

И. Е. МАКСИМЮК

КАССИТЕРИТЫ
И
ВОЛЬФРАМИТЫ

И. Е. МАКСИМЮК

КАССИТЕРИТЫ И ВОЛЬФРАМИТЫ

Под редакцией С. А. Юшко



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»

Москва 1973

Максимюк Н. Е. Касситериты и вольфрамиты. М., «Недра», 1973, 136 с. (Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов).

Обобщены результаты детального комплексного изучения физических свойств касситеритов и вольфрамитов из месторождений различных генетических типов и их зависимости от химического состава минералов. Дана характеристика распределения элементов-примесей, главным образом тантала и ниобия, в касситерите и вольфрамите и показана форма их нахождения в этих минералах. Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными и определены типоморфные особенности изученных минералов.

Работа представляет интерес для специалистов, занимающихся изучением минералогии оловянных и вольфрамовых месторождений, геохимии тантала и ниобия, а также методами исследования минералов.

Таблиц 22, иллюстраций 46, список литературы — 214 назв.

Изучение физических свойств и химического состава касситеритов и вольфрамитов, формы нахождения в них элементов-примесей, в частности тантала и ниобия, имеет не только научное, но и практическое значение, так как при современном уровне развития технологии эти минералы могут служить источником получения не только олова и вольфрама, но и значительных количеств весьма ценных редких металлов. Этим и обусловлено появление в последние годы большого числа работ, посвященных детальному исследованию касситеритов и вольфрамитов, их типоморфных особенностей и форм нахождения в них тантала и ниобия.

Использование современных минералогических методов и приборов открывает новые возможности детального исследования физических свойств минералов в зависимости от их химического состава, а также решения вопроса о форме нахождения тантала и ниобия в касситеритах и вольфрамитах. Такие исследования и явились целью настоящей работы.

При изучении касситеритов и вольфрамитов был применен следующий комплекс методов: исследования микротвердости, отражательной способности, удельного веса, магнитной восприимчивости в зависимости от состава, микрорентгеноструктурный и микроспектральный анализы в точке полированного шлифа, электронно-рентгеновский микроанализ, электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, определение параметров элементарной ячейки, фазовый химический анализ, синтез искусственных аналогов природных минералов. Образцы для исследований были отобраны во время полевых работ в Казахстане, Забайкалье, на Дальнем Востоке. Часть образцов была любезно предоставлена сотрудниками ИМГРЭ (Ю. И. Филипповой, В. В. Ивановым, Н. Н. Поповой, Н. Г. Сретенской), ИГЕМ АН СССР (М. М. Повилайтис, И. Н. Кигаем) и ГЕОХИ (Г. Ф. Ивановой).

Автор пользуется случаем выразить глубокую благодарность проф. С. А. Юшко за постоянную помощь и внимание, а также С. П. Лебедевой за советы и замечания, сделанные в процессе выполнения работы. Сердечную признательность ав-

тор выражает И. Д. Беляевой и Г. А. Тучковой, В. В. Лидеру и К. В. Юркиной, Л. С. Дубакиной за проведение совместных работ по электронной микроскопии и на электронно-рентгеновском микроанализаторе, а также В. Ф. Недобой, Г. Г. Прохоровой и Г. П. Филатовой за определение удельного веса касситеритов и вольфрамитов. Автор особенно признателен сотрудникам химической лаборатории ИМГРЭ: М. Е. Викторовой, К. Г. Исаевой, Т. И. Мачихиной, Н. З. Курбановой, Л. Е. Новороссовой, М. Р. Петерсон и Л. П. Юнаш за выполнение химических анализов к данной работе.

ГЛАВА I

МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ КАССИТЕРИТОВЫХ РУД

Классификация оловорудных месторождений впервые была разработана С. С. Смирновым (1937). Им же было введено понятие об оловорудных формациях, под которыми подразумевается «группа эндогенных образований, объединенных общностью минерального состава, генетических особенностей, геологических условий проявления и сходным экономическим значением». Согласно этой классификации выделяется три формации:

1) пегматитовая; 2) кварц-касситеритовая с разнообразными, т. н. пневматолитовыми минералами — топазом, бериллом, слюдами и др. и очень незначительно распространенными сульфидами; 3) сульфидно-касситеритовая.

Классификация оловорудных месторождений, разработанная С. С. Смирновым (1937), впоследствии дополнялась работами О. Д. Левницкого (1947) для оловорудных месторождений и для месторождений кварц-касситеритовой формации, Е. А. Радкевич (1951, 1956, 1968) для месторождений сульфидно-касситеритовой формации и для всех оловорудных месторождений, М. П. Материкова (1964), М. Ф. Стрелкина (1947), Ив. Ф. Григорьева и Е. И. Доломановой (1956). Предложенная Е. А. Радкевич в 1956 г. классификация оловянных месторождений была детализирована в 1968 г. Ею были выделены: формация оловяносных гранитов, пегматитовая, касситерит-кварцевая, скарно-вая, касситерит-силикатно-сульфидная и касситерит-сульфидная формации. Особо выделяется риолитовая формация (месторождения деревянистого олова). Ив. Ф. Григорьев, Е. И. Доломанова (1956, 1969) выделяют пять оловорудных формаций: 1) касситерит-пегматитовую, 2) касситерит-полевошпат-кварцевую, 3) касситерит-кварцевую, 4) касситерит-кварц-сульфидную (или касситерит-силикатную), 5) касситерит-сульфидную. Для отнесения изученных касситеритов к тому или иному генетическому

типу нами использовалась классификация С. С. Смирнова с детализацией, проведенной Е. А. Радкевич (Радкевич, 1968).

Необходимо отметить, что некоторые формации, например такие, как кварц-касситеритовая, по существу представляют собой группу формаций — это полевошпат-кварц-касситеритовая с топаз-кварц-касситеритовым типом месторождений и собственно кварцево-касситеритовая. Как известно, для месторождений формаций оловоносных и редкометальных гранитов, оловоносных пегматитов, кварц-касситеритовой формации процесс минералообразования характеризуется главным образом одной-двумя (очень редко тремя) стадиями минерализации, в то время как и в месторождениях силикатно-касситеритовой формации (Некрасов, 1960; Иванов, 1960; Флеров, 1969; Кигаи, 1966 и др.) процесс минералообразования был многостадийным и минеральные парагенетические ассоциации существенно отличаются друг от друга. Ниже приводится составленная главным образом по литературным данным краткая характеристика оловорудных формаций, из месторождений которых отбирались для исследования образцы касситеритов.

ФОРМАЦИЯ ОЛОВОНОСНЫХ ГРАНИТОВ

Формация оловоносных гранитов, согласно данным исследователей (Руб, 1957—1962, Готман, 1960; Григорьев, 1940—1957; Долгоманова, 1959; Лугов, 1958 и др.), отличается повышенным содержанием Si, Al, K, Na, Li, Rb, Cs, Sn, Ga, Nb, V, F и пониженным содержанием Ca, Mg, Ti. Для этих гранитов характерно также незначительное количество темноцветных компонентов, главным образом биотита, и наличие касситерита, турмалина и флюорита среди аксессуарных минералов. Наряду с вышеперечисленными общими чертами оловоносные граниты каждой геологической провинции характеризуются и своими специфическими особенностями, присущими этому району. Так, в гранитах Забайкалья, Южного Приморья, Чукотки отмечается повышенное содержание фтора, в то время как в гранитах Мяо-Чанского интрузивного комплекса (Хабаровский край) — бора.

Касситерит является характерным минералом оловоносных гранитов. Он может быть сингенетичен породе или образоваться позже в процессе грейзенизации гранитных массивов. Особенно высокие его содержания (до 11,4 кг/т) отмечены в грейзенизированных разностях гранитов. Однако и в наименее измененных гранитоидах содержание касситерита в 5—170 раз превышает его среднее содержание в биотитовых гранитах, равное 0,2 г/т (Ляхович, Брусницына, Максимюк, 1968).

Касситерит из грейзенизированных оловоносных гранитов встречается в виде зерен неправильной формы, а также короткопризматических и удлиненных кристаллов, среди которых наибольшим распространением пользуются кристаллы, образо-

ванные комбинацией призм (110), (100) и дипирамид (111), (101). Иногда отмечается присутствие грани пинакоида. Окраска касситеритов неравномерная — от белой и светло-бурой до темно-бурой, коричневой. Кристаллы касситерита иногда зональны, что обусловлено чередованием тонких, различно окрашенных зон.

Спектральный анализ красно-бурого и серо-белого касситерита показал, что первый содержит ниобий и вольфрам, а во втором концентрируются молибден и мышьяк.

В литературе (Руб, 1960; Ляхович, Брусницына, Максимюк, 1968 и др.) имеется ограниченное количество данных о содержании тантала и ниобия в касситеритах из оловоносных гранитов, показывающих колебания Ta_2O_5 от 100 до 2000 г/т, а Nb_2O_5 от 300 до 7500 г/т.

ФОРМАЦИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ГРАНИТОВ

Среди редкометалльных гранитов (апогранитов, по А. А. Беусу и др., 1962) повышенной оловоносностью характеризуются литионит-амазонит-альбитовые. В других типах апогранитов содержание олова (касситерита) незначительное (до 50 г/т).

Литиево-слюдистые амазонит-альбитовые редкометалльные граниты представляют собой мелкозернистые порфириовидные породы зеленовато-голубого цвета, обусловленного присутствием амазонита. Минеральный состав их (в %): альбит — 35—50, микроклин — 20—40, кварц — 25—35, литиевые слюды — 0,5—15, топаз — 0,5—3, акцессорные минералы 0,1—0,5. Последние представлены флюоритом, колумбитом, танталоколумбитом, ниоботанталитом, гатчеттолитом, микролитом, касситеритом и сульфидами. Реже встречаются циркон, стрюверит, торит, монацит, лопарит, вольфрамит и другие минералы.

По химическому составу редкометалльные граниты отличаются от обычных гранитов более высоким содержанием Al, Na, F и более низким — Si, Fe, Ca и K. Для них характерно повышенное содержание Ta, Nb, Li, Rb, Sn и преобладание натрия над калием. Согласно данным А. А. Ситнина, среднее содержание пятиоксида тантала в амазонитовых танталоносных гранитах составляет 0,008%, а в апикальных частях массивов оно увеличивается до 0,014%. Среднее содержание пятиоксида ниобия при этом составляет 0,02% (Беус и др., 1962). Тантало-ниобиевое отношение соответственно изменяется от 1:2,5 в глубинных частях массивов до 1:1,4 в апикальных частях.

Главными минералами концентраторами тантала и ниобия в литиево-слюдистых амазонит-альбитовых гранитах и связанных с ними экзоконтактовых грейзенах являются минералы групп колумбит — танталита, пироклор-микролита, стрюверит, касситерит.

Касситериты из литиево-слюдистых амазонит-альбитовых гранитов характеризуются кристаллами тетрагональной сингонии или зернами неправильной формы черного, бурого или красного цвета, размером в сотые — десятые доли мм.

В касситеритах из различных массивов танталоносных гранитов содержание Ta_2O_5 колеблется от 1700 до 38 400 г/т (среднее 13 300 г/т), содержание Nb_2O_5 — от 2700 до 73 400 г/т (среднее 17 500 г/т) при тантало-ниобиевом отношении 5:1—1:5. В отличие от касситеритов оловоносных гранитов касситериты танталоносных гранитов характеризуются более высоким содержанием тантала и ниобия и часто более высоким тантало-ниобиевым отношением.

Кроме того, в качестве акцессорного минерала касситерит встречается в биотитовых микроклин-альбитовых гранитах, являющихся производными лейкократовых биотитовых гранитов. Характерным примером этих гранитов являются колумбитоносные граниты Северной Нигерии (плато Джос). Содержание Ta_2O_5 в этих гранитах колеблется от 0,001 до 0,02%, а Nb_2O_5 от 0,02 до 0,2%. Кроме минералов группы колумбит — танталита повышенные содержания тантала и ниобия отмечаются в касситерите и вольфрамите, что служит поисковым признаком на колумбитоносные граниты (Williams a. o., 1956).

ПЕГМАТИТОВАЯ ФОРМАЦИЯ

Оловоносные пегматиты характеризуются довольно широким распространением. По известной классификации пегматитов А. Е. Ферсмана оловоносные пегматиты отвечают V — натро-литиевому типу и характеризуются присутствием альбита. Наиболее характерна оловянная минерализация для редкометальных пегматитов бериллий-литиевого, бериллий-танталового и фтор-тантал-литиевого рядов (Кузьменко, Еськова, 1968).

Редкометальное оруденение в пегматитах бериллий-литиевого ряда представлено сподуменом, бериллом, тантало-ниобатами и касситеритом. Касситерит приурочен главным образом к кварц-мусковитовому комплексу. Содержание Ta_2O_5 в касситеритах составляет 200—8700 г/т; Nb_2O_5 —200—11 400 г/т при тантало-ниобиевом отношении, близком к единице.

Для пегматитов бериллий-танталового ряда характерна комплексная Li, Be, Ta, Nb, Sn, Rb и Cs минерализация. Реже встречаются минералы Zr, Y и U.

Касситерит является характерным минералом, особенно в микроклин-альбитовых и альбитовых разновидностях. Наибольшая концентрация касситерита в пегматитах этого ряда обычно приурочена к эндоконтактным кварц-мусковитовым комплексам, а в пологопадающих телах — также к кварц-альбит-мусковитовым комплексам осевых частей. В небольших количествах он встречается и в других текстурно-парагенетических комплексах,

за исключением мономинеральных микроклиновых и кварцевых зон.

Согласно данным химических анализов касситериты из пегматитов бериллий-танталового ряда характеризуются преобладанием Ta над Nb. Содержание Ta_2O_5 в них колеблется от 1700 до 32 600 г/т, а Nb_2O_5 от 500 до 30 500 г/т, при тантало-ниобиевом отношении 1 : 2—3 : 1.

Содержание пентоксида тантала и ниобия в касситеритах, отобранных из различных парагенетических комплексов одного и того же пегматитового тела, также колеблется в довольно значительных пределах и зависит от минерального состава комплекса (табл. 1).

Таблица 1

Содержание тантала и ниобия в касситеритах
редкометалльных пегматитов бериллий-танталового ряда
(по М. В. Кузьменко, Е. М. Еськовой, 1968)

Структурно-парагенетический комплекс или зона	Количество анализов	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5/Nb_2O_5
Экзоконтактные зоны	2	0,43	0,77	1 : 1,8
Олигоклаз-кварц-микроклиновые . .	1	1,99	1,09	1,9 : 1
Кварц-мусковитовые	5	1,09	0,87	1,2 : 1
Кварц-мусковит-альбитовые	4	2,11	1,24	1,7 : 1
Кварц-клевеландитовые	5	1,78	0,85	2 : 1
Альбит-лепидолитовые	1	3,26	1,02	3,2 : 1

Наиболее высокое содержание тантала свойственно касситеритам альбитовых и альбитсодержащих комплексов, в то время как в касситеритах кварц-мусковитовых комплексов оно значительно ниже. Соответственно и тантало-ниобиевое отношение в касситеритах кварц-мусковитовых комплексов близко к 1 или ниже, а в касситерите альбитсодержащих комплексов поднимается до 2—3. Касситериты из разных парагенетических комплексов морфологически ничем не отличаются. Они представлены дипирамидальными кристаллами темно-бурого, почти черного цвета.

