

М.Г. ПЕТРОВА, Т.И. ЛОСЕВА, Е.Н. ЗАВЬЯЛОВ, Т.И. СТОЛЯРОВА

О СИМПСОНИТЕ

Симпсонит — типоморфный минерал наиболее интересного в промышленном отношении типа редкометальных гранитных пегматитов, богатых цезием и танталом.

В процессе формирования пегматитовых тел такого типа последовательно сменяются четыре парагенетические ассоциации минералов. В первой кварцево-микрклино-олигоклаз-альбитовой ассоциации встречаются выделения акцессорного колумбита. Во второй кварцево-альбитово-мусковитово-сподуменово-ассоциации минералов присутствует толстотаблитчатый колумбит — танталит, тесно ассоциирующий с бериллом. Наибольшее количество танталовых минералов, среди которых преобладает мангантанталит, входит в состав третьей грейзеновой альбитово-кварцево-лепидолитовой с поллуцитом ассоциации. Именно к этой ассоциации приурочены выделения симпсонита. Четвертая парагенетическая ассоциация минералов представлена преимущественно мелкозернистым и микрозернистым альбитово-жильбертитовым агрегатом, выполняющим маломощные прожилки, в которых встречаются мелкие включения микролита и стибитотанталита. Довольно часто кристаллы и зерна симпсонита замещаются коричневатобурый микрозернистым агрегатом. По данным А.П. Денисова и А.Ф. Соседко, агрегат, развивающийся по симпсониту, состоит из микролита и мангантанталита [1]. В.В. Матиас считает, что симпсонит замещается агрегатом оловотанталита, микролита и стибитотанталита [2].

Нами проведено детальное исследование симпсонита и продуктов его замещения: выполнен микрохимический анализ симпсонита (табл. 1), электронно-зондовое исследование симпсонита и продуктов его изменения, проводившееся после изучения в прозрачных и полированных шлифах. Кроме того, выполнена рентгенометрическая идентификация симпсонита и воджинита (табл. 2 и 3).

Симпсонит встречается в пегматитах в виде зерен неправильной формы размером от 2,5 до 25 мм. Цвет минерала розовато-желтый, блеск жирный, плотность $6,7 \text{ г/см}^3$. Спайность совершенная в одном направлении. Микротвердость 1560 кг/мм^2 при нагрузке 100 г, что соответствует 8,0 по шкале Мооса. В коротких ультрафиолетовых лучах свечение светло-желтое. В отраженном свете симпсонит серый, анизотропен, рефлексы золотисто-желтые. В проходящем свете — прозрачный, бесцветный до светло-желтого. Одноосный (–), двупреломление высокое $N_o = 2,04\text{--}2,06$; $N_e = 1,98\text{--}2,03$; $N_o - N_e = 0,03\text{--}0,06$.

Изучение оптических свойств минералов, входящих в состав замещающего симпсонит красновато-бурого полиминерального агрегата, было затруднено чрезвычайно мелкой размерностью слагающих его индивидов. Удастся увидеть лишь, что преобладает минерал красновато-бурый, плеохроирующий до светло-бурого ($N_p > N_g$). Двухосный (+) $N_g = 2,26 \pm 0,02$, $N_p = 2,18 \pm 0,02$, $N_g - N_p = 0,08$. В отраженном свете хорошо видно простое двойникование минеральных индивидов. Отражательная способность выше, чем у симпсонита. Рентгенометрическое исследование минерала и расчет параметров его элементарной ячейки позволяет считать, что это воджинит (см. табл. 3).

Проведенное нами электронно-зондовое исследование симпсонита и продуктов его замещения позволило достаточно определенно установить, из каких минералов состоит микрозернистый полиминеральный агрегат и попутно рассмотреть вопрос о форме нахождения ниобия и олова в симпсоните. Исследования электронно-зондовым микроанализатором MS-46 "Cameca" выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ, диаметре зонда 20 мкм и токе 20–50 мА.

Профильное сканирование показало, что олово распределено в симпсоните как в виде изоморфной примеси, так и в виде включений самостоятельного минерала, очевидно касситерита. Кроме профильного сканирования, было проведено исследование

Таблица 1
Химический состав симпсонита

Оксиды	Вес. %	Молекулярные количества	Атомные количества катионов	Отношение атомных количеств
Ta ₂ O ₅	70,86	0,16034	0,32068	2,79
Nb ₂ O ₅	2,18	0,00819	0,01638	0,14
SnO ₂	1,50	0,00995	0,00995	0,09
SiO ₂	0,51	0,00848	0,00848	0,07
Al ₂ O ₃	24,02	0,23562	0,47124	4,11
CaO	0,41	0,00731	0,00731	0,05
Na ₂ O	0,30	0,00484	0,00968	0,04
K ₂ O	0,22	0,00244	0,00488	0,01
Сумма	100,00	Общий делитель: 1,60464 : 14 = 0,1146		
Формула	Al _{4,11} (Ta _{2,79} Nb _{0,14} Sn _{0,09})O ₁₄			

