной серии стрюверит-ильменорутит. Не исключено подобное и в нашем случае.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург А.И., Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Ухина А.Т. — Вольфрамооксиолит — разновидность иксиолита. — Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1969, ч. 99, № 1.
2. Борнеман-Старынкевич И.Д. Об учете замечаний КНМ при публикации статей по новым минералам. — Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, 1973, ч. 102, вып. 4.
3. Борнеман-Старынкевич И.Д., Рудницкая Е.С., Лосева Т.И., Амелина В.С. Еще раз о вольфрамооксиолите. — В кн.: Новое в минералогических исследованиях. 1976.
4. Амичба Т.М., Дубакина Л.С. Вольфрамооксиолит в рудах оловянно-вольфрамового месторождения Якутии. — В кн.: Новое в минералогических исследованиях. М., 1976.
5. Черны П. Парагенезисы ниобиевого и танталового рутила в гранитных пегматитах. — Минерал. сб. Львовского ун-та, 1964, вып. 1, № 18.
6. Дистлер В.В., Шулик Л.С. Распределение редких элементов в вольфрамитах редкометалльного рудного узла. — В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М.: Наука, 1966.
7. Зуев В.Н., Зубков Л.Б., Зубынина К.Б. и др. Новые данные о формах нахождения тантала и ниобия в вольфрамите. — Докл. АН СССР, 1966, т. 166, № 1.
8. Ивойлов А.С., Лагыз Г.Н., Чирков В.М. и др. Дополнительные данные о формах нахождения Та и Nb в вольфрамитах. — Геохимия, 1973, № 9.
9. Чуриков В.С. Некоторые особенности химического состава вольфрамитов. — В кн.: Материалы по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. Изд-во АН СССР, 1959.
10. Schröcke H. — Heidelberg. Beitr. Mineral. und Petrogr., 1960, N. 3.
11. Cassedanne J.P., Cassedanne O.J. — Présence de wolframite dans une pegmatite près de galiléia (M.G.). — An. Acad. brasil. ciênc, 1978, vol. 50, N 1.
12. Graham J. Manganchromite, palladium antimonide and some unusual mineral associations at the Nairne pyrite deposit, S. Australia. — Amer.
13. Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Боярская Р.В. и др. — В кн.: Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, 1969.
14. Clark A.M., E.E. Fejer. — Tapiolite its chemistry and cello dimensions. — Amer. Miner., 1978, vol. 2, N 42.