Пегматиты фтор-тантал-литиевого ряда изучены очень слабо. Минеральный состав их отличается от вышеописанных редкометалльных пегматитов. Как правило, пегматитовые тела этого типа сложены кварц-клевеландитовым агрегатом с лепидолитом и рубеллитом. Главным концентратом тантала является микролит. Касситерит распространен незначительно и содержит 0,17—0,45% Ta_2O_5 в лепидолит-альбитовых пегматитах, не содержащих сподумен, и 1,14—2,33% Ta_2O_5 и 0,86—1,86% Nb_2O_5 в лепидолит-альбитовых пегматитах со сподуменом (Средняя Азия, по данным Г. Б. Мелентьева).

Месторождения этой формации были детально изучены П. Ф. Григорьевым (1945, 1957). Они представлены небольшими рудными полями, сложенными десятками, реже сотнями жил, характеризующихся непостоянством длины и мощности. Длина жил колеблется от 25 до 150 м. Мощность изменяется от 1—3 см до 1,5 м. Жилы сложены кварцем с подчиненным количеством калиевого полевого шпата; иногда присутствуют альбит и мусковит. Акцессорные минералы представлены касситеритом, в меньшей степени вольфрамитом, цирконом, апатитом, шеелитом, молибденитом, халькопиритом и др.

Касситерит в месторождениях этой формации встречается в двух (иногда трех) генерациях. Наиболее широко развита первая генерация касситерита. Касситерит первой генерации в рудных жилах распределен крайне неравномерно в виде отдельных зерен или гнезд размером от 1—2 мм до 10—12 см. Скопления касситерита этой генерации, изометричного или короткостолбчатого габитуса, обычно приурочены к зальбандам жил, сложенным полевыми шпатами (микроклинном, олигоклазом). Цвет касситерита меняется от розовато-коричневого до черного. Судя по литературным данным (Болдырева, 1941; Готман, 1938, 1941; Григорьев, 1945, 1957; Григорьев, Доломанова, 1951 и др.), касситериты характеризуются довольно высокими содержаниями суммы тантала и ниобия — от 0,06 до 0,80% (среднее по 34 определениям составляет 0,36%). Данные о содержании тантала и ниобия в касситеритах более поздних генераций отсутствуют.

Топаз-кварц-касситеритовые жилы и околосильные грейзены обычно развиты в зонах экзоконтактов редкометалльных танталоносных гранитов и являются их производными. Морфология их очень сложная, часто они образуют серии четковидных жил, не выдержанных по мощности, с извилистыми контактами и апофизами, с развитием околосильных грейзенов. Внутреннее строение этих жил довольно сложное. Околосильные грейзены представлены в основном кварцем, топазом и циннвальдитом в различных количественных соотношениях. Топазо-касситеритовые жилы сложены крупнокристаллическим белым кварцем и молочно-белым топазом и мелкозернистым топаз-циннвальдитовым агрегатом в различных количественных соотношениях. Прочие минералы представлены альбитом, калиевым полевым шпатам, касситеритом, вольфрамитом, колумбит-танталитом, арсенипиритом, пиритом, сфалеритом, халькопиритом, галенитом, флюоритом, триплитом, апатитом и др.

Касситерит в жилах распределен крайне неравномерно и представлен несколькими генерациями. Касситерит-I образует зерна черного цвета, неправильной формы, размером до 2—4 см в поперечнике. Обычно он приурочен к приконтактовой отороч-

ке, где тесно ассоциирует с топазом. Реже он встречается в центральных частях жил в кварце. По данным О. Д. Левницкого и др. (1963), содержание $(Ta, Nb)_2O_5$ в нем составляет 1,04%. Касситерит-II встречается реже в ассоциации с топазом второй генерации и циннвальдитом. Содержание элементов-примесей в нем изменяется незначительно. Раздельные определения тантала и ниобия в касситеритах первой генерации из топаз-касситеритовых жил показали, что содержание Ta_2O_5 в них колеблется от 470 до 530 г/т, Nb_2O_5 от 10 200 до 16 000 г/т. В касситерите второй генерации содержится 3100—4900 г/т Ta_2O_5 и 4100—7000 г/т Nb_2O_5 (Нестерова, Арапова, 1962). Касситериты этих генераций окрашены в коричневый цвет различных оттенков и отличаются морфологически. Касситериты второй генерации (из околожильных грейзенов) характеризуются дипирамидальной формой, в то время как для касситеритов первой генерации (из топаз-касситеритовых жил) характерен короткостолбчатый габитус кристаллов. Кроме того, существенным различием этих касситеритов является различное содержание тантала и ниобия: содержание тантала и тантало-ниобиевое отношение в касситеритах второй генерации значительно более высокие, нежели в касситеритах первой генерации.

КВАРЦ-КАССИТЕРИТОВАЯ ФОРМАЦИЯ

Месторождения этой формации (примером их могут служить месторождения Северо-Востока СССР) обычно представлены крупными жильными зонами, сложенными сотнями рудных жил, выполняющих несколько систем трещин и характеризующихся различными элементами залегания. Иногда они имеют линзообразные формы с многочисленными апофизами и кулисообразное расположение. Контакты с вмещающими породами четкие. Протяженность рудных жил иногда достигает более 2000 м, мощность изменяется от 0,5 до 3—4 м.

Строение рудных тел относительно простое: на контакте с вмещающими породами развиты зоны мусковитового и мусковит-кварцевого грейзена мощностью от 0,5 до 5 см, хорошо прослеживающиеся по простиранию жил. Основным жильным минералом, слагающим рудное тело, является серовато-белый сливной или гребенчатый кварц, в котором очень неравномерно распределены вольфрамит, касситерит, флюорит, сульфиды. Большую роль в строении рудных тел играет мусковит, образующий оторочки вдоль зальбандов, а также неправильные скопления и гнезда в кварце. Часто он развивается по трещинкам в вольфрамите и касситерите.

По данным А. В. Зильберминца (1966), на одном из месторождений этой формации касситерит и вольфрамит образовались в мусковитовую стадию минерализации вместе с арсенопиритом и флюоритом.

По данным декрепитации и гомогенизации касситерита, полученных В. Б. Наумовым для наших образцов, отложение основной массы касситерита в месторождениях этого типа характеризуется интервалом температур 250—380°С, причем наиболее характерным является интервал 320—360°С.

Касситерит наблюдается в виде хорошо образованных кристаллов размером от 0,1—0,3 до 10—15 см по длинной оси или в виде скоплений неправильной формы размером до 20—30 см в поперечнике. Цвет его изменяется от светло-бурого до темно-бурого и черного. Окраска часто пятнистая.

Содержание Ta_2O_5 в касситерите колеблется от 10 до 3000 г/т, Nb_2O_5 — от 20 до 9200 г/т при среднем отношении Ta_2O_5/Nb_2O_5 1:8.

Содержание тантала и ниобия в касситеритах повышается с увеличением интенсивности окраски. Наиболее высокое содержание тантала и тантало-ниобиевое отношение свойственны касситеритам из околожильных мусковитовых грейзенов.

КАССИТЕРИТ-СИЛИКАТНАЯ И КАССИТЕРИТ-СУЛЬФИДНАЯ ФОРМАЦИИ

Месторождения касситерит-силикатной и касситерит-сульфидной формаций являются одними из основных источников оловянного сырья и наиболее крупными по масштабам запасов олова. Они распространены в пределах Якутии, Дальнего Востока и в других местах Советского Союза. Генетически месторождения этих формаций могут быть связаны с любыми интрузивными фазами гранитоидов, по составу отвечающим гранодиоритам, плагиогранитам, обычным и аляскитовым гранитам. Морфологически месторождения представлены жильными телами, штокверками, минерализованными зонами дробления, метасоматическими залежами, а также зонами грейзенизации в материнских гранитоидах. Залегают они либо в материнских гранитах, либо во вмещающих осадочных и осадочно-эффузивных породах, или удалены от материнских интрузий на значительные расстояния. Рудные тела прослеживаются в длину до 1—2 км и на сотни метров по падению.

Строение рудных тел часто брекчиевое или полосчатое, контакты с вмещающими породами четкие или расплывчатые. Руды, как правило, представлены сложными в морфологическом отношении касситерит-кварцевыми образованиями, содержащими переменное количество турмалина, хлорита, иногда флюорита, пирротина, арсенопирита, халькопирита, сфалерита и других минералов.

Месторождения, как правило, включают руды различных этапов эндогенного минералообразования, начиная от грейзенов через высокотемпературные кварцевые и силикатно-кварцевые до касситерит-сульфидных. В процессе формирования месторождений значительную роль играли метасоматические процессы.

Примером этого типа месторождений являются месторождения Мяо-Чанского рудного района (Хабаровский край) и некоторые месторождения Приморья.

Касситерит в месторождениях этих генетических формаций встречается в нескольких минеральных ассоциациях (табл. 2).

Таблица 2

Вещественный состав минеральных парагенезисов
месторождений касситерит-силикатной
и касситерит-сульфидной формаций
(по В. В. Иванову, 1964)

Минеральная ассоциация	Минерал
I. Кварц-турмалиновая	Турмалин, кварц, хлорит, касситерит, флюорит, циркон, анатаз, пирит, арсенопирит и др.
II. Касситерит-кварцевая	Кварц, касситерит, вольфрамит, арсенопирит, халькопирит и др.
III. Пирротиновая	Пирротин, халькопирит, станин, сфалерит, арсенопирит, кварц, редко касситерит и др.
IV. Карбонатно-сульфидная	Сидерит, сфалерит, галенит, кварц, пирит, иногда сульфосоли — франкент и др.

В качестве аксессуарного минерала он встречается и в материнских гранитоидах, причем содержание его увеличивается в зонах грейзенизации. В грейзеновый этап касситерит образуется в незначительном количестве в парагенезисе с кварцем, биотитом и турмалином в виде мелких (0,1—0,2 мм) призматических кристаллов, окрашенных в светло-коричневые тона.

В рудных зонах касситерит выделяется в кварц-турмалиновую, касситерит-кварцевую и сульфидную стадии минералообразования, причем основное его количество образовалось в касситерит-кварцевую стадию.

В кварц-турмалиновых рудах касситерит присутствует в количестве 0,12—39 г/т в виде призматических кристаллов размером от 0,1 мм до 1 см по длинной оси, окрашенных в темно-бурые, почти черные тона. Окраска распределена неравномерно. Более темноокрашенные разности касситерита содержат больше тантала и ниобия (Ta_2O_5 от 0,002% в светлом касситерите до 0,024% в темно-буром; Nb_2O_5 соответственно от 0,018 до 0,085%). Касситерит-кварцевая ассоциация характеризуется последова-

тельным выделением минералов, рудам свойственна гипидноморфнозернистая структура, массивная и брекчиевидная текстура. В данной ассоциации устанавливается четкая последовательность выделения минералов: турмалин, кварц, касситерит. В касситерит-кварцевых рудах касситерит содержится в количестве 200—520 г/т. Он образует в них крупнокристаллические выделения размером до 2 см по длинной оси, окрашенные в темно-бурый и черный цвета.

Содержание пятиоксида ниобия в этом касситерите составляет 0,056%, пятиокись тантала химическим анализом не обнаружена.

Образованию следующей, касситерит-сульфидной ассоциации предшествовала незначительная тектоническая деятельность: минералы первой ассоциации в виде обломков наблюдаются среди минералов касситерит-сульфидной ассоциации. Эта ассоциация более низкотемпературная и более продолжительная. Она представлена турмалином, кварцем, касситеритом, арсенопиритом, пиритом, пирротином, халькопиритом, стanniном и др. Касситерит тесно ассоциирует с сульфидами, выделяясь раньше их по времени.

Касситерит в рудах этой ассоциации распространен незначительно. Он наблюдается в виде выделений неправильной формы и очень редко в виде кристалликов призматической формы. По данным химического анализа тантал и ниобий в нем отсутствуют.

По данным Т. М. Сушевой, кварц-касситерит-вольфрамитовые и касситерит-сульфидные руды формировались из слабощелочных, близких к нейтральным, растворов (величина рН колеблется в пределах 5,95—8,16). Интервал относительных температур формирования оловорудных зон мяо-чаюских месторождений, по данным декрепитации основных минералов, полученных Т. М. Сушевой и В. Б. Наумовым (Наумов, Сушевая, 1966), лежит в пределах 100—400°С. Для рудных жил аналогичных месторождений Приморья по данным декрепитации минералов касситерит-кварцевой стадии интервал температур соответствует 340—380°С.

ГЛАВА II

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КАССИТЕРИТОВ

Теоретический химический состав касситерита: SnO_2 — 100%; Sn — 78,77%. В табл. 3 приведены данные двенадцати новых химических анализов касситерита, выполненных на образцах автора в химической лаборатории ИМГРЭ, и одного анализа касситерита, выполненного в химической лаборатории ИГЕМа. Анализы показали, что содержание SnO_2 в минерале колеблет-

ся в пределах 88,31—98,59%. Наиболее высокие содержания SnO_2 характерны для месторождений кварц-касситеритовой, силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций. Кроме того, в касситеритах химическими анализами устанавливаются примеси Fe, Mn, W, Ti, Zr, Ta, Nb и др. Присутствие во всех анализах Si, а также Mg, Al и Ca можно объяснить наличием в пробах механической примеси породообразующих минералов.

Железо. Наблюдается в анализах касситерита из месторождений всех генетических формаций. Содержание его колеблется от 0,04 до 1,41%. Закономерность в его распределении не установлена (см. табл. 3).

Марганец содержится только в касситеритах из пегматитовых месторождений и в одном анализе касситерита из топаз-касситеритовых месторождений. Содержание его составляет 0,02—0,35% (см. табл. 3).

Вольфрам. Содержание вольфрама в касситеритах изменяется от 0,02 до 0,04% (см. табл. 3). Как видно из таблицы, вольфрам характерен главным образом для касситеритов из месторождений кварц-касситеритовой, силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций. Кроме того, вольфрам характерен для касситерита из пегматитового Мало-Кулиндинского месторождения Восточного Забайкалья.

Содержание титана (TiO_2) колеблется от 0,001 до 0,523% (см. табл. 3), причем наиболее высокие его содержания характерны для касситеритов из месторождений кварц-касситеритовой формации.

По данным спектральных анализов в касситеритах отмечаются также B, V, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Pb, Ga, Ge, Tl, As, Sc, Sr, Y, Mo, Zr, Bi, Cd, In, Ag, Hf в количестве сотые — десятитысячные доли %.

