

Н. Н. СМОЛЬЯНИНОВА, В. М. СЕНДЕРОВА

ФЕРРИТУНГСТИТ ИЗ АКЧАТАУ (КАЗАХСТАН)

В статье приводится описание одного из вторичных вольфрамовых минералов — ферритунгстита, обнаруженного в зоне окисления Акчатау в Казахстане. Этот минерал вообще мало изучен; он сравнительно редок, встречается в небольших количествах в порошковатых или мелкокристаллических выделениях в смеси с другими минералами, поэтому его трудно получить в чистом виде.

Ферритунгстит впервые описан Шаллером (Schaller, 1911) на материале из рудника Германия (район Дир Грейг, США). Как оказалось впоследствии, им была изучена смесь этого минерала с ярозитом (Richter et al., 1957). Поэтому химические анализы не отвечали истинному составу ферритунгстита, а оптические и кристаллографические свойства ярозита ошибочно были приписаны ферритунгститу. Долгое время состав ферритунгстита характеризовался формулой, выведенной Шаллером, — $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Более детально ферритунгстит был изучен Рихтером (Richter et al., 1957) на образцах из штата Невада (США). Ферритунгстит встречен там в виде кристаллов дипирамидальной формы диаметром до 0,025 мм, образован по шеелиту. Рихтер пришел к заключению, что минерал имеет тетрагональную сингонию: $a_0=10,28$, $c_0=7,28$ Å (из расчета дебаеграммы). Химический состав ферритунгстита выражен им формулой $\text{Ca}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{WO}_4)_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

В очень обстоятельной работе Ван-Тасселя (Van Tassel, 1961) указано, что ферритунгстит из Меймака (Франция) и из некоторых месторождений Центральной Африки в кристаллах размером от 25 Å до 0,2 мм образовался по вольфрамиту. В отличие от Рихтера Ван-Тасселем установлена для ферритунгстита (путем монокристалльной съемки) кубическая сингония $a_0=10,22-10,31$ Å; проведено приблизительное измерение кристаллов и получен угол, соответствующий углу между октаэдрическими гранями $\alpha(111): \alpha(1\bar{1}1)=70^\circ$; кроме того, на пластинчатых кристаллах им обнаружены двойники по шпинелевому закону. Минералу приписана формула $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Интересна также работа Бюрноля и др. (Burgol et al., 1964), которые описали ферритунгстит из Бертрана (Верхняя Вьенна, Франция) и привели для него два новых химических анализа.

В Советском Союзе ферритунгстит встречается, очевидно, в зоне окисления многих вольфрамовых месторождений, но, к сожалению, имеются лишь краткие указания на его находки (Полянин, Пеньков, 1962); в лучшем случае диагностика его подтверждена дебаеграммой (Ермилова, 1964).

На Акчатау ферритунгстит впервые был найден Ю. П. Ивановым. Один образец с небольшим количеством ферритунгстита он передал нам в 1956 г. для изучения. Тогда же была получена дебаеграмма, выполнены отдельные

химические определения и измерено несколько кристалликов на гониометре.

Однако материала было недостаточно, и дополнительные исследования минерала были проведены только после того, как удалось обнаружить ферритунгстит в более значительном количестве.

На Акчатау ферритунгстит встречен в эндоконтакте среднезернистых аляскитовых гранитов с песчано-сланцевой толщей. Находится он преимущественно в кварцевых жилах, реже в кварцевых и слюдяно-кварцевых грейзенах; приурочен к наиболее крупным выделениям вольфрамита. Первичные минералы кроме кварца и вольфрамита представлены молибденитом, пиритом, флюоритом, топазом и мусковитом; из вторичных минералов вместе с ферритунгститом встречаются меймакит, ферримолибдит, ярозит, гипергенный шеелит. Зона окисления на этом участке месторождения развита до глубины 25—30 м.