Таблица 2
Результаты расчета дебаграмм симпсонита

1		2			1		2		
I	d/n	I	d/n	hkil	I	d/n	I	d/n	hkil
3	6,41	6	6,360	1010	2	1,334	6	1,331	4151
3	4,53	6	4,493	0,001	1	1,306			
8	3,67	9	3,669	1011	2	1,276	6	1,275	2133, 5050
2	3,20	5	3,183	2020	3	1,230	6	1,230	3252, 5051
8	2,86	9	2,849	1121	1	1,209	4	1,208	4260
4	2,61	7	2,598	2021	3	1,187	6	1,186	4152, 3361
3	2,42	7	2,411	2130	1	1,167	4	1,167	2243, 4261
1	2,26	3	2,250	0002	3	1,148	6	1,146	3143, 5160
8	2,13	8	2,126	2131	1	1,128	3	1,120	0004
2	1,921	6	1,922	1122, 3031	1	1,111			
1	1,841	4	1,842	2022	1	1,097	4	1,095	5052, 4043
1	1,776	5	1,769	3140	1	1,081	4	1,078	3362
10	1,650	10	1,647	3141, 2132	5	1,067	7	1,065	6060, 4262
1	1,600	9	1,597	4040	4	1,052	7	1,050	3253, 4370
1	1,549	2	1,548	3032	3	1,038	6	1,037	6061
3	1,507	5	1,505	0003, 4041	7	1,024	2	1,027	
2	1,466				3	1,000	2	1,000	3034, 5271
9	1,395	9	1,394	3251, 4150			8	0,999	
1	1,360						3	0,986	

a = 7,38.
c = 4,514.

a = 7,367,
c = 4,503.

Примечания: 1 — данные авторов, 2 — Горжевская и др. [5]. Условия съемки: FeK-излучение, камера — 57,3, диаметр препарата, изготовленного по методу С. Химсте [3], 0,4 мм. При расчете вводились теоретические поправки на толщину препарата.

зоны контакта "симпсонит — замещающий агрегат" методом сканирования электронным лучом по площади для определения качественного состава и идентификации микровключений, находящихся и в симпсоните и в замещающем агрегате. На рис. 1 представлены изображения зоны контакта в поглощенных электронах (рис. 1, а) и в характеристическом рентгеновском излучении (рис. 1, б, м). Растровое изображение исследуемого участка образца в поглощенных электронах дает общее представление о его фазовом составе. На рис. 1, а серые участки отвечают симпсониту, темные замещающему агрегату, самые светлые калиевому полевоому шпату и жильбертиту. На рис. 1, б хорошо видно, что тантал в равной степени входит в состав

Таблица 3
Результаты расчета дебаеграмм воджинита

1		2			1			2		
<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>hkl</i>	
		11	7,22	110	3	2,10	8	2,113	222	
		4	5,71	020	3	2,08	8	2,077	222	
3	4,77	11	4,76	200	1	2,02	1	2,030	421	
1ш	4,19	2	4,21	111	1	1,997	2	2,004	421	
		3	4,16	111			1	1,966	312	
3	3,81	10	3,81	021			1	1,933	312	
5	3,65	70	3,67	220	3	1,902	11	1,906	042	
		2	3,60	130	3	1,822	14	1,831	410	
10	3,00	100	3,00	221			1	1,780	242	
10	2,94	70	2,95	221	7	1,768	27	1,774	260	
2	2,87	25	2,87	040			13	1,760	402	
		1	2,66	311	5	1,747	1	1,747	332	
		1	2,60	311	7	1,720		1,733	441	
3	2,55	21	2,55	002	6	1,704		1,715	402	
6	2,50	29	2,50	041	5	1,548				
		1	2,45	330	5	1,529				
		10	2,40	112	2	1,491				
3	2,36	10	2,38	400	1	1,475				
2	2,26	4	2,268	0 22	7	1,462				
3	2,20	8	2,20	241						

$a = 9,46 \text{ \AA}$,
 $b = 11,48 \text{ \AA}$,
 $c = 5,09 \text{ \AA}$,
 $\beta = 91^\circ 9'$.

$a = 9,52 \text{ \AA}$,
 $b = 11,47 \text{ \AA}$,
 $c = 5,10 \text{ \AA}$,
 $\beta = 91^\circ 18'$.