В связи с наличием довольно обширной информации о содержании ряда элементов-примесей в касситеритах проведена оценка их средних содержаний для месторождений различных формаций с использованием разработанных в ИМГРЭ методов математической статистики (Роднонов, 1964). Используя эти методы, были рассчитаны средние статистические оценки для главных элементов-примесей — тантала и ниобия, а также для скандия, циркония, гафния, индия и др. При этом был использован как собственный аналитический материал (160 частных химических определений ниобия и тантала, 500 спектральных количественных определений скандия, иттрия, циркония, гафния, индия, галлия, германия, висмута, таллия и серебра), так и литературные данные (Готман, 1938, 1941; Доломанова, Дудыкина, 1959, 1960; Борисенко, 1959, 1961; Иванов, 1964; Беус и др., 1962; Руб, 1960, 1962; Четырбоцкая, 1966 и др.).

Тантал и ниобий характеризуются четкими закономерностями распределения в касситерите. В табл. 4 приведены оцен-

Химические анализы

Таблица 3

Формация	Регион, месторождение, № образца*	Содержа				
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO
Редкометаллических гранитов	Нигерия, плато Джос, 1007	1,62	0,209	0,48	1,304	0,354
Оловяноносных пегматитов	Восточный Казахстан, Бакенное, 2164	1,67	0,09	1,16	0,79	0,015
	Восточное Забайкалье, Мало-Кулиндинское, 177	2,13	Не обн.	—	0,83	0,25
	Памир, 88	1,42	Не обн.	—	0,15	Следы
Полевощпат-касситеритовая	Восточное Забайкалье, Онон, 128	1,33	Не обн.	—	0,082	Не обн.
	Восточное Забайкалье, Этыкинское, 81	1,15	0,523	—	0,67	0,11
	Восточное Забайкалье, Этыкинское, 83	1,45	Не обн.	—	0,04	Не обн.
Кварц-касситеритовая	Приморье, Чапаевское, 129	1,20	0,154	—	0,384	Не обн.
	Чукотка, Иультин, 124	1,06	0,466	—	0,927	Не обн.
	Чукотка, Иультин, 100—1	0,96	0,48	2,63	1,41	Не обн.
	Чукотка, Иультин, 100—2	0,85	0,45	0,42	0,58	Следы
Силикатно-касситеритовая	Хабаровский край, Солнечное, 45	1,37	0,10	—	0,82	Не обн.
Сульфидно-касситеритовая	Приморье, Лифудзин, К-168	0,60	—	0,58	0,64	—

* Все образцы принадлежат автору, за исключением обр. К-168 (Нестерова, Арапова, 1962).

анализы касситеритов

№, №	Содержа						Удельный вес	Анализаторы	
	MgO	CaO	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	SnO ₂	WO ₃			Сумма
—	—	—	4,125	3,51	88,31	Не обн.	99,91	7,0	К. Г. Исаева, М. Р. Петерсон
0,37	0,14	0,39	1,13	94,03	Не обн.	99,79	7,0	Л. Е. Новоросова	
—	—	1,312	2,814	92,91	0,25	100,49	6,87	К. Г. Исаева	
—	—	1,12	1,12	96,35	0,004	100,16	—	Н. З. Курбанова, М. Р. Петерсон	
—	—	0,31	0,50	98,51	0,018	100,75	7,0	К. Г. Исаева, М. Р. Петерсон	
—	—	1,02	0,053	95,67	0,414	99,61	6,91	То же	
—	—	1,60	0,047	97,19	0,032	100,36	6,92	.	
—	—	0,085	0,018	97,58	0,27	99,60	7,0	.	
0,27	1,13	0,039	0,010	96,59	0,023	100,52	7,0	.	
0,89	2,95	0,017	0,001	90,92	Не обн.	99,25	6,9	.	
Не обн.	0,20	0,007	Не обн.	97,35	.	99,86	6,9	.	
—	—	0,056	Не обн.	97,55	0,168	100,06	7,0	.	
0,05	—	Не обн.	Не обн.	97,28	0,12	99,27	7,0	Ю. С. Нестерова, Г. А. Арапова	

Арапова, 1962).

Содержание тантала в касситеритах из месторождений различных оловорудных формаций

Оловорудная формация	Минерал, содержащий Та и Nb	Район	Количество анализов	Ta ₂ O ₅ , г/т			Точность ±А
				от	до	среднее	
Оловоносных гранитов	Касситерит, вольфрамит, колумбит	Приморье, Селеро-Восток	5	100	2 000	836	716
Редкометалльных гранитов	Касситерит, вольфрамит, колумбит, микролит, стрюверит	Восточная Сибирь, Пигерия	12	770	38 100	13 261	6469
Пегматитовая: 1. Бериллий-танталовые пегматиты	Касситерит, танталит, микролит, стрюверит, олово-танталит (воджинит), торолит, тапюлит	Кавказ Казахстан Забайкалье Средняя Азия Восточная Сибирь	19	8600	32 600	18 499	2925
			11	8000	28 200	20 110	3758
8			4200	23 400	13 137	4680	
8			1700	18 900	6 112	4193	
			22	7500	21 000	14 234	1477
	Статистически разнородные оценки средних для бериллий-танталовых пегматитов	Кавказ, Казахстан, Забайкалье Средняя Азия, Восточная Сибирь	30	800,3	32 600	19 089	7396
			8	1700	18 900	6 112	4193
2. Бериллий-литиевые пегматиты	Касситерит, колумбит-танталит, фергусонит, гатчеттолит	Восточная Сибирь	2	200	800	500	
Полевшпат-касситеритовая	Касситерит, колумбит, тапюлит	Восточное Забайкалье	7	1200	6 200	3 472	1370
Топаз-касситеритовая	Касситерит, вольфрамит, колумбит, тапюлит	Восточное Забайкалье	2	470	530	500	
Кварц-касситеритовая	Касситерит, вольфрамит	Центральный, Казахстан Средняя Азия Восточное Забайкалье Приморье Якутия Чукотка	12	1000	3 100	1 606	348
			2	—	—	520	
			58	10	500	170	23
			5	180	350	243	64
			5	120	1 200	520	407
	23	Не обн.	180	50	19		
	Статистически разнородные оценки средних для месторождений кварц-касситеритовой формации	Восточное Забайкалье, Приморье, Якутия Казахстан Чукотка Средняя Азия	68	10	1 200	201	24
			12	1000	3 100	1 606	348
			23	Не обн.	180	50	19
			2	—	—	520	
Силикатно-касситеритовая и сульфидно-касситеритовая	Касситерит, вольфрамит	Хабаровский край Восточное Забайкалье Приморье	12	Не обн.	240	60	42
			5	—	—	55	
			10	Не обн.	120	20	24
	16	—	50	25	6		
	Статистически разнородные оценки средних для месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций	Хабаровский край, Восточное Забайкалье Приморье	17	Не обн.	240	57	32
			26	—	120	23	6

Примечание. Кроме материалов автора в таблице учтены данные М. В. Кузьменко, И. Н. Четырбоковой, В. В. Иванова, Я. Д. Готмана, Ив. Ф. Григорьева, Е. И. Долгановой и других исследователей.

ки средних содержаний тантала в касситеритах из месторождений различных формаций. Наиболее высокие средние содержания тантала характерны для касситеритов из редкометальных гранитов — 13261 г/т и редкометальных пегматитов — 6112—20110 г/т: 1) Кавказ, Казахстан и Забайкалье — 19660 г/т и 2) для месторождений Средней Азии и Восточной Сибири — 14234 г/т. В отличие от них касситериты из оловоносных гранитов и бериллий-литиевых пегматитов характеризуются более низкими содержаниями тантала (соответственно 836 и 200—8700 г/т). Гораздо более низкое содержание тантала характерно для касситеритов из пневматолит-гидротермальных месторождений. Здесь наибольшие средние содержания характерны для касситеритов из месторождений полевошпат-касситеритовой формации (3472 г/т) и касситеритов из околосильных грейзенов топаз-касситеритовых жил. В касситеритах из месторождений кварц-касситеритовой формации среднее содержание тантала колеблется в пределах 50—1606 г/т. Для месторождений Восточного Забайкалья, Приморья, Якутии этой формации среднее содержание тантала в касситеритах составляет 172 г/т.

На одном из месторождений Чукотки кварц-касситеритовой формации было изучено распределение тантала и ниобия в касситеритах, взятых из различных рудных тел на разных горизонтах (табл. 5).

Приведенные в табл. 5 данные показывают, что в касситеритах из гранитов и из руд глубоких горизонтов, расположенных вблизи гранитов, содержания Ta и Nb более высокие (Ta_2O_5 — 100—160 г/т; Nb_2O_5 — 390—870 г/т), чем в верхних горизонтах (Ta_2O_5 — 10—60 г/т; Nb_2O_5 — 20—720 г/т). Среднее отношение тантала к ниобию в касситеритах из рудных тел на втором горизонте составляет 1/24, на третьем 1/12, на четвертом 1/6, на пятом 1/5 и в гранитах 1/4, т. е. закономерно увеличивается с глубиной.

Самые низкие содержания тантала характерны для касситеритов из гидротермальных месторождений. Среднее содержание Ta_2O_5 для месторождений этого типа в Приморье составляет 20—25 г/т, а для месторождений Восточного Забайкалья и Хабаровского края — 55—60 г/т.

Ниобий сходен с танталом по общим особенностям распределения в касситерите (табл. 6). Однако изменение его концентрации в том же ряду месторождений происходит не так существенно, как у тантала. В касситеритах из месторождений кварц-касситеритовой формации Центрального Казахстана отмечается наиболее высокое содержание Nb_2O_5 — 4342 г/т. Касситериты из кварц-касситеритовых жил Чукотки, Приморья, Восточного Забайкалья характеризуются более низким содержанием Nb_2O_5 — 573 г/т. Для касситеритов из месторождений силикатно-касситеритовой формации Хабаровского края, Восточного Забайкалья, Приморья содержание ниобия не превышает 600 г/т. Для скар-

Содержание тантала и ниобия в касситерите рудных тел
(в г/т)

Горизонты	Рудные зоны северо-восточного простирания			Рудные зоны северо-западного простирания		
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ /Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ /Nb ₂ O ₅
I 677 м*	60 —	460 20	1 : 7,5	60 — —	520 20 280	1 : 8,5
II 633 м	50 10 10 10	350 170 680 30	1 : 7 1 : 17 1 : 68 1 : 3	—	—	—
III 592 м	20 10 — —	320 70 250 680	1 : 16 1 : 7 — —	40 10 30 40	430 20 140 700	1 : 18 1 : 2 1 : 4,5 1 : 17
IV 540 м	10 30 60 60	80 140 720 100	1 : 8 1 : 4,5 1 : 12 1 : 1,5	60	720	1 : 12
V 483 м	160	870	1 : 5			
VII 350 м	100	390	1 : 4			

* Отметка горизонта над уровнем моря.

новых месторождений по немногочисленным данным содержание Nb₂O₅ в касситерите составляет 465 г/т.

Если для касситеритов из редкометальных гранитов и пегматитов характерны более высокие содержания тантала и более высокое тантало-ниобиевое отношение, то в пневматолит-гидротермальных и гидротермальных месторождениях соотношение изменяется — возрастает содержание ниобия, а тантало-ниобиевое отношение уменьшается.

Вышеприведенные данные подтверждают ранее высказанное предположение (Болдырева, 1941; Готман, 1941; Кузьменко, 1959, 1968; Четырбоцкая, 1966) о том, что в процессах эндогенного минералообразования наблюдается закономерное умень-

Содержание ниобия в касситеритах из месторождений оловорудных формаций

Оловорудная формация	Минерал, содержащий Та и Nb	Район	Количество анализов	Nb ₂ O ₅ г/т			Точность ±%
				от	до	среднее	
Оловоносных гранитов	Касситерит, вольфрамит, колумбит	Приморье, Северо-Восток	4	300	7 500	2 672	3427
Редкометалльных гранитов	Касситерит, вольфрамит, колумбит, стрюверит	Восточная Сибирь, Нигерия	9	2 700	73 400	17 563	1577
Пегматитовая: 1. Бериллий-танталовые пегматиты	Касситерит, танталит, микролит, стрюверит, олово-танталит (воджинит), торолит, тапидолит	Кавказ	18	500	19 000	8 270	2350
		Казахстан	15	7 210	30 500	15 185	3393
		Забайкалье	10	7 700	19 100	16 250	2297
		Средняя Азия	13	3 300	19 000	9 596	2556
	Восточная Сибирь	39	1 150	25 000	9 931	1548	
	Статистически разнородные оценки средних для бериллий-танталовых пегматитов	Кавказ, Казахстан, Восточная Сибирь	70	500	25 000	9 442	213
Забайкалье, Средняя Азия	25	7 210	30 500	15 611	566		
2. Бериллий-литиевые пегматиты	Касситерит, колумбит, танталит, фергусонит, гатчеттолит	Восточная Сибирь	2	210	700	470	
Полевощпат-касситеритовая	Касситерит, колумбит, тапидолит	Восточное Забайкалье	7	1 870	5 530	3 620	1004
Топаз-касситеритовая	Касситерит, вольфрамит, колумбит, танталит	Восточное Забайкалье, Чехословакия, ГДР	7	10 200	16 000	12 086	1784
Кварц-касситеритовая	Касситерит, вольфрамит	Центральный Казахстан	32	800	9 200	4 342	702
		Средняя Азия	2	Нет данных	1 700		
		Средняя Азия	3		10 000		
		Восточное Забайкалье	58	500	2 900	880	115
		Приморье	5	800	6 350	2 667	2091
		Якутия	5	50	1 770	1 074	649
		Чукотка	34	20	870	380	68
Статистически разнородные оценки средних для месторождений кварц-касситеритовой формации	Восточное Забайкалье, Приморье, Чукотка	97	20	6 350	879	9,3	
	Казахстан	32	800	9 200	4 342	702	
	Средняя Азия	2	Нет данных	1 700			
	"	3	"	10 000			
Силикатно-касситеритовая и сульфидно-касситеритовая	Касситерит, вольфрамит	Хабаровский край	12	Не обл.	850	248	118
		Восточное Забайкалье	8	Нет данных		603	
		Приморье (Хрустальное, Лифудзин и др.)	7	Не обл.	950	256	259
		Приморье (Ярославское и др.)	23	Не обл.	200	63	21
		Статистически разнородные оценки средних для месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций	Хабаровский край, Восточное Забайкалье, Приморье (Хрустальное и др.)	27	Не обл.	950	314
	Приморье (Ярославское и др.)	23	Не обл.	200	63	21	

Примечание. Кроме материалов автора в таблице использованы данные М. В. Кузьменко, И. И. Четырбоковой, В. В. Исаинова, Я. Д. Готмана, И. Ф. Григорьева, Е. Н. Долгановой и других исследователей. Деление пегматитов в табл. 4 и 6 приводится по М. В. Кузьменко и Е. М. Еськовой (1968).