На Акчатау ферритунгстит образовался непосредственно по вольфрамиту вместе с меймакитом, но без гидроокислов железа и марганца. Такое изменение вольфрамита могло произойти, согласно С. С. Смирнову (1955), в условиях кислой среды, когда вольфрам выщелачивался медленнее, чем железо и марганец, а перейдя в раствор, вновь тут же осаждался в виде вторичных вольфрамовых минералов. Существование кислых растворов в зоне окисления Акчатау (обусловленных присутствием в первичных рудах значительного количества пирита) подтверждается также тем, что в тесной ассоциации с ферритунгститом и меймакитом находятся ферримолибдит и ярозит, которые, как известно, могли образоваться и быть устойчивыми только в кислой среде. В меньшем масштабе на Акчатау проявился иной тип изменения вольфрамита — с выносом вольфрама и накоплением на месте гидроокислов железа и марганца. По С. С. Смирнову (1955), такое изменение вольфрамита связано с более щелочными условиями среды, которые на Акчатау создавались, по-видимому, локально и в более позднее время. В результате происходила более широкая миграция вольфрама. Частично он рассеивался, частично снова концентрировался в виде примесей в других минералах (например, псиломеланы на Акчатау содержат до 3% WO_3) и в виде более позднего по сравнению с ферритунгститом гипергенного шеелита (Смолянинова, 1969), который находится в пустотках кварца вне связи с вольфрамитом или на ферритунгстите.

Ферритунгстит встречается главным образом в виде мелких (рис. 1), тускло-зеленоватых, иногда буроватых прозрачных, со стекляннным блеском октаэдрических кристалликов, собранных в небольшие агрегаты, пронизывающих измененный вольфрамит или слагающих тонкие корочки, которые выстилают пустотки в вольфрамите. Кроме того, ферритунгстит встречается в натечных почковидных корочках коричневатого-желтого цвета толщиной до 1 мм (рис. 2). Имеется также порошокватый желтовато-оранжевый ферритунгстит, тонкие налеты которого наблюдаются на плоскостях спайности вольфрамита; иногда порошокватый ферритунгстит образует частичные псевдоморфозы по вольфрамиту (рис. 3). Две из упомянутых морфологических разновидностей ферритунгстита (кристаллики и натечные корочки) проанализированы химически. Тождественность третьей (порошокватой) разновидности доказана рентгеновским путем. Твердость минерала около 4. Удельный вес, определенный В. С. Амелиной методом гидростатического взвешивания, 5,04—5,09; по-видимому, он занижен вследствие примеси меймакита. Вычисленный удельный вес 5,49. Кристаллы акчатауского ферритунгстита большей частью очень мелкие, но некоторые из них достигают 0,5 мм. В результате измерения шести кристаллов на двукружном гониометре Гольдшмидта получены средние значения для полярных координат граней октаэдра $o(111)$: $\varphi=44^\circ40'$ и $\rho=54^\circ53'$, т. е., по гониометрическим данным, минерал следует считать принадлежащим к кубической сингонии.

Рис. 1. Форма кристаллов
ферритунгстита. Увел. 85

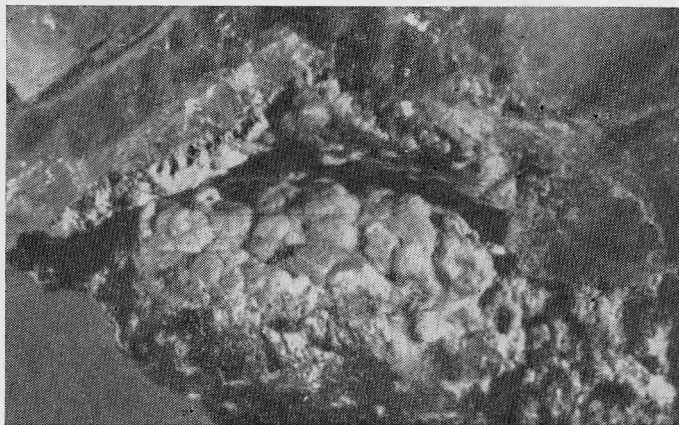


Рис. 2. Корочка натечного ферритунгстита. Увел. 20



Рис. 3. Кристалл вольфрамитa, частично замещенный
ферритунгситом. Без анализатора. Увел. 48