Примечания: 1 — данные авторов (дебаеграмма содержит еще 33 линии до $\lambda = 0,979 \text{ \AA}$); 2 — *NiCeI* H.A. [4]. Условия съемки такие же, как у симпсонита.

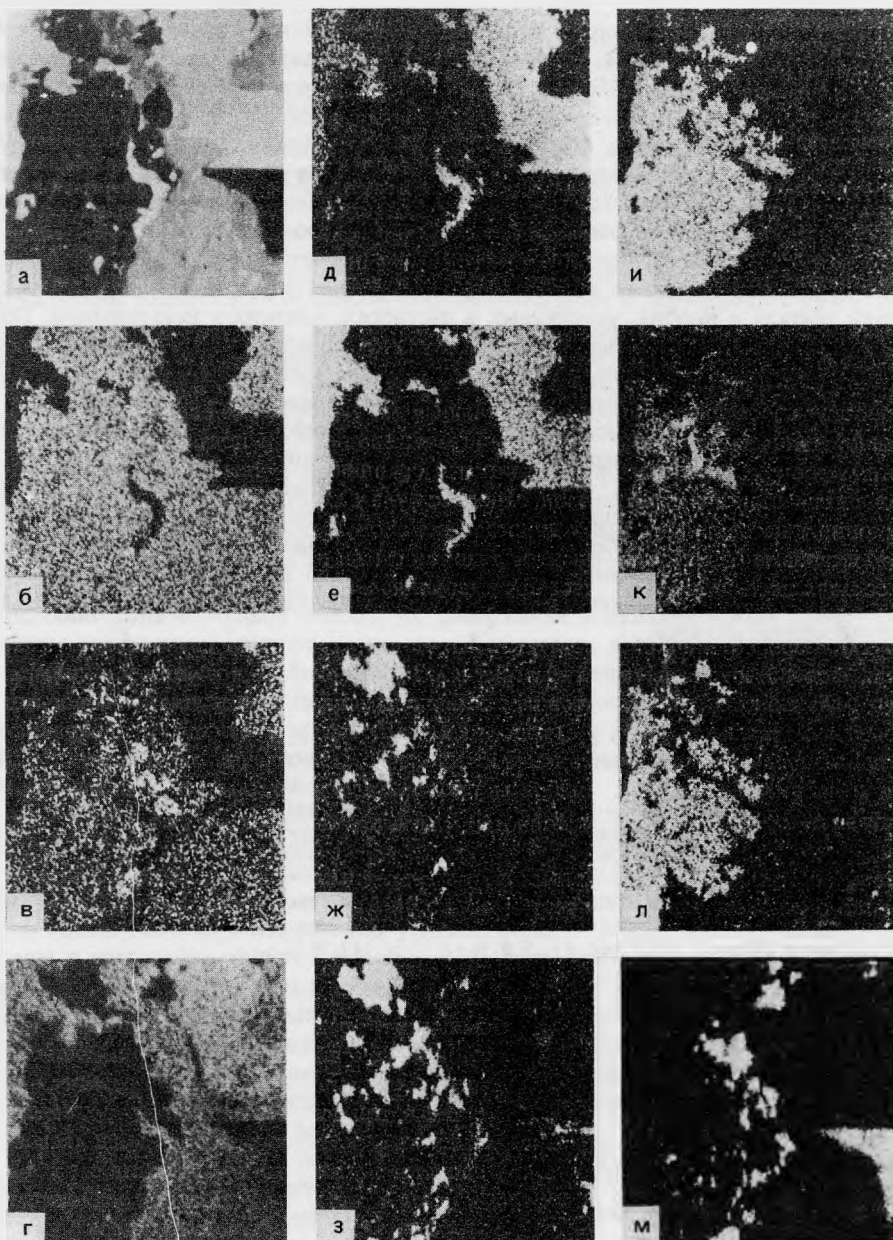
симпсонита и в состав замещающего агрегата. Рассматривая характер распределения ниобия (рис. 1, в), можно заметить, что количество изоморфного ниобия не превышает 0,1% и что имеются также микровключения ниобийсодержащих минералов в симпсоните. Участки с повышенным содержанием ниобия отмечены также повышенными содержаниями кальция и натрия (рис. 1, ж, з), по-видимому, эти включения представлены микролитом.

Рис. 1, г отражает характер локализации в образце алюминия, который распределен в симпсоните так же равномерно, как и в калиевом полевом шпате и жильбергите.

Максимальное содержание олова отмечается на площади развития замещающего агрегата (рис. 1, л). Идентичное распределение характерно для марганца и железа (рис. 1, и, к). Характер распределения олова в симпсоните маркирует резкие микровключения касситерита в нем.