шение содержания тантала, ниобия и величины тантало-ниобиевого отношения в касситеритах от более высокотемпературных генетических типов месторождений к более низкотемпературным.

Кроме главных элементов-примесей тантала и ниобия нами рассчитаны средние статистические значения следующих элементов-примесей, являющихся для касситерита типоморфными: скандия, циркония, гафния, иттрия, индия и галлия.

Скандий характеризуется сходными с танталом и ниобием закономерностями распределения содержаний в касситерите (Борисенко, 1959, 1960). Однако данных для вывода надежных оценок среднего его содержания в касситеритах из большинства месторождений различных формаций еще недостаточно. Можно лишь сказать, что наиболее высокие концентрации скандия (до 1660 г/т) характерны для касситеритов из пегматитовых и пневматолит-гидротермальных месторождений. Содержание скандия в касситеритах из силикатно-касситеритовых и сульфидно-касситеритовых месторождений наиболее низкое (от «не обн.» до 120 г/т) и также весьма невыдержанное (Иванов, Максимюк, 1973).

Цирконий и гафний. Еще больше сходства с танталом и ниобием у циркония, содержание которого в касситерите, по данным спектральных анализов Дудыкиной (1959), закономерно снижается по мере снижения температуры рудообразования (ZrO_2 , г/т):

Касситерит из оловоносных пегматитов	2400
То же из грейзенов	1000
» из кварцевых жил	500
Из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций	30

По последним данным А. В. Костерина и др. (1966), касситерит кроме циркония содержит и гафний. Содержание его в касситеритах из различных типов оловорудных месторождений Дальнего Востока составляет (HfO_2 , г/т):

Пегматиты	11
Грейзены	43
Кварц-касситеритовые жилы	0,5

Проведенный нами количественный спектральный анализ касситеритов из месторождений различных формаций показал, что наиболее высокие содержания циркония и гафния характерны для касситеритов из пегматитов (соответственно до 1000 и 240 г/т), меньше их в касситеритах из месторождений кварц-касситеритовой формации и незначительные количества (до 160 и 10 г/т) этих элементов отмечаются в касситеритах месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций (Иванов, Максимюк, 1973).

Иттрий. Во всех изученных касситеритах количественным спектральным анализом был установлен иттрий в количествах.

незначительно превышающих чувствительность анализа (0,0004 %).

Наиболее высокие содержания иттрия характерны для касситеритов пегматитовой, силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций.

Индий распространен в касситерите довольно широко, но его распределение изучено в основном для месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций. Для касситеритов из месторождений этих формаций в результате статистической обработки всего имеющегося материала получена общая наиболее вероятная оценка среднего содержания индия, равная 20 г/т.

Эти содержания индия характеризуют наиболее широко распространенные кристаллические разновидности касситерита. В некоторых гидротермальных месторождениях сульфидно-касситеритовой формации, образовавшихся в наиболее близкповерхностных условиях, широко распространен так называемый деревянистый касситерит колломорфной структуры. В отличие от кристаллических разновидностей деревянистый касситерит содержит значительно более высокие концентрации In — от 100 до 13 500 г/т (Комарова, Новороссова, 1963). В образцах с наиболее высоким содержанием In в колломорфном касситерите обнаружена примесь индиевых минералов (Генкин, Муравьева, 1963).

Га л л и й также постоянно присутствует в касситерите (Вершковская, 1963; Иванов, 1966). Его содержание в касситеритах из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций может быть охарактеризовано единой статистической оценкой, равной 36 г/т.

По данным количественного спектрального анализа все изученные нами касситериты содержат повышенные количества висмута — в касситеритах из пегматитов содержание Bi колеблется от 4 до 80 г/т; в касситеритах из месторождений кварц-касситеритовой формации содержание Bi в среднем составляет 14 г/т (чувствительность анализа 0,0004 %).

Кроме перечисленных элементов-примесей, которые в касситерите широко распространены, в нем отмечаются небольшие количества других элементов, распределение которых изучено гораздо слабее. Это, например, германий, содержания которого составляют первые г/т, а также серебро и др., закономерности распределения которых еще не выяснены.

Е. И. Доломанова (Берзина, Доломанова, 1967) при изучении касситеритов из различных формаций установила повышенные содержания урана и тория, причем в касситеритах из пегматитов содержание урана выше, чем в касситеритах из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций (7—21 г/т в пегматитовых месторождениях и 6 г/т в касситеритах из сульфидно-касситеритовой формации).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что касситерит является концентратором целого ряда химических элементов. Наиболее высокие содержания и наиболее резкие колебания в содержании характерны для тантала и ниобия. Как показали анализы, содержание тантала и ниобия в касситерите четко зависит от условий образования этого минерала. Касситериты редкометальных гранитов и пегматитов содержат наиболее высокие количества тантала и ниобия, причем тантал преобладает над ниобием. Касситериты из месторождений кварц-касситеритовой формации в целом содержат более низкие количества тантала и ниобия, хотя в ряде месторождений — полевошпат-касситеритовых и топаз-касситеритовых — это содержание и тантало-ниобиевое отношение остаются довольно высокими. Наиболее низким содержанием пятиоксида тантала и ниобия характеризуются касситериты из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций.

ГЛАВА III

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАССИТЕРИТОВ

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Касситерит кристаллизуется в тетрагональной сингонии, $D_{4h}^{14} p 4/mmm = 2$, принадлежит к группе рутила. Основу структуры составляют октаэдры RO_6 , сцепленные противоположными ребрами в колонки, простирающиеся параллельно четвертой оси кристалла и соединяющиеся между собой вершинами. Октаэдры слегка искажены, коэффициент анизотропии связей в структуре около 2. Этот тип цепной структуры устойчив при среднем значении межатомных расстояний (1,9—2,3 Å) (Поваренных, 1966). Расстояния Sn—O составляют 2,03 и 2,07 Å.

Определение параметров проводилось методом порошка. Для определения параметров элементарной ячейки касситерита измерялись межплоскостные расстояния для двух линий d_{200} и d_{004} . Так как у некоторых образцов в области больших углов линии были слабыми и размытыми, использовались линии, располагающиеся под малыми углами. При этом точность определения параметров составляет 0,005 Å.

Изучение параметров элементарной ячейки касситеритов и зависимости их от генезиса и состава минерала проводилось рядом исследователей (Болдырева, 1938, 1941; Baug W, 1956; Schöcke, 1959; Доломанова, 1969 и др.), в результате чего было установлено, что величина параметров остается практически одной и той же для всех образцов и не выходит за пределы ошибок определений. Детальная работа по изучению параметров

была проведена в лаборатории В. А. Франк-Каменецкого (ЛГУ) на разноокрашенных образцах касситерита из месторождений различных генетических формаций (коллекция Е. И. Доломановой). Полученные данные показывают, что a_0 изменяется от 4,7340 до 4,7367 Å, а c_0 от 3,1804 Å до 3,1856 Å (Доломанова и др., 1969).

Нами были изучены параметры элементарной ячейки 5 образцов касситеритов из месторождений различных формаций (табл. 7, 8), содержащих различные количества тантала и ниобия.

Полученные данные показывают, что параметры элементарной ячейки касситерита изменяются также в небольших пределах: a_0 от 4,735 до 4,748 Å, c_0 от 3,183 до 3,187 Å (табл. 7) и не позволяют сделать вывод о зависимости параметров от химического состава касситеритов или от их генезиса. Действительно, параметры касситеритов с содержанием $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ 4,12% (обр. 177) и параметры образцов с практически полным отсутствием тантала и ниобия (обр. К-168) очень близки между собой.

М. Г. Ширкевичем (1969, 1971) было обращено внимание на то, что отношение параметров $a : c$ является функцией чистоты минерала — с уменьшением этого отношения уменьшается и сумма элементов-примесей в касситерите. Это весьма интересное наблюдение, и хотя строгого соответствия этой закономерности для изученных нами образцов не наблюдается, наличие такой зависимости представляется весьма вероятным и требует дальнейшей проверки.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Габитус кристаллов касситерита чрезвычайно разнообразен — пирамидальный, призматический, столбчатый, игольчатый, очень редко таблитчатый.

Изучению габитуса касситерита в связи с различными условиями его происхождения посвящено большое количество работ (Алфельд, 1931; Шнейдер, 1937; Болдырева, 1941; Готман, 1941; Доломанова, 1969 и др.).

По габитусу кристаллов Я. Д. Готман (Готман, 1941) выделяет два типа касситерита:

1. Касситерит из пегматитовых жил — дипирамидального габитуса. Основное развитие получили грани пирамиды s (111) и e (101). Грани призмы либо отсутствуют, либо развиты очень слабо. На рис. 1, а показаны кристаллы касситерита из пегматитового месторождения В. А. Корнетовой (Корнетова, 1961) в пегматитовых жилах были встречены удлиненные ложнопризматического габитуса кристаллы касситерита, которые в случае незначительной толщины имеют игольчатую форму.

2. Касситерит из месторождений кварц-касситеритовой, силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой форма-

Параметры элементарной ячейки касситеритов

№ п/п	№ образца, цвет	Формация, район	Химический состав, %						Параметры, Å		
			SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	WO ₃	a ₀	c ₀	a : c
1	177	Пегматитовая, Восточное Забайкалье . . .	92,91	2,814	1,312	0,83	—	0,25	4,744	3,186	1,4890
2	129	Кварц-касситеритовая, Приморье	97,58	0,018	0,085	0,384	0,154	0,27	4,747	3,187	1,4895
3	45 Темный	Силикатно-касситеритовая, Хабаровский край	97,55	Не обн.	0,056	0,82	0,10	0,168	4,735	3,183	1,4876
4	45 Светлый	То же	—	Не обн.	Не обн.	—	—	—	4,735	3,183	1,4876
5	К-168	Сульфидно-касситеритовая, Приморье . .	97,28	Не обн.	Не обн.	0,64	—	0,12	4,748	3,186	1,4902

Характеристика значений межплоскостных расстояний (d)
и интенсивностей (I) в различных касситеритах

№ п/п	обр. № 177		сбр. № 129		обр. № 45 темный		обр. № 45 светлый		обр. № К-168	
	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d
1	Сильная	3,3517	Сильная	2,3517	Сильная	3,3473	Сильная	3,3517	Сильная	3,3517
2	Очень слабая	3,2679	—		Слабая	3,2706	—		—	
3	"	3,1789	Слабая	3,1776	"	3,1789	Слабая	3,1789	Слабая	3,2678
4	Слабая	2,9423	"	2,9278	"	2,9500	"	2,9388	"	2,9410
5	"	2,9211	—		"	2,9245	"	2,9245	"	2,9278
6	Очень слабая	2,7605	Слабая	2,7610	"	2,7595	"	2,7595	"	2,7631
7	Слабая	2,6647	"	2,6729	"	2,6673		2,6628	"	2,6645
8	Сильная	2,6445	Сильная	2,6463	Сильная	2,6420	Сильная	2,6420	Сильная	2,6464
9	—	—	Слабая	2,6247	Слабая	2,6245	Слабая	2,6220	—	
10	Слабая	2,4747	Очень слабая	2,4763	Очень слабая	2,4715	Очень слабая	2,4715	Очень слабая	2,4747
11	Средняя	2,3719	Средняя	2,3734	Средняя	2,3676	Средняя	2,3676	Средняя	2,3742
12	Слабая	2,3325	Слабая	2,3346	—	—	Слабая	2,3240	—	
13	"	2,2461	"	2,2468	Слабая	2,2429	"	2,2394	—	

ний — призматический с развитием граней призмы и пирамиды. На рис. 1, б показаны кристаллы касситерита из месторождений кварц-касситеритовой формации. Е. И. Доломановой (1969) установлено, что кристаллы касситерита разнообразны по форме не только в пределах формаций, но и в пределах различных минеральных ассоциаций в одном месторождении.

Очень часто, особенно в месторождениях кварц-касситеритовой формации, встречаются двойники касситерита, обычно по

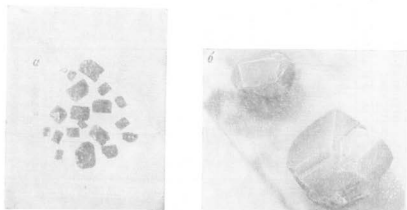


Рис. 1. Кристаллы касситерита:

а — из пегматитового месторождения; б — из кварцевых жил Чукотки

(101). На гранях призмы наблюдается вертикальная штриховка. В описываемых месторождениях часто касситерит встречается в виде неправильной формы выделений. Размеры выделений касситерита самые различные — от тысячных долей мм (в кварц-турмалиновых рудах месторождений силикатно-касситеритовой формации) до 10—15 см по длинной оси (в месторождениях кварц-касситеритовой формации).

Я. Д. Готманом (Готман, 1941) установлено, что наиболее крупные кристаллы касситерита наблюдаются в месторождениях кварц-касситеритовой формации, мельче они в пегматитовых месторождениях и совсем мелкие (до тысячных долей миллиметра) в месторождениях силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций.

Изучая касситериты из месторождений различных формаций, можно видеть, что для них характерно большое разнообразие окрасок — от черной, коричневой разной интенсивности, оранжевой, желтой до светло-желтой, почти белой или бесцветных участков в минерале. Причем в большинстве случаев касситериты редко окрашены равномерно. Как правило, наблюдается нерав-

номерная, пятнистая или зональная окраска их кристаллов (рис. 2). Наиболее темноокрашенные разности касситеритов характерны для месторождений пегматитовой формации. Это обычно черные или темно-коричневые разности, где окраска распределена более или менее равномерно. Наибольшее разнообразие окрасок наблюдается в касситеритах из месторождений кварц-касситеритовой, силикатно-касситеритовой и сульфидно-касси-

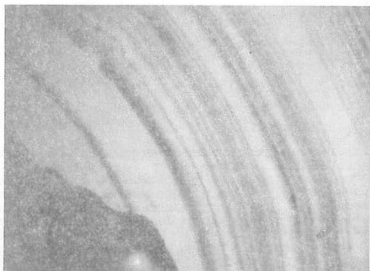


Рис. 2. Зональное окрашивание кристаллов касситерита. Микрофото полированного шлифа: ув. 50×, николи +

теритовой формаций. В этих касситеритах обычно наблюдается зональное или пятнистое распределение окраски.

С целью выявления зависимости содержания в касситеритах тантала и ниобия от цвета кристаллов был проанализирован ряд образцов из месторождений кварц-касситеритовой формации. Результаты анализов сведены в табл. 9. Рассмотрение таблицы позволяет сделать следующие выводы:

1. Содержание пятиоксидов тантала и ниобия в кристаллах касситеритов одного цвета изменяется незначительно, но заметно увеличивается в темноокрашенных разностях по сравнению со светлоокрашенными.