Межплоскостные расстояния ферритунгстита

<i>hkl</i>	Из Акчатау						Из штата Невада, США (Richter et al., 1951)	Из Меймака, Франция (Van Tassel, 1961)		Из Руанды, Центральная Африка (Van Tassel, 1961)		
	в кри- сталлах		натечный		порошковатый			<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	
	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å						
111	3	5,92	7	5,87	10	5,97	10	5,95	Оч. сильн.	5,84	Оч. сильн.	5,87
			1	3,87	—	—	—	—	—	—	—	—
311	6	3,10	10	3,09	9ш	3,10	9	3,10	Оч. сильн.	3,09	Оч. сильн.	3,10
222	7	2,98	10	2,94	10ш	2,97	10	2,966	»	2,95	»	2,94
400	4	2,59	1	2,55	7ш	2,56	6	2,572	Средн.	2,56	Средн.	2,55
331	2	2,37	4	2,35	4ш	2,36	3	2,361	Слаб.	2,35	Слаб.	2,34
511	5	1,988	7	1,976	6	1,979	5	1,979	Средн.	1,98	Средн.	1,97
440	10	1,822	10	1,815	9дв	1,832	8	1,819	Сильн.	1,82	Сильн.	1,81
						1,812						
531	5	1,747	7	1,736	7ш	1,736	5	1,738	Средн.	1,74	Средн.	1,72
	3	1,720β	2	1,717β	3	1,709β	—	—	—	—	—	—
					8ш	1,564						
622	10	1,558	10	1,550		1,548	7	1,550	Сильн.	1,545	Сильн.	1,539
444	5	1,492	4	1,483	5	1,483	3	1,485	Слаб.	1,489	Слаб.	1,476
711, 551	7	1,457	7	1,438	5	1,440	4	1,441	Средн.	1,442	Средн.	1,431
731	8	1,348	7	1,337	6	1,339	4	1,341	»	1,341	»	1,330
800	2	1,294	3	1,284	4	1,287	2	1,286	—	—	Слаб.	1,276
662	9	1,188	8	1,183	8	1,183	5	1,180	Средн.	1,184	Средн.	1,176
840	9	1,156	7	1,150	6	1,150	4	1,150	Сильн.	1,154	Сильн.	1,144
911	6	1,136	6	1,130	6	1,130	2	1,129	»	1,132	»	1,122
931	7	1,086	6	1,079	6	1,078	2	1,079	»	1,083	»	1,071
844	7	1,055	8	1,049	8	1,049	3	1,051	»	1,054	»	1,044
933	4	1,039	6	1,034	7	1,034	2	1,035	»	1,038	»	1,026

В табл. 1 приведены результаты расчета дебаеграмм трех разностей акчатауского ферритунгстита (кристаллы, натечный, порошковатый). Кубическая сингония акчатауского ферритунгстита подтверждена Н. И. Органовой вычислением на основе индцирования этих дебаеграмм: для ферритунгстита в кристаллах $a_0 = 10,33 \text{ \AA}$, для натечного $a_0 = 10,30 \text{ \AA}$. Кроме того, З. В. Пудовкиной была проведена монокристалльная съемка ферритунгстита в камере РКОП на Си-излучении и показано, что в основе его структуры лежит гранцентрированная решетка Бравэ, $a_0 = 10,26 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Идентичность дебаеграмм кубического ферритунгстита из Акчатау, Франции и Центральной Африки с ферритунгститом из штата Невада (см. табл. 1) свидетельствует о том, что Рихтер (Richter et al., 1957) ошибочно проиндцировал дебаеграмму ферритунгстита из штата Невада, исходя из его тетрагональной сингонии.

Кристаллики ферритунгстита из Акчатау оптически аномально анизотропны, $n = 2,11$; натечный ферритунгстит отчетливо изотропен с n , близким к 2,09 (показатели преломления определены в сплавах селена и серы). Рихтер (Richter et al., 1957) дает значение показателей преломления для ферритунгстита в пределах 2,09—2,15, Ван-Тассель (Van Tassel, 1961)—2,00—2,15, Бюрноль и др. (Burlpol et al., 1964) — 2,1.