На границе замещающего агрегата с симпсонитом отмечается повышенное количество сурьмы (рис. 1, м). В этих же участках отмечаются высокие концентрации тантала. Очевидно, это сочетание элементов отражает наличие микровключений стибитантальита.

Таким образом, в замещающем симпсонит полиминеральном агрегате количественно преобладает минерал, в состав которого входят марганец, железо, тантал, олово. Ниобий входит в него в виде незначительной (не более 0,1%) изоморфной примеси. По данным В.В. Матиаса [2], этот минерал, названный им оловотанталитом, ассоциирует в замещающем агрегате с микролитом и стибитанталитом, что и подтверждается проведенными нами исследованиями. В то же время расчет дебаеграммы и полученные данные о параметрах элементарной ячейки этого минерала (табл. 3) позволяют идентифицировать его с воджинитом [4]. Судя по данным электронно-зондового изучения, в данном случае он представляет собой бесниобиевую разность воджинита $(\text{Mn, Fe})(\text{Ta, Sn})_2\text{O}_6$.



Распределение химических элементов по площади образца симпонита, замещенного полиминеральным агрегатом

а — изображение в поглощенных электронах; *б-м* — изображение в характеристическом рентгеновском излучении распределения:

б — Та, *в* — Nb, *г* — Al, *д* — Si, *е* — K, *ж* — Na, *з* — Ca, *и* — Mn, *к* — Fe, *л* — Pb, *м* — Sb

Известно [5], что довольно часто в результате химических анализов в симпоните и воджините обнаруживаются высокие содержания ниобия (до 6 в симпоните и до 12% в воджините). По всей вероятности, это может быть обусловлено наличием включений микролита.

Нами выполнен микрохимический анализ симпонита из навески 1,1 г, которая отбиралась под биноклем (фракция 0,14 мм). Анализ производился следующим образом: пятиокись ниобия определялась calorиметрическим методом по реакции с сульфохлорфенолом углерода. Выделялась сумма пирогаллатов ниобия и тантала. Пятиокись тантала также определялась calorиметрическим методом по окраске сине-фиолитового комплекса фтортантала кристаллического, экранируемого бензо-

лом из виннокислого раствора при рН 1,2–1,4. Трехокись алюминия определялась калориметрическим методом. Результаты анализа приведены в табл. 1. Расчет формулы симпсонита показал, что она соответствует структурной формуле предложенной С.В. Борисовым и Н.В. Беловым [6]. Некоторый избыток алюминия при расчете формулы, очевидно, можно объяснить наличием микровключений жильбертита в симпсоните, от которых трудно избавиться при отборе его монофракций. Незначительный избыток ниобия и тантала, как уже упоминалось, обусловлен существованием микроврастаний в симпсоните касситерита и микролита.

Известно, что образование тантало-ниобатов в редкометалльных пегматитах происходит в моменты резкого изменения рН в результате распада комплексных соединений тантала и ниобия, устойчивых в растворах, близких к нейтральным. Такие смены волн кислотности расплавов-растворов в процессе формирования редкометалльных пегматитов фиксируются сменой парагенезисов. Замещение симпсонита стибитотанталом, воджинитом, микролитом обусловлено проявлением поздней завершающей волны кислотности. В этой стадии формирования пегматитов последовательность выделения минералов такова: альбит – микролит – воджинит – стибитотанталит – жильбертит. Замещение ранее выделившегося симпсонита этими поздними минералами тантала говорит о высокой насыщенности танталом остаточных растворов, их неотработанности до завершающего момента формирования пегматитовых тел такого типа. Поэтому проявление описанных выше процессов замещения симпсонита может служить минералогическим критерием высокой танталоносности пегматитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ф. Соседко. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. Госгеолтехиздат, 1961.
2. В.В. Матиас. Оловотанталит – новая разновидность танталита. – В кн.: Геология месторождений редких элементов. Госгеолтехиздат, 1961, вып. 3.
3. S.A. Hiemstra. An easy method to obtain x-ray diffraction patterns of small amounts of material. – Amer. Mineral., 1956, vol. 41, N 5, 6.
4. E.H. Nickel, I.E. Rowland, R.C. Mc. Adam. Wodginite a new tin-manganese tantalate from Wodgina Australia and Bernik Lake, Manitoba. – Canad. Mineral., 1963, 17.
5. С.А. Горжевская, Г.А. Сидоренко, А.И. Гинзбург. Титано-тантало-ниобаты. М.: Недра, 1974.
6. С.В. Борисов, Н.В. Белов. Кристаллическая структура симпсонита. ДАН СССР, 1962, т. 147, № 3.