2. Отношение $Ta:Nb$ во всех разновидностях касситерита (по цвету) — величина, сильно колеблющаяся, однако можно заметить тенденцию к увеличению величины этого отношения в светлоокрашенных разностях по сравнению с темноокрашенными:

Содержание тантала и ниобия в различно окрашенных касситеритах из месторождения Иультин кварц-касситеритовой формации

№ образца	Цвет	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ /Nb ₂ O ₅
118	Желтый	0,001	0,008	1 : 8
	Коричневый	0,003	0,014	1 : 5
	Черный	0,006	0,072	1 : 12
68	Желтый	0,001	0,002	1 : 2
	Коричневый	0,003	0,014	1 : 5
	Черный	0,006	0,072	1 : 12
103	Желтый	0,006	0,010	1 : 1,5
	Черный	0,016	0,087	1 : 5
92	Желтый	0,001	0,003	1 : 3
	Черный	0,001	0,068	1 : 68

1 : 5 — среднее значение для желтых разностей, 1 : 7 — для коричневых, 1 : 15 — для черных.

Таким образом, наблюдается несомненная зависимость содержания тантала и ниобия в касситерите от цвета минерала. Обратная зависимость вряд ли имеет место, т. к. известны образцы черных кристаллов касситерита, практически не содержащие этих элементов, однако интересно отметить следующее: при синтезе касситерита без ввода каких-либо добавок были получены кристаллы белого цвета, в то время как при введении добавок ниобия синтезированные кристаллы имели черный цвет, т. е. очевидно влияние ниобия на окраску касситерита.

Оптические свойства касситеритов. Образцы касситеритов из различных месторождений были исследованы нами под микроскопом в проходящем и отраженном свете. В проходящем свете цвет касситерита изменяется от бесцветного до бурого и коричневого различных оттенков. Как правило, касситериты окрашены неравномерно. Наблюдается сильный плеохроизм от светло-желтых до коричнево-красных тонов.

Наиболее сильный плеохроизм наблюдается для касситеритов из пегматитовых месторождений (по N_e — красновато-бурый, по N_o — зеленоватый), более слабый для касситеритов из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций. Касситерит одноосный, положительный, иногда аномально двуосный с $2V$ до 38° . В отраженном свете беловато-серый с характерной ямчатой поверхностью. Высокий рельеф. Отражательная способность невелика, несколько выше кварца, ясно выражена анизотропия. В полированных шлифах наблюдаются тонкие пластинчатые двойники, часто наблюдается зональное строение. Видимый угол вращения плоскости поляризованного отраженного света $A_r = 1,46 \pm 0,1$ при $\lambda = 58,9$ нм (Кэме-

рон, 1966). Оптические свойства касситеритов были исследованы Я. Д. Готманом (1941), А. Н. Винчеллом (1953) П. В. Бабиным (1960), Ларсеном и Берманом (1965), Е. И. Долмановой (1969) и др.

Касситериты из месторождений различных формаций были исследованы нами совместно с А. Д. Ракчевым (МГУ) на специальной гониометрической установке конструкции Ракчева

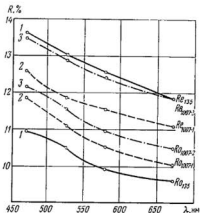


Рис. 3. Кривые дисперсии отражательной способности касситеритов из оловоносных и редкометалльных гранитов

1— R_e , R_o обр. 135; 2— R_e , R_o обр. 1007—1;
3— R_e , R_o обр. 1007—2

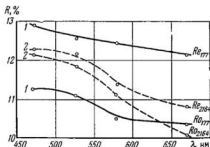


Рис. 4. Кривые дисперсии отражательной способности касситеритов из пегматитовых месторождений.

1— R_e , R_o обр. 177; 2— R_e , R_o обр. 2164

(Ракчев, 1960) и в лаборатории минераграфии ИМГРЭ на установке ПООС-1.

Полученные значения показателей преломления N_e и N_o , а также вычисленные значения $N_e - N_o$, R_e и R_o приведены в табл. 10. При рассмотрении этой таблицы наблюдается незначительная дисперсия значений показателей преломления для волн разной длины, причем более высокие показатели преломления (до 2,19) характерны для коротковолновой части спектра. Наиболее высокие показатели преломления характерны для касситеритов из месторождений сульфидно-касситеритовой формации и оловоносных редкометалльных гранитов.

Значения двупреломления для разных образцов заметно отличаются, но, как правило, двупреломление незначительно уменьшается в сторону длинноволновой части спектра.

Дисперсия отражательной способности (рис. 3, 4, 5, 6, 7) имеет нормальный характер и невелика. Большие значения отражательной способности R_e' и R_o' характерны для коротковолновой части спектра. Значения R_e' касситеритов из месторожде-

Оптические свойства касситеритов

№ п/п	№ образца	Формация	Константы											
			N_e				N_o				$N_e - N_o$			
			λ , мμ											
			472	527	579	670	472	527	579	670	472	527	579	670
1	135	Оловоносных гранитов	2,16	2,12	2,09	2,05	1,99	1,96	1,92	1,90	0,17	0,16	0,17	0,15
2	1007	Редкометалльных гранитов	2,17	2,13	2,10	2,05	2,07	2,03	1,99	1,96	0,10	0,10	0,11	0,09
3	2164	Пегматитовая	2,08	2,07	2,02	1,98	2,07	2,05	2,00	1,93	0,01	0,02	0,02	0,05
4	177		2,12	2,10	2,09	2,07	2,01	2,00	1,96	1,95	0,11	0,10	0,13	0,12
5	81	Кварц-касситеритовая	2,09	2,07	2,05	2,04	2,03	1,99	1,98	1,97	0,06	0,08	0,07	0,07
6	83		2,08	2,06	2,01	2,03	1,94	1,92	1,90	1,89	0,14	0,14	0,13	0,12
7	128		2,09	2,04	2,02	2,00	2,00	1,98	1,96	1,94	0,09	0,06	0,06	0,06
8	129		2,10	2,07	2,05	2,03	2,05	2,00	1,98	1,97	0,05	0,07	0,07	0,06
9	100—1		2,07	2,02	1,99	1,96	2,02	1,99	1,96	1,94	0,05	0,03	0,03	0,02
10	100—2		2,16	2,11	2,07	2,05	2,01	1,99	1,98	1,97	0,15	0,12	0,09	0,08
11	1017		2,10	2,07	2,03	2,00	1,96	1,93	1,91	1,88	0,14	0,14	0,12	0,12
12	63a		2,05	2,03	2,00	1,98	2,00	1,98	1,96	1,94	0,05	0,05	0,01	0,01
13	27	Сульфидно-касситеритовая	2,17	2,13	2,09	2,06	2,03	2,00	1,96	1,94	0,14	0,13	0,13	0,12
14	K-168		2,19	2,13	2,10	2,05	2,00	1,98	1,96	1,93	0,19	0,15	0,14	0,12

№ п/п	№ образца	Формация	Константы											
			R_e				R_o				ΔR			
			$\lambda, \text{нм}$											
			472	527	579	670	472	527	579	670	472	527	579	670
1	135	Оловоносных гранитов	13,48	12,89	12,44	11,85	10,96	10,52	9,93	9,63	0,19	0,18	0,20	0,19
2	1007	Редкометалльных гранитов	13,62	13,03	12,59	11,85	12,15	11,56	10,96	10,52	0,11	0,11	0,13	0,11
3	2164	Пегматитовая	12,29	12,15	11,41	10,81	12,15	11,85	11,11	10,07	0,01	0,02	0,03	0,07
4	177		12,89	12,59	12,44	12,15	11,26	11,11	10,52	10,37	0,13	0,12	0,15	0,14
5	81	Кварц-касситеритовая	12,44	12,15	11,85	11,70	11,56	10,96	10,81	10,67	0,07	0,09	0,09	0,09
6	83		12,29	12,00	11,56	11,26	10,22	9,93	9,63	9,48	0,17	0,17	0,17	0,16
7	128		12,44	11,70	11,41	11,11	11,11	10,81	10,52	10,22	0,11	0,08	0,08	0,08
8	129		12,59	12,15	11,85	11,56	11,85	11,11	10,81	10,67	0,06	0,08	0,09	0,08
9	100—1		12,15	11,41	10,96	10,52	11,41	10,96	10,52	10,22	0,06	0,04	0,04	0,03
10	100—2		13,48	12,74	12,15	11,85	11,26	10,96	10,81	10,67	0,16	0,14	0,11	0,10
11	1017		13,59	12,15	11,56	11,11	10,52	10,07	9,78	9,34	0,16	0,17	0,15	0,16
12	63a		11,85	11,56	11,11	10,81	11,11	10,81	10,52	10,22	0,06	0,06	0,05	0,05
13	27	Сульфидно-касситеритовая	13,62	13,03	12,44	12,00	11,56	11,11	10,52	10,22	0,15	0,15	0,15	0,15
14	K-168		13,92	13,03	12,59	11,85	11,11	10,81	10,52	10,07	0,20	0,17	0,16	0,15

ний различных формаций ($\lambda=579$ нм) колеблются от 10,96 до 12,59%, R_o' — от 9,63 до 11,11%. Наибольшие значения отражательной способности (13,62% и 13,92% соответственно) характерны для касситеритов из месторождений сульфидно-касситеритовой формации.

Для касситеритов из месторождений различных формаций были сняты спектры диффузионного отражения на автоматиче-

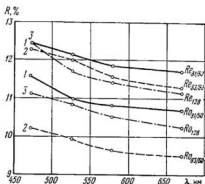


Рис. 5. Кривые дисперсии отражательной способности касситеритов из месторождений полевошпат-касситеритовой формации

1 — R_o, R_e обр. 81/60; 2 — R_o, R_e обр. 53/60;
3 — R_o, R_e обр. 128

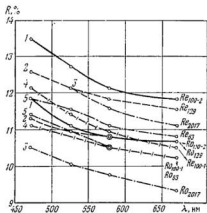


Рис. 6. Кривые дисперсии отражательной способности касситеритов из месторождений кварц-касситеритовой формации

1 — R_o, R_e обр. 100—2; 2 — R_o, R_e обр. 2017;
3 — R_o, R_e обр. 129; 4 — R_o, R_e обр. 100—1;
5 — R_o, R_e обр. 63

ском двухлучевом спектрофотометре СФ-10*. Для всех кривых характерен подъем в длинноволновой части спектра (рис. 8). По абсолютной величине диффузионного отражения образцы заметно отличаются друг от друга.

Высокой степенью отражения (37,5—64,5%) характеризуются касситериты из кварц-касситеритовой формации (обр. 129) и из месторождений сульфидно-касситеритовой формации (обр. К-168, 30—55%). Для касситеритов из полевошпат-касситеритовых жил и из месторождений силикатно-касситеритовой формации характерны средние значения диффузионного отражения, соответственно: обр. 128 (25—46%) и обр. 45 (22—48%). Касситерит из пегматитовых месторождений характеризуется самой низкой степенью отражения — обр. 177 (20—44,5%). Для касситерита из сульфидно-касситеритового месторождения (обр. 27)

* Спектры снимались из порошковых проб.

наблюдается аномальная кривая диффузионного отражения, для коротковолновой части спектра характерна крайне низкая степень отражения (при $\lambda = 400$ нм $R = 23\%$), в то время как в длинноволновой части спектра наблюдается самое высокое отражение (при $\lambda = 750$ нм $R = 65\%$).

На основании полученных данных можно считать, что константа диффузионного отражения может служить дополнительным типоморфным признаком, характеризующим генезис месторождений.

Касситериты характеризуются зональным строением, выделяется иногда несколько зон, окрашенных в различные оттенки — от практически белых, слегка желтоватых до темно-коричневых. На микроспектрофотометрической установке в лаборатории МГУ было измерено светопоглощение разных зон (рис. 9). Кривые II и V характери-

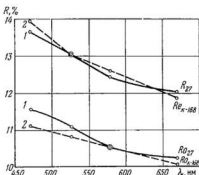


Рис. 7. Кривые дисперсии отражательной способности касситеритов из месторождений сульфидно-касситеритовой формации

1 — R_0 , R_e обр. 27; 2 — R_0 , R_e обр. К-168

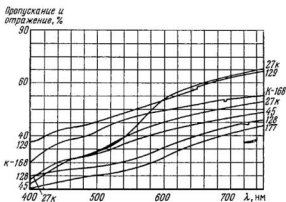


Рис. 8. Кривые спектров диффузионного отражения касситеритов из месторождений различных формаций

зуют «белые» зоны касситеритов, I и IV — желтые, а III — темно-коричневую зону.

Подводя итоги изучения оптических свойств касситеритов — показателей преломления, двупреломления, отражательной спо-

способности, двуотражения, отчетливо видно, что какой-либо зависимости между химическим составом минерала и этими свойствами не наблюдается. Можно только отметить, что наиболее высокие показатели преломления и значения отражательной способности характерны для касситеритов из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций.

Микротвердость касситеритов. Нами детально исследована твердость 34 образцов касситерита из месторождений различных генетических формаций. Измерения производились на приборе ПМТ-3 при нагрузках 150—200 г (Лебедева, 1963). Став-

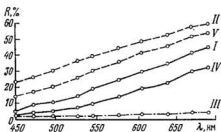


Рис. 9. Кривые дисперсии светопоглощения касситеритов

лись следующие задачи: а) изучить зависимость твердости кристаллов касситерита от их кристаллографической ориентировки для характеристики степени анизотропии твердости и б) выяснить закономерности изменения твердости касситеритов в связи с изменением их химического состава.

Было установлено, что касситерит обладает слабой анизотропией твердости II рода с коэффициентом анизотропии $K_{II}=1,06$ и совершенно незначительной анизотропией I рода, которой можно пренебречь. В исследованных кристаллах касситерита твердость на гранях призмы имеет большие значения ($H_{cp}=1050$ кгс/мм²), чем на срезах и плоскостях спайности, параллельных базопинаккиду (001) ($H_{cp}=920$ кгс/мм²). Отпечаток имеет форму квадрата, от углов которого расходятся в разные направления мелкие трещины разрыва.

Для дальнейших исследований изготовлялись полированные брикеты из дробленых зерен химически проанализированных образцов касситеритов и на разноориентированных сечениях производилось по 13—15 замеров, а в некоторых случаях — по 25—30 замеров.

Для каждого образца вычислялось среднее арифметическое, которое принималось за твердость (H_{cp}) данного образца. В ряде случаев среднее значение определялось статистическим методом путем построения вариационных кривых из 25—30 замеров (когда исследовались неравномерно окрашенные образцы). Характеристика микротвердости всех исследованных касситеритов и содержания главных элементов-примесей приведена в табл. 11.

В результате устанавливается, что твердость касситеритов изменяется в широких пределах — от 731 до 1528 кгс/мм².