Как было сказано выше, первый химический анализ ферритунгстита, произведенный Шаллером (Schaller, 1911), относился к смеси этого минерала

с ярозитом. Без примеси ярозита ферритунгстит был проанализирован только в 1957 г. Рихтером. Но и этот химический анализ выполнен не из совсем чистого минерала, о чем прежде всего говорит наличие большой примеси SiO_2 (6,56%) в виде кварца. Вызывает сомнение также большое количество CaO (6,03%) — ферритунгстит образовался по шеелиту, поэтому примесь последнего в анализируемой пробе вполне возможна. Что касается FeO (6,51%), то и сам Рихтер считал весьма странным наличие его в ферритунгстите. Поэтому он высказывал некоторые сомнения относительно правильности выведенной им формулы $\text{Ca}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{WO}_4)_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, тем более, что вычисленный исходя из этой формулы удельный вес (4,75) отличается от реально определенного (5,2), а количество молекул в элементарной ячейке ($Z=1$) не соответствует ни тетрагональной (по Рихтеру), ни кубической, (по Ван-Тасселю и нашим данным) сингонии. Ван-Тассель (Van Tassel, 1961), который вывел для ферритунгстита формулу $(\text{Fe},\text{Al})_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, считает сомнительным, чтобы при таком составе ферритунгстита, очень близком к составу антуанита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), эти минералы могли так сильно отличаться по структуре (антуанит моноклинный или триклинный). Учитывая также, что в анализируемом им образце была неизбежна примесь антуанита и ферберита (FeO не определялось), Ван-Тассель вполне справедливо отмечает, что химический состав ферритунгстита должен быть проверен. Бюрноль и др. (Burnol et al., 1964) приводят два анализа ферритунгстита из Бертрана (Франция), но они считают их недостаточно точными для суждения о составе минерала.

Таким образом, точно установленной формулы для ферритунгстита до сих пор нет. Это объясняется не столько переменным составом минерала, сколько присутствием в анализируемых образцах трудно отделимых примесей, прежде всего других вольфрамовых минералов. Наши данные, к сожалению, также не внесли полной определенности в вопрос о составе минерала. Рассчитывая химические анализы акчатауского ферритунгстита (исключив при этом примесь шеелита¹ для всех образцов и вольфрамита для обр. 1), мы пришли к следующим соотношениям окислов (табл. 2): $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (обр. 1), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (обр. 2) и $\text{Fe}_2\text{O}_3 \times \times 5\text{WO}_3 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ (обр. 3). Ни одна из этих формул не удовлетворяет единственно возможному для гранецентрированной решетки кубической сингонии количеству молекул в элементарной ячейке (кратному четырем). Для этих формул $Z=3$ и 2, поэтому от них пришлось отказаться и причину неувязки искать в возможной примеси еще какого-то минерала. Испытания на растворимость ферритунгстита в NH_4OH и HCl натолкнули на мысль, что такой примесью могли быть тунгстит (H_2WO_4), гидротунгстит ($\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) или меймакит (почти аморфный $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), которые, как известно, легко растворяются в NH_4OH и не растворяются в HCl . Ферритунгстит в NH_4OH не растворяется, в HCl он растворяется с большим трудом. Чтобы освободиться от примеси указанных минералов, был проведен еще один анализ ферритунгстита (обр. 4) с первоначальной обработкой навески NH_4OH (табл. 3).

Наличие в аммиачной вытяжке некоторого количества WO_3 убеждает в правильности сделанного допущения. Можно думать, что минерал, растворимый в NH_4OH , принадлежит меймакиту, так как на дебаеграмме натечного ферритунгстита (обр. 3), где этой примеси должно быть значительно больше (судя по большему количеству WO_3 и H_2O), имеется линия меймакита 3,87, которая у этого минерала, как почти рентгеноаморфного, единственная вообще (Van Tassel, 1961). Если бы это был гидротунгстит или тунгстит, то линии их на дебаеграмме обр. 3 выявились бы отчетливо. К сожалению, в ходе анализа обр. 4 не были разделены полуторные окислы (все пересчитано на Fe_2O_3). В связи с тем, что в других образцах всегда содержится

¹ Спектральный анализ отдельно отобранных кристалликов ферритунгстита показал в нем лишь следы Ca .

Результаты химических анализов ферритунгстита

Компоненты	Из Акчатау												Из штата Невада, США (Richter et al., 1957), навеска 0,500 г	Из Руанды, Центральной Африка (Van Tassel, 1961), навеска 0,005 г	Из Бертрана, Франция (Burnol et al., 1964)	
	обр. 1, кристаллики (навеска 0,0404 г)				обр. 2, кристаллики (навеска 0,0970 г)				обр. 3, натечный (навеска 0,0834 г)							
	вес. %	мол. коллч.	мол. коллч. без шеелита и вольфра-мита	отношение мол. коллч.	вес. %	мол. коллч.	мол. коллч. без шеелита	отношение мол. коллч.	вес. %	мол. коллч.	мол. коллч. без шеелита	отношение мол. коллч.	вес. %			
CaO	2,13	0,0379	—	—	1,24	0,0221	—	—	0,72	0,0128	—	—	6,03	0,5	2,2	1,4
FeO	0,42	0,006	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,51	Не опр.	—	—
Fe ₂ O ₃	10,32	0,0646	0,0840	1	8,60	0,0538	0,0806	1	8,10	0,0507	0,0641	1	7,33	13,3**	9,3	12
Al ₂ O ₃	1,98	0,0194			2,74	0,0268			1,37	0,0134			—	5,5	4,6	
WO ₃	78,50	0,3384	0,2945	3,5	81,13	0,3497	0,3276	4,06	82,25	0,3545	0,3417	5,33	72,61	73,5	75,5	78
H ₂ O ⁻	6,60	0,366	0,3666	4,36	0,72	0,0400	0,0400	0,49	2,88	0,1599	0,1599	2,49	7,52	7,8	8,3	8,3
H ₂ O ⁺					5,46	0,3033	0,3033	3,76	4,80	0,2666	0,2666	4,15				
С у м м а	99,95				99,89				100,12				100,00*	100,6	100,7***	99,7****
Аналитик	В. М. Сендерова												Рихтер	Ван-Тас-сель	Барбеле	Жиро
Уд. вес.	5,08				5,08				5,04				5,20	4,42	—	—

* Анализ пересчитан за вычетом 6,56% SiO₂.** Все железо вычислено как Fe₂O₃.*** В том числе 0,8% SiO₂.

**** Анализ проведен микрозондом, значение для воды взято из предыдущего анализа.

Результаты химического анализа ферритунгстита с первоначальной обработкой NH_4OH
(обр. 4, кристаллики), навеска 0,1026 г

Аммиачная вытяжка			Анализ остатка				
компо- ненты	вес. %	мол. колич.	компо- ненты	вес. %	мол. колич.	мол. колич. без шселита	соотно- шенне мол. колич.
WO_3	2,73	0,0117	WO_3	75,24	0,3244	0,2888	3,3
			R_2O_3	13,86	0,0867	0,0867	1
			CaO	2,00	0,0356	—	

Примечание. Из отдельной навески: H_2O^- 1,00; H_2O^+ 5,00.
Уд. вес 5,09.

около 2% Al_2O_3 , можно предполагать, что и здесь присутствует примерно столько же Al_2O_3 . Тогда молекулярное количество суммы $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ будет несколько больше, соответственно и коэффициент при WO_3 будет меньше (ближе к 3). Учитывая примесь меймакита также и в других образцах (1, 2 и 3), можно заключить, что все анализы вполне удовлетворительно будут отвечать формуле ферритунгстита $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3 \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$.

Число молекул в элементарной ячейке из этой формулы ($a_0 = 10,30 \text{ \AA}$, экспериментальный уд. вес 5,09) равно 3,7, т. е. с некоторым приближением его можно принять за 4. Небольшое отклонение, по-видимому, объясняется тем, что могла быть допущена ошибка при определении удельного веса, так как использовались очень маленькие навески, а вещество было тонкокристаллическим и порошковатым. Кроме того, могла сказаться примесь меймакита, который имеет меньший удельный вес (4,02). Вычисленный удельный вес ферритунгстита при $Z=4$ составляет 5,49.