Наиболее высокие значения микротвердости характерны для касситеритов из оловоносных гранитов ($H_{\text{ср}} = 1417$ кгс/мм²) и касситеритов из месторождений сульфидно-касситеритовой формации (1061—1528 кгс/мм², среднее 1313 кгс/мм²).

На построенном графике (рис. 10) нанесены средние значения микротвердости касситеритов из месторождений различных формаций. На графике видно, что микротвердость касситеритов возрастает от формации редкометальных гранитов к сульфидно-касситеритовой формации.

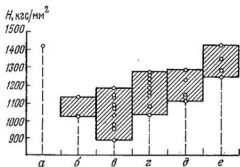


Рис. 10. Изменение микротвердости касситеритов в месторождениях различных формаций: а — оловоносные граниты; б — редкометальные граниты; в — пегматитовая; г — кварц-касситеритовая; д — силикатно-касситеритовая; е — сульфидно-касситеритовая

Кроме того, для выявления сходства или различия в средних значениях микротвердости были рассмотрены параметрический критерий — t — метод Стьюдента и два непараметрических метода: W — критерий Вилкоксона и H — критерий Краскла — Уэллса. На основании статистической обработки данных микротвердости выделяется три группы месторождений касситерита, различающихся по микротвердости: I — месторождения сульфидно-касситеритовой формации; II — месторождения силикатно-касситеритовой и кварц-касситеритовой формаций; III — месторождения пегматитовой формации и формации редкометальных гранитов.

Несмотря на то, что средние значения микротвердости разных образцов касситерита из одной и той же формации колеблются в достаточных пределах (см. табл. 11), более низкие значения микротвердости характерны для высокотемпературных месторождений и наоборот. Таким образом, микротвердость касситерита можно использовать как один из типоморфных признаков.

При сопоставлении твердости изученных образцов касситеритов с их составом мы пришли к выводу о том, что изменение

Характеристика микротвердости касситеритов различного генезиса и содержание в них элементов-примесей

Ж. п.п.	№ образца	Формация	Цвет минерала	Содержание элементов (вес. %)				Количество зерен в образце	Микротвердость		Примечание			
				Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ -Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃		среднее значение H_{10}^{100} кг/см ²	среднее значение H_{10}^{50} кг/см ²				
1	135	Оловоносные граниты	Светло-коричневый	0,002	0,013	0,015	Не опр.	13	1204—1780	1417	Включения магнетита			
2	1002	Редкометалльные граниты То же	Черный	0,18	0,97	1,15	Не опр.	17	1039—1186	1124	Единичные включения рутила Очень много включений колумбита			
3	1007			3,51	4,125	7,635	1,304	15	731—1386	1020				
4	177	Пегматитовая	Черный	2,814	1,312	4,126	0,83	35	1068—1270	1173	Включения колумбита			
5	1—3			2,66	0,74	3,40	Не опр.	13	900—1287	1071				
6	2118			2,08	0,74	2,82	.	18	754—1034	889				
7	2164			1,13	0,39	1,52	0,79	17	1039—1317	1128				
8	2040			1,48	0,925	2,405	Не опр.	16	830—1060	951				
9	2219			2,72	0,78	3,50	.	13	787—1143	969				
10	150			1,702	1,016	2,72	.	13	900—1101	1078				
11	1013			0,98	0,21	1,19	.	13	921—1346	1078				
12	128			Полевошпат-касситеритовая То же	Черный	0,50	0,31	0,81	0,082	21		1018—1270	1142	Включения колумбита
13	81					Коричневый	0,053	1,02	1,073	0,67		14	890—1101	
14	83	Черный	0,047			1,60	1,647	0,04	13	890—1310	1085			
15	129	Кварц-касситеритовая То же	Коричневый	0,018	0,085	0,103	0,381	11	1074—1270	1150	Нет включений			
16	68—2			Желтый	0,001	0,002	0,003	Не опр.	13	1101—1291		1228		
17	68—3			Коричневый	0,003	0,014	0,017	.	13	1025—1401		1157		
18	68—1			Черный	0,006	0,072	0,078	.	13	1061—1419		1244		
19	1017			Желтый	Не обн.	0,003	0,003	.	13	1061—1291		1179		
20	1018			.	.	0,007	0,007	.	13	900—1309		1205		
21	100—1			.	0,001	0,017	0,018	1,41	13	1101—1442		1261		
22	100—2			Черный	0,003	0,030	0,033	0,58	13	963—1291		1177		
23	76—2			Желтый	0,001	0,007	0,008	Не опр.	13	1061—1346		1203		
24	76—1			Черный	0,004	0,073	0,077	.	13	1025—1401		1200		
25	45	Силкатно-касситеритовая То же	Черный	Не обн.	0,056	0,056	0,82	9	1018—1242	1101	Единичные зерна рутила Нет включений Мелкие неправильной формы зерна магнетита			
26	32—3			Желтый	0,002	0,018	0,020	Не опр.	12	1144—1333		1274		
27	32—2			Коричневый	0,020	0,043	0,06	.	13	1038—1252		1125		
28	32—1			Черный	0,024	0,085	0,11	.	9	1109—1158		1132		
29	190			Окраска неоднородная	0,005	0,02	0,025	.	13	1116—1346		1221		
30	K-168	Сульфидно-касситеритовая То же	Черный	Не обн.	Не обн.	Не обн.	0,64	12	1366—1528	1416	Единичные включения пирита Нет включений Включения халькопирита			
31	L-212			.	0,006	.	Не опр.	14	1146—1488	1334				
32	27			.	0,001	0,009	.	13	1146—1401	1234				
33	241			.	Не обн.	Не обн.	.	13	1061—1465	1268				

твердости можно с большой вероятностью отнести за счет различного содержания в касситеритах тантала и ниобия.

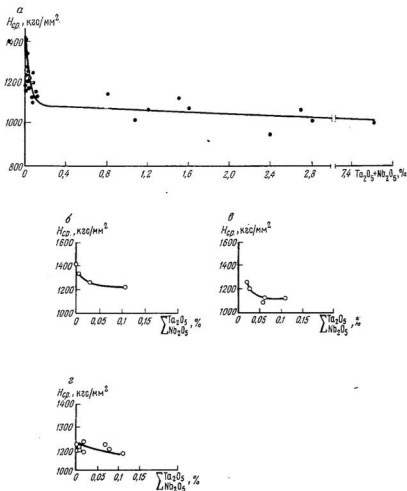


Рис. 11. Зависимость микротвердости касситеритов от содержания $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5$

Касситериты: а — различных формаций, б — сульфидно-касситеритовой формации, в — силикатно-касситеритовой формации

На основании данных, приведенных в табл. 11, нами построены графики зависимости твердости касситеритов от содержания в них суммы тантала и ниобия — общий график для всех данных (рис. 11, а) и отдельно для каждой формации (рис. 11,

б, в, г). При рассмотрении их видно, что в левой части графиков наблюдается обратно пропорциональная зависимость твердости касситеритов от содержания в них суммы тантала и ниобия: при увеличении $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ от 0,001 до 0,1% твердость уменьшается в среднем от 1417 до 1104 кгс/мм². Далее вправо графики имеют вид прямой, почти параллельной оси абсцисс, при увеличении ΣTa_2O_5 и Nb_2O_5 в пределах от ~0,1 до 7,62% твердость ($H_{ср}$) касситеритов практически не изменяется и находится в пределах 1124—1173 кгс/мм².

Содержание других элементов-примесей в касситеритах — железа, марганца, титана и вольфрама — колеблется значительно меньше, чем содержание тантала и ниобия (см. табл. 11), и не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на микротвердость касситерита.

Из табл. 11 видно также, что микротвердость касситеритов уменьшается от светлоокрашенных разностей к темноокрашенным, что находится в полном соответствии с зависимостью, установленной между цветом минерала и содержанием в нем примесей пятиоксида тантала и ниобия.

Удельный вес. Определение удельного веса касситеритов и вольфрамитов производилось двумя методами: гидростатического взвешивания (Бонштедт-Куплетская, 1960) и из микронавески, предложенным Н. И. Руденко и М. М. Василевским (1957). Этот метод имеет хорошую сходимость с гидростатическим и применяется с большим успехом в случае малого количества минерала (5—10 мг) (Лебедева, Прохорова, 1963). Относительная точность метода ~0,1%.

Измерения удельного веса касситеритов из месторождений разных формаций и разноокрашенных касситеритов из одного месторождения показали, что эта величина в целом изменяется очень незначительно, колеблясь в пределах от 6,87 до 7,2 г/см³ (табл. 12). Г. П. Барсановым и К. М. Кузнецовым (1971) отмечается, что «присутствие в касситерите тантало-ниобатов заметно сказывается на его удельном весе. С увеличением $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ удельный вес касситерита увеличивается», в доказательство чего приводятся данные измерений четырех образцов касситерита.

Ранее Е. И. Долмановой (1969) предполагалось, что удельный вес касситерита зависит от количества включений в нем минералов-примесей и их состава. Данные, приведенные в табл. 12, такой зависимости удельного веса от содержаний Ta_2O_5 и Nb_2O_5 не показывают. Отсутствие такой зависимости видно и по большому числу анализов, приводимых в ряде литературных источников, в частности у А. М. Болдыревой (1941), Я. Д. Готмана (1941) и др.

Этот факт, не согласующийся с мнением Г. П. Барсанова и К. М. Кузнецова, можно объяснить следующим образом: как будет показано ниже, основная часть тантала и ниобия в касси-

Характеристика удельного веса касситерита

Формация	№ образца	Цвет касситерита	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Уд. вес
Оловоносных гранитов	135	Светло-коричневый	0,002	0,013	—	6,9
Редкометалльных гранитов	1007 121	Черный	3,50	4,124	1,304	7,0
		Коричневый	—	—	—	6,9
Пегматитовая	2164 177	Черный	1,18	0,39	0,79	7,0
		2,81	1,31	0,83	6,87
Полевошпат-касситеритовая	128	Черный	0,5	0,3	0,082	6,9
Кварц-касситеритовая	129	Коричневый	0,02	0,09	0,38	7,0
	49	Желтый	0,001	0,007	—	7,1
		Черный	0,001	0,068	—	7,1
	79	Желтый	—	—	—	7,0
		Коричневый	—	—	—	6,9
		Черный	0,006	0,052	—	6,9
	118	Желтый	0,001	0,008	—	7,0
		Коричневый	0,003	0,014	—	7,2
		Черный	0,006	0,072	—	7,0
	92	Желтый	0,001	0,003	—	6,96
		Черный	0,001	0,068	—	7,0
	99	Желтый	—	—	—	6,9
		Черный	0,005	0,036	—	7,0
	68	Желтый	0,001	0,002	—	6,98
	Коричневый	0,003	0,014	—	7,03	
	Черный	0,006	0,072	—	6,92	
Силикатно-касситеритовая и сульфидно-касситеритовая	32	Желтый	0,002	0,018	—	6,91
		Коричневый	0,020	0,043	—	6,89
		Черный	0,024	0,085	—	6,92
	45	Не обн.	0,06	0,82	7,0
K-168	Не обн.	0,64	7,0	

терите присутствует в виде включений собственных минералов, главным образом принадлежащих к группе колумбит-танталита. Удельный вес последних изменяется в очень больших пределах (от 5,15 до 8,20 г/см³) и уменьшается по мере увеличения содержания ниобия. Удельный вес колумбит-танталита с примерно равными содержаниями тантала и ниобия колеблется в пределах 6,2—6,7 г/см³, т. е. не превышает удельного веса химически чистого касситерита, искусственно полученного Добрэ. Поскольку в касситеритах из месторождений почти всех формаций (за исключением пегматитовой) содержание Nb₂O₅ выше, чем Ta₂O₅, то теоретически включения минералов группы колумбит-танталита должны, наоборот, снижать удельный вес касситерита тем сильнее, чем этих включений больше. Практически же близость удельных весов касситерита и колумбит-танталита не дает возможности установить какую-либо зависимость удельного веса касситерита от содержания в нем тантала и ниобия, влияние которых меньше, чем предел точности определения удельного веса.

Исследование инфракрасных спектров поглощения. В минералогии метод инфракрасной спектроскопии используют для решения ряда вопросов: диагностики минералов, изучения характера примесей, определения положения воды в структуре минерала и т. д. (Ахманова, 1959; Солнцева, 1961; Сергеев, Федорова, 1962; Готман и др., 1963; Болдырев, Поваренных, 1968; Доломанова, Рудницкая, 1969; Плюснина и др., 1969; Ахманова, Алехина, 1971 и др.).

При изучении зависимости физических свойств касситеритов и вольфрамитов от химического состава автором совместно с Е. В. Власовой (ИГЕМ АН СССР) была предпринята попытка использовать этот метод для установления различий касситеритов и вольфрамитов из месторождений различных генетических типов (Максимюк, Власова, 1973). ИК-спектры поглощения сняты на приборе UR-10 в диапазоне 400—1600 см⁻¹ (призмы KBr и NaCl). Образцы для съемки готовились методом осаждения тонких (не более 5 мк) частиц минерала на пластинку NaCl из суспензий в изобутиловом спирте. В области KBr в канал сравнения помещалась для компенсации пластинка.

Были исследованы ИК-спектры поглощения 22 образцов касситерита разного химического состава.

Полученные данные (табл. 13) показывают, что хотя касситериты из месторождений различных генетических формаций характеризуются не одной, а несколькими формами кривых ИК-спектров поглощения, последние все же могут быть использованы для установления принадлежности минерала к тому или иному типу месторождений.

В целом для касситеритов можно выделить три разновидности спектров:

Сравнительная характеристика ИК-спектров поглощения касситеритов в диапазоне 1600—400 см⁻¹

№ п/п	№ образца	Формация	Район	Химический состав, %						Максимум поглощения (положение пика, см ⁻¹)	Тип спектра	Характеристика спектра
				Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	SnO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	WO ₃			
1	1007	Редко-металлических гранитов	Нигерия	3,51	4,125	88,31	1,304	0,209	Не обн.	625	I	Основная полоса поглощения широкая. Наблюдается плечо 510—550 см ⁻¹ . Слабые широкие полосы поглощения 960 и 1100 см ⁻¹
2	1002	То же	Якутия	0,182	0,972	—	—	—	—	620—640	III	Относительная интенсивность основной полосы невелика. Широкие плечи 500—550 см ⁻¹
3	1010	"	Восточное Забайкалье							625—640	III	Относительная интенсивность основной полосы невелика. Широкие плечи 500—550 см ⁻¹ . Отмечается слабая широкая полоса с максимумом 1100 см ⁻¹
4	2164	Пегматитовая	Восточный Казахстан	1,13	0,39	94,03	0,79	0,09	Не обн.	480—620	II	Основные полосы широкие асимметричные. Слабая широкая полоса 1100 см ⁻¹
5	162	То же	То же	1,48	0,93	—	—	—	—	625	III	Полоса широкая асимметричная с пологим плечом 515—550 см ⁻¹ . Слабая широкая полоса 1100 см ⁻¹
6	1013	"	Восточный Саян	0,98	0,21	—	—	—	—	625	I	Четко выраженная асимметричная полоса с плечом 550 см ⁻¹ . Слабая четкая полоса 1100 см ⁻¹
7	1—3	"	Восточное Забайкалье	2,66	0,74	—	—	—	—		I	
8	39,66	"	Восточное Забайкалье	2,08	0,74					475—620	II	Широкие асимметричные полосы. Слабая очень широкая полоса 1100 см ⁻¹
9	1710	"	Северо-Восточное Прибайкалье	2,72	0,78	—	—	—	—	630	I	Узкая интенсивная полоса с низкочастотной составляющей 560 см ⁻¹ . Отчетливая полоса средней интенсивности 1100 см ⁻¹ . Слабая полоса 960 см ⁻¹
10	81/60	Кварц-касситеритовая	Восточное Забайкалье	0,053	1,02	95,67	0,67	0,523	0,414		I	Две полосы поглощения, относительная интенсивность полосы с максимумом 680 см ⁻¹ всегда больше. Широкая полоса средней интенсивности 1080—1090 см ⁻¹ . Очень слабая полоса поглощения 940—960 см ⁻¹
11	49/63с	То же	Чуокта	0,001	0,007	—	—	—	—	530—625	I	
12	92/63с	"	"	0,001	0,003	—	—	—	—		I	

№ п/п	№ образца	Формация	Район	Химический состав, %						Максимум поглощения (положение пика, см ⁻¹)	Тип спектра	Характеристика спектра
				Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	SnO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	WO ₃			
13	129г	Кварц-касситеритовая	Приморье	0,018	0,085	97,58	0,384	0,154	0,27	630	I	Основная полоса поглощения широкая с плечом 560 см ⁻¹ . Слабая широкая полоса 1090 см ⁻¹
14	49/63г	То же	Чукотка	0,001	0,068	—	—	—	—	625	II	Основная полоса поглощения широкая с плечом 520 см ⁻¹ . Слабая ступень поглощения 960 см ⁻¹
15	92/63г			0,001	0,068	—	—	—	—			
16	45г	Силикатно-касситеритовая и сульфидно-касситеритовая	Хабаровский край	Не обн.	0,056	97,58	0,82	0,10	0,168	530—625	I	Две четкие полосы поглощения, полоса с максимумом 625 см ⁻¹ более интенсивная. Четкая асимметричная полоса средней интенсивности — 1100 см ⁻¹ . Слабая ступень 960 см ⁻¹
17	45с	То же	То же	Не обн.	Не обн.	—	—	—	—	540—630	I	Две четкие полосы поглощения, полоса с 630 см ⁻¹ — узкая интенсивная. Четкая полоса средней интенсивности — 1100 см ⁻¹ . Слабая ступень 960 см ⁻¹
18	27с			Силикатно-касситеритовая и сульфидно-касситеритовая	Приморье	Не обн.	Не обн.	—	—	—	—	625
19	27г	То же	0,001			0,009	—	—	—	—		
20	241с	То же	.	Не обн.	Не обн.	—	—	—	—	530—625	I	Две интенсивные полосы поглощения, полоса с максимумом 625 см ⁻¹ характеризуется большей интенсивностью. Две очень слабые полосы поглощения, 970 и 1100 см ⁻¹ . В обр. Л-217 появляется очень слабая ступень 480 см ⁻¹
21	Л-217			0,002	0,011	—	—	—	—			
22	К-168	.	.	Не обн.	Не обн.	97,28	0,64	—	0,12	485—615	I	Две полосы поглощения разной интенсивности. Полоса с максимумом 485 см ⁻¹ имеет небольшой дополнительный максимум 515 ⁻¹ . Слабые полосы поглощения 960 и 1090 см ⁻¹

I. Основной максимум поглощения располагается в интервале $600\text{--}650\text{ см}^{-1}$ (пик 625 см^{-1}). Он сопряжен с более низкочастотной полосой или плечом около $530\text{--}540\text{ см}^{-1}$. В области NaCl в большинстве образцов касситеритов этого типа постоянно присутствует полоса поглощения 1100 см^{-1} . Ее интенсивность также меняется, по-видимому, в зависимости от степени разрешения полос $530\text{--}626\text{ см}^{-1}$.

II. Второй тип спектров поглощения незначительно отличается от первого главным образом сдвигом низкочастотной полосы поглощения 530 см^{-1} к 480 см^{-1} при равной интенсивности этого максимума с полосой 630 см^{-1} и очень слабо проявленной диффузной полосой 1100 см^{-1} .

III. Третий тип спектров поглощения касситеритов характеризуется общим значительным фоном поглощения во всем исследуемом диапазоне частот. На этом фоне слабо выделяются чрезвычайно широкие полосы поглощения $630\text{--}660\text{ см}^{-1}$ и $520\text{--}570\text{ см}^{-1}$ (последняя обычно в виде пологого плеча).

Коротко остановимся на характеристике инфракрасных спектров поглощения касситеритов из месторождений различных формаций, так как основная их характеристика приводится в табл. 13.

Касситериты из редкометалльных гранитов характеризуются двумя типами ИК-спектров поглощения (рис. 12, I тип — обр. 1007 и III тип — обр. 1002 и 1010). Более разнообразны типы кривых поглощения у касситеритов из пегматитовых месторождений (рис. 13, I тип — обр. 1013, 1—3 и 1710; II тип — обр. 2164 и 39/66 и III тип — обр. 162). Для образцов касситеритов из месторождений кварц-касситеритовой формации характерны, как правило, кривые поглощения I типа (рис. 14, обр. 81/60, 49/63 с., 92/63 с., 129 т) и реже кривые поглощения II типа (см. рис. 14, обр. 49/63 т и 92/63 т). Образцы 49 и 92 представлены светлыми и темными разновидностями касситерита и характеризуются различными кривыми поглощения (см. рис. 14 и табл. 13). Следует отметить, что по данным Е. И. Долмановой (Долманова, Рудницкая, 1969) не наблюдается различия в ИК-спектрах поглощения для разноокрашенных касситеритов. Наиболее стабильны спектры поглощения образцов касситеритов из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций — все они относятся к I типу кривых поглощения, но в ряде образцов — 45т, 45с, 27с, 241с, Л-217, К-168

(см. табл. 13, рис. 15) постоянно увеличивается относительная интенсивность полосы 470 см^{-1} , появляющейся вначале как незначительное плечо (обр. 241с), одновременно несколько уменьшается разрешение полос $530\text{—}625\text{ см}^{-1}$ и падает интенсивность полосы 1100 см^{-1} .

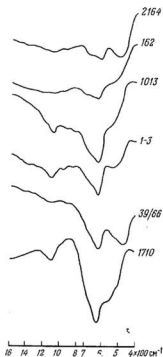


Рис. 13. ИК-спектры поглощения касситеритов из пегматитов

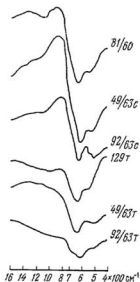


Рис. 14. ИК-спектры поглощения касситеритов из месторождений кварц-касситеритовой формации

Для сравнения были сняты ИК-спектры поглощения двух синтетических касситеритов: чистого SnO_2 и Nb -содержащего ($0,44\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$). Как видно из рис. 16, спектр чистого SnO_2 вполне идентичен I типу кривых поглощения природных касситеритов, Nb -содержащий SnO_2 , дает спектр III типа. Можно предполагать, что основные полосы поглощения 625 и 530 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связи Sn—O .

Сравнение полученных данных с инфракрасными спектрами поглощения природных касситеритов показало, что для образ-

цов из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций, почти не содержащих элементов-примесей, спектры поглощения аналогичны спектру безпримесного синтетического касситерита. Спектры поглощения касситеритов из редкометальных гранитов и пегматитов, отличающихся самыми высокими содержаниями пятиокисей тантала и ниобия, более разнообразны и характеризуются несколькими типами кривых.

Для ИК-спектров поглощения разноокрашенных касситеритов из месторождений кварц-касситеритовой формации наблюдается резкое отличие спектров, в то время как спектры разноокрашенных касситеритов из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций практически одинаковы.

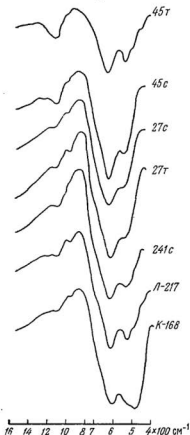


Рис. 15. ИК-спектры поглощения касситеритов из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций

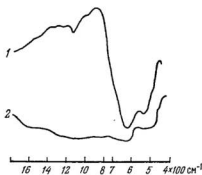


Рис. 16. ИК-спектры поглощения синтетических касситеритов
1 — SnO_2 — чистый касситерит без примесей; 2 — SnO_2 с Nb — касситерит с примесью ниобия

ГЛАВА IV

ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ТАНТАЛА И НИОБИЯ В КАССИТЕРИТАХ

Развитие методов минералогических исследований с использованием современных приборов позволяет найти новые пути решения одной из наиболее сложных проблем минералогии —

о форме нахождения элементов-примесей в минералах. Для выяснения формы нахождения тантала и ниобия в касситеритах химически проанализированный материал тщательно исследовался в оптическом микроскопе (отраженный свет) с увеличениями \sim до $900\times$; в электронном микроскопе (увеличение от $7500\times$ до $20\,000\times$); с помощью микрозонда (электронно-рентгеновского микроанализатора) проводилось изучение состава в точке размером $1-2$ мк. Кроме того, проводилось изучение зависимости твердости касситеритов от содержания в них примесей тантала и ниобия (построение и анализ графической зависимости «состав — твердость»), был проведен синтез чистого касситерита и с примесью ниобия и сопоставление их свойств с природными.

Сам по себе ни один из этих методов не может дать однозначного решения вопросов о форме нахождения элементов-примесей в минерале, однако исследования, проведенные с применением комплекса различных методов, дают достаточно данных, сопоставление которых позволяет прийти к убедительным выводам.

При помощи оптических исследований в полированных шлифах в касситеритах из пегматитовых и кварц-касситеритовых месторождений, содержащих по химическим анализам примеси тантала и ниобия, были установлены собственные минералы этих элементов: колумбит-танталит, тапиолит, олово-танталит, первый и третий в виде микровключений размерами от $0,002-0,005$ до $0,05-0,1$ мм (рис. 17) и второй — в виде распада твердого раствора (рис. 18).

Микровключения колумбит-танталита в отраженном свете характеризуются оливково-зеленым цветом и красными внутренними рефлексами. Показатель преломления N составляет $2,42-2,58$; показатель поглощения K от $0,06$ до $0,12$ для разных зерен (измерены А. Д. Ракчеевым, МГУ). Рассчитанная по формуле Френеля отражательная способность составляет $20,07\%$. Твердость, определенная по микровдавливанию, составляет 680 кгс/мм². По графику зависимости твердости от состава колумбит-танталитов (Лебедева, Разенкова, 1961) по величине N определено примерное содержание $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ в этих микровключениях: $40-60\%$ Ta_2O_5 и $20-40\%$ Nb_2O_5 . При любезном содействии А. Д. Генкина в лаборатории минераграфии ИГЕМа были сделаны микрорентгеноструктурный и микроспектральный анализы одного из микровключений — колумбит-танталита, и полученные данные подтвердили его диагностику (Михеев, 1957).

В полированных шлифах касситерита из пегматитов Восточного Казахстана нами были обнаружены включения неправильной формы, микроскопически напоминающие колумбит. Минералы характеризуются серовато-белой окраской, заметно анизо-

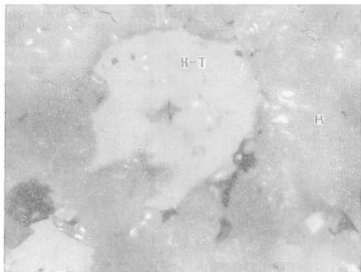


Рис. 17. Микровключения колумбит-танталита в касситерите. Микрофото полированного шлифа. Ув. 150×
К — касситерит, К-Т — колумбит-танталит



Рис. 18. Структура распада твердого раствора касситерита и танталита. Микрофото полированного шлифа. Ув. 150×

тропны. Количественный анализ проводился методом сравнения интенсивностей характеристических рентгеновских излучений определяемых элементов-эталонных и исследуемого образца. Эталоном служили чистые металлы (Ta, Nb, Sn, W, Fe, Mn) или соединения известного состава. По химическому составу, определенному на микроанализаторе J-3А К. В. Юркиной (ВИМС), один минерал может быть отнесен к олово-танталиту (химический состав в вес. %), а второй — к танталиту с высоким содержанием вольфрама.

	I включение	II включение
Ta ₂ O ₅	56	58,4
Nb ₂ O ₅	8,5	25
SnO ₂	15,5	0,4
MnO	1,5	2,1
FeO	7,5	6,5
TiO ₂	0,4	0,5
WO ₃	3,0	6,3
Сумма	92,4	99,2

Кроме включений подобного типа в касситеритах из этих же месторождений обнаружены многочисленные мельчайшие включения (тысячные доли мм) тапиолита (?), образующего с касситеритом структуру распада твердого раствора. Впервые тапиолит был обнаружен в касситеритах Е. И. Доломановой (1951). В изученных нами шлифах касситерита выделения тапиолита наблюдаются в виде полосок, неправильной формы скоплений, концентрирующихся в ограниченных участках зерна касситерита, оставляя значительную часть его чистой от включений (см. рис. 18). Из-за очень малых размеров зерен этого минерала (тысячные доли мм) не удалось провести его полную диагностику. По цвету он напоминает колумбит-танталит, однако отличается несколько более высокой отражательной способностью. Твердость по микровдавливанию — 929,19 кгс/мм² ($P=150$ г). По физическим свойствам этот минерал больше всего напоминает тапиолит, который изоструктурен с касситеритом и может образовывать с ним структуру распада твердых растворов (Newhaus, Noll, 1949).

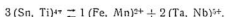
Таким образом, в полированных шлифах касситерита из пегматитовых и топаз-касситеритовых месторождений устанавливаются три собственных минерала тантала и ниобия — колумбит-танталит, олово-танталит и тапиолит.

В полированных шлифах касситерита, изучаемых А. Ворма и Ж. Сливала (А. Vorma, J. Siivola, 1967), были обнаружены включения минерала, определенного по составу и структуре как воджинит. Ниже приводятся составы этого минерала (три анализа):

	I	II	III
Ta ₂ O ₅	65	60	61
Nb ₂ O ₅	9	16	13
SnO ₂	10	10	10
MnO	5	2	2
FeO	8	6	7
TiO ₂	2	3	4
Сумма	99	97	97

Исследователями из Финляндии (A. Vogma, J. Siivola, 1967) в касситеритах при изучении их на микроанализаторе кроме уже упоминавшегося воджинита был обнаружен новый оловотанталовый минерал — сукулант Ta₂Sn₂O₇. Этот минерал образует узкие каемки вокруг включений воджинита в танталсодержащем касситерите. В отраженном свете минерал светло-серый с красноватым или лиловатым оттенком. Отражательная способность его 13% в масле и 3,4% в X_c свете. Твердость выше, чем у касситерита и воджинита. Химический состав сукуланта, установленный на микроанализаторе (в вес. %): Ta₂O₅ — 47; Nb₂O₅ — 8; TiO₂ — 1; MnO — 2; FeO — 1,7; SnO₂ — 40. В работе А. Ворма и Ж. Сивола (A. Vogma, J. Siivola, 1967) приводятся данные рентгенографического исследования сукуланта.

Весьма возможно также присутствие в касситерите включений и недавно установленного в пегматитах Северо-Восточной Бразилии нового минерала — старингита (Fe, Mn)_{0,5}(Sn, Ti)_{4,5}(Ta, Nb)_{1,0}O₁₂ (Burke a. o., 1969). Этот минерал тетрагональной сингонии с параметрами: $a_0 = 4,742 \text{ \AA}$ и $c_0 = 9,535 \text{ \AA}$. Химический состав, определенный на микроанализаторе (в вес. %): Ta₂O₅ — 21,5; Nb₂O₅ — 1,8; SnO₂ — 73,3; TiO₂ — 0,03; FeO — 3,7; MnO — 0,3. Микротвердость старингита ($P = 100 \text{ г}$) — 1033—1187 кгс/мм²; отражательная способность при $\lambda = 589 \text{ нм}$: $R_e' = 13,7\%$; $R_o' = 12,0\%$. Вычисленный удельный вес — 7,17 г/см³. По данным этих исследователей старингит занимает промежуточное положение между касситеритом и тапиолитом. Его состав рассматривают как результат замещения:



Тесная ассоциация старингита с тапиолитом и касситеритом свидетельствует в пользу высказанного выше предположения о возможности включений старингита в касситерите. С помощью микрозонда были исследованы образцы касситерита с различным содержанием пятиокисей тантала и ниобия — от 0,001 до 4,126%. Исследования проведены на приборе JXA-3A в Институте кристаллографии совместно с В. М. Лидером и в ВИМСе совместно с К. В. Юркиной. Серия снимков, полученных с помощью сканирующего устройства, показывает изображение участка касситерита (полированный шлиф) с микровключением колумбит-танталита в характеристическом рентгеновском излучении Sn, Ta, Nb, Fe, Mn и Ti, характеризуя площад-

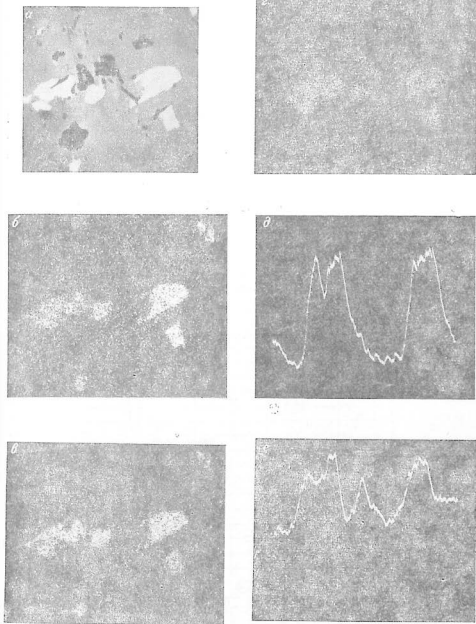


Рис. 19. Касситерит с микровключениями колумбит-танталита в Ta Nb, Mn, Fe, Ti-характеристическом излучении микроанализатора:

a — изображение участка полированного шлифа; б — распределение тантала (частые белые точки) в пределах микровключений колумбит-танталита; в — распределение железа (белое) в пределах тех же микровключений; г — распределение марганца (белые точки) в пределах тех же микровключений; д — профиль содержания ниобия, проведенный по линии I-I; е — профиль содержания титана, проведенный по линии I-I. Ув. 480 \times

ное распределение этих элементов на поверхности шлифа (рис. 19). На снимках отчетливо видно, что конфигурация включений колумбит-танталита четко вырисовывается благодаря присутствию в нем Ta, Fe, Mn (белые точки на рис. 19, б, в, г), Nb (рис. 19, д), Ti (рис. 19, е) и отсутствию Sn.

Для более полного выявления качественного состава микровключений колумбит-танталита с одного из них снята спектрограмма (рис. 20), на которой установлены следующие элементы, входящие в состав колумбит-танталита: Ta, Nb, Ti, Fe и Mn.

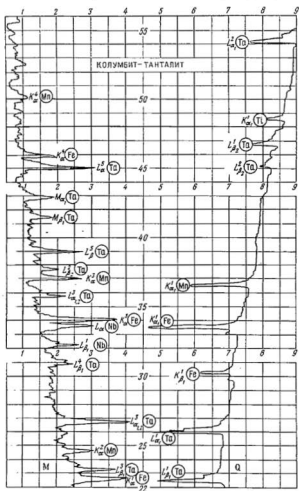


Рис. 20. Спектрограмма, полученная на микроанализаторе, отражающая качественный состав в точке микровключения колумбит-танталита

Для установления качественного состава элементов, связанных непосредственно с касситеритом, в этом же шлифе с поверхности чистого касситерита, не имеющего микровключений, была снята вторая спектрограмма (рис. 21), на которой зафиксировано

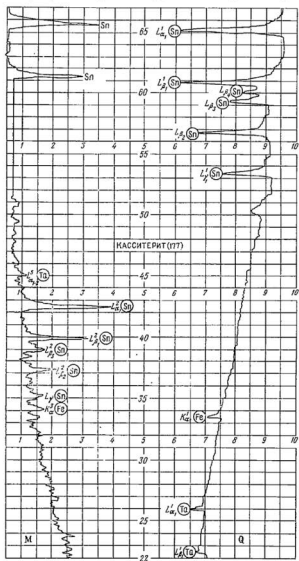


Рис. 21. Спектрограмма, полученная на микроанализаторе, отражающая качественный состав в точке касситерита, содержащего $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ 4,126%.

в основном олово (множество пиков на спектрограмме) и только в небольшом количестве — тантал и ниобий (слабые пики). Последнее дает основание полагать, что помимо олова в состав данного касситерита также входят тантал и ниобий, хотя содер-

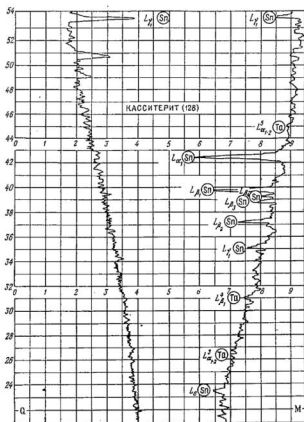


Рис. 22. Спектрограмма, полученная на микроанализаторе, отражающая качественный состав в точке касситерита, содержащего $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ 0,81%

жание этих элементов невелико, и, по-видимому, они изоморфно входят в решетку касситерита. Кроме Ta и Nb непосредственно с касситеритом связаны также небольшие количества Fe и Ti. Спектрограммы, отражающие качественный состав в точке, были сняты нами с четырех образцов касситерита (рис. 21—24), характеризующихся различными содержаниями тантала и ниобия — обр. К-168: Ta_2O_5 и Nb_2O_5 не обн.; обр. 129: $Ta_2O_5 +$

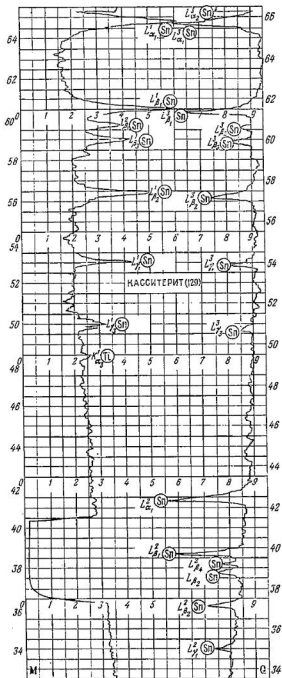


Рис. 23. Спектрограмма, полученная на микроанализаторе, отражающая качественный состав в точке касситерита, содержащего $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$ 0,103%

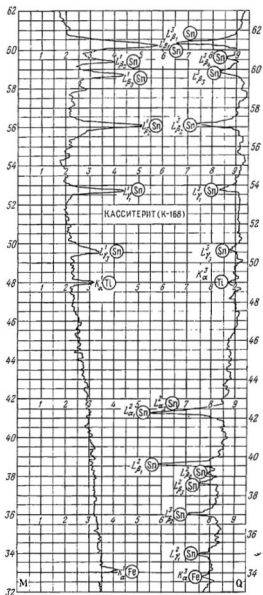


Рис. 24. Спектрограмма, полученная на микроанализаторе, отражающая качественный состав в точке касситерита, не содержащего тантал и ниобий

+Nb₂O₅—0,103%; обр. 128 — Ta₂O₅+Nb₂O₅—0,81% и обр. 177 Ta₂O₅+Nb₂O₅—4,126%.

Кроме тантала и ниобия химическим анализом в этих образцах установлены примеси железа, титана и вольфрама. Железо и титан отмечаются также и на спектрограммах, снятых с этих образцов.

Рассмотрение полученных спектрограмм показывает, что в тех случаях, когда по данным химического анализа содержание пятиокисей ниобия и тантала значительно (суммарно около 1% и более), эти элементы имеют и свое графическое выражение на спектрограмме, тем более четкое, чем выше содержание Ta₂O₅.

Подводя итоги нашим исследованиям касситерита на рентгеновском микроанализаторе, можно отметить, что тантал и ниобий присутствуют в нем, по-видимому, в двойной форме — в виде микровключений собственных минералов и в виде компонентов, входящих в состав минерала-хозяина (касситерита), очевидно, изоморфно.

Для обнаружения наиболее мелких микровключений в касситеритах несколько образцов с различным содержанием тантала и ниобия были исследованы на электронном микроскопе — Tesla BS-242 совместно с И. Д. Беляевой методом угольных реплик.

Экспериментально установлено, что при изучении в электронном микроскопе касситеритов и вольфрамитов, являющихся массивными и, следовательно, непрозрачными для электронного луча объектами, хорошие результаты достигаются применением метода одноступенчатых угольных реплик с предварительным оттенением (контрастированием) образцов тяжелым металлом (платиной, золотом, хромом). Реплики наносятся на образец термическим испарением угля и металла в вакууме и легко отделяются желатиной (Беляева, Тучкова, 1965).

В касситерите, не содержащем тантала и ниобия (по данным химического анализа), при исследовании поверхности изломов в электронном микроскопе не было обнаружено никаких микровключений (рис. 25).

В других образцах с содержанием суммы пятиокисей тантала и ниобия 0,11 и 4,126% наблюдаются многочисленные включения посторонних минералов двух видов: веретенovidные выделения, представляющие собой, очевидно, структуру распада твердого раствора (рис. 26, а, б) и включения другого типа, имеющие неправильную форму и располагающиеся вдоль зон роста кристаллов касситерита (рис. 26, в). Диагностировать эти субмикровключения пока не представилось возможным, но аналогичные субмикровключения в касситеритах из коллекции Е. И. Доломановой в электронном микроскопе наблюдали Г. С. Грицаенко и Р. В. Боярская (1965). Первый тип этих включений (веретенообразные) ими определены по микродифракции

как тапиолит. По аналогии с этими определениями можно предположительно относить веретенообразные субмикровключения в изученных нами касситеритах также к тапиолиту. Это косвенно подтверждается и тем, что включения тапиолита часто образуют структуру распада твердого раствора с касситеритом, так как касситерит и тапиолит изоструктурны.



Рис. 25. Электронномикроскопический снимок с излома образца касситерита, не содержащего тантал и ниобий. Ув. 7500 \times

Второй тип субмикровключений, возможно, является колумбит-танталитом или другим Та-минералом, т. к. такие же неправильные выделения, только более крупных размеров, наблюдались в оптическом микроскопе.

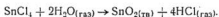
Известно, что анализ диаграмм «состав — свойство», полученных для равновесных искусственных систем, дает возможность судить об их физико-химической природе. Так, например, по характеру и виду графиков зависимости твердости от состава можно установить состояние исследованного вещества: неограниченный твердый раствор, механическая смесь двух фаз и т. д. (Курнаков, 1940). С. И. Лебедева (1963, 1972) отмечает, что подобный анализ в ряде случаев можно применить и к природным минеральным системам: если элементы-примеси изо-

морфно входят в решетку минерала-носителя, то твердость последнего изменяется пропорционально содержанию этих примесей.

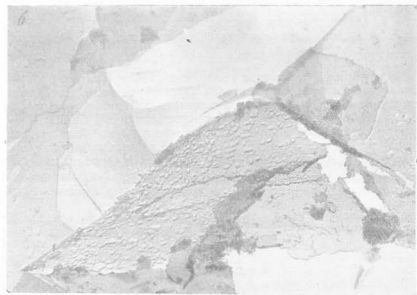
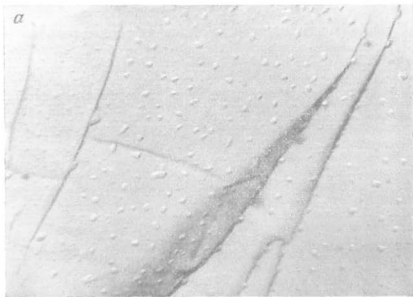
Многие исследователи (Newhaus, Noll, 1949; Гинзбург, 1956; Кузьменко, 1959; Власов, 1963, 1964 и др.) считают изоморфизм тантала и ниобия с оловом в касситеритах ограниченным, не указывая количественные пределы их изоморфной смесимости.

Анализ графиков «состав—твердость», построенных нами для касситеритов из месторождений различных формаций (см. рис. 11, а), дает основание предполагать, что изоморфизм Ta и Nb в исследованных касситеритах крайне ограничен — приблизительно до 0,1% Ta₂O₅ и Nb₂O₅. До этого предела на графиках видно постепенное снижение микротвердости касситеритов по мере увеличения содержания в них суммы пятиокисей Ta и Nb, при дальнейшем увеличении суммы тантала и ниобия микротвердость касситеритов изменяется незначительно. По-видимому, тантал и ниобий не могут больше изоморфно входить в решетку касситерита и образуют собственные минералы в виде микровключений. Следовательно, можно считать, что изоморфизм тантала и ниобия с оловом в касситеритах возможен лишь в пределах до первых десятых долей процента. Подтверждением наших данных являются фазово-химические исследования касситерита, проведенные Л. Б. Зубковым (1971). Им были изучены три образца касситеритов из апогранитов Украинского кристаллического щита, содержащие Ta₂O₅ от 0,41 до 4,54% и Nb₂O₅ от 3,90 до 8,20%. В результате фазово-химического анализа Л. Б. Зубков