Спектроскопически в ферритунгстите установлены следующие элементы (в %):

Mo	0,00n—0,0n	Si	0, n
Cu	0,000n	Be	0,000n
Mg	0,00n—0,0n	Sc	0,000n
Mn	0,000n—0,0n		

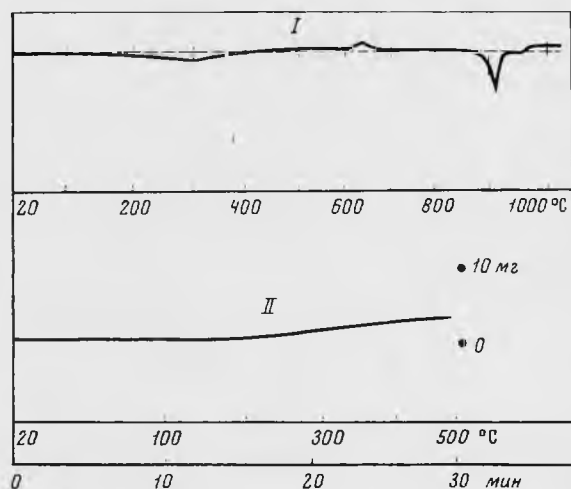


Рис. 4. Дифференциальная кривая нагревания (I) и кривая потери веса (II) ферритунгстита. Навеска 47,8 мг, потеря веса 3,0 мг \approx 6,27%

На дифференциальной кривой нагревания ферритунгстита отчетливо проявлены два эндотермических прогиба с максимумами при 300 и 920° С и один экзотермический подъем при 650° С (рис. 4, I). Первый эндотермический прогиб связан с потерей воды. Природа двух других термических эффектов не выяснена, так как дебаеграммы продуктов, полученных при нагревании ферритунгстита до 800 и 1050° С, не удалось сравнить ни с какими известными образованиями. Прямое определение воды дало следующие результаты:

Температура, °С	Количество выделившейся H ₂ O, %
106	0,54
130	Без изменения
200	0,96
300	3,18
400—450	1,92
<hr/>	
В с е г о	6,60

Кривая потери веса (см. рис. 4, II) подтверждает, что вся вода выделяется в интервале 200—500° С. Интересно, что после нагревания ферритунгстита до 500° С структура его не нарушается (на дебаеграмме никаких изменений нет).

Инфракрасный спектр поглощения (аналитик Е. С. Рудницкая) кристаллического ферритунгстита показал отчетливую полосу при 1645 см⁻¹, соответствующую H₂O; полоса, соответствующая гидроксилу, отсутствует; основная полоса 770 см⁻¹, подобно полосе шеелита у 800 см⁻¹, отвечает, очевидно, валентным колебаниям W—O в тетраэдрах WO₄.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы. Ферритунгстит является хорошо индивидуализированным минералом, несомненно, постоянного состава. Все несоответствия в приводимых разными авторами формулах объясняются присутствием посторонних примесей. Наиболее близкому составу ферритунгстита отвечает, очевидно, формула Fe₂(WO₄)₃·2—3H₂O. Подтверждена кубическая сингония минерала, a₀=10,30 Å. Установлено, что ферритунгстит образовался в достаточно кислой среде вместе с меймакитом, ферримолибдитом и ярозитом.

ЛИТЕРАТУРА

- Ермилова Л. П. Минералы молибдено-вольфрамового месторождения Караоба в Центральном Казахстане. Изд-во «Наука», 1964.
- Поляниц В., Пеньков И. Н. К минералогии кварцевых жил Дальнего гранитного массива. — Вестн. Студ. научн. об-ва Казанск. ун-та, 1962, вып. 2.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1955.
- Смолянинова Н. Н. Гипергенный шеелит из Акчатар. — В кн. «Новые данные о минералах СССР». Вып. 20. Изд-во «Наука», 1969.
- Burnol L., Laurent J., Pierrot R. La ferritungstite de la Bertrande (Haute-Vienne). — Bull. Soc. Franç. Miner. Crist., 1964, 87, № 3.
- Richter D. H., Reichen L. E., Lemmon D. M. New data on ferritungstite from Nevada. — Amer. Min., 1957, 42, № 1, 2.
- Schaller W. T. Ferritungstite, a new mineral. — Amer. J. Sci., ser. 4, 1911, 32.
- Van Tassel R. Ferritungstite et meymacite de Meymac. France, et d'Afrique Centrale. — Bull. Soc. Belge Geol., 1961, t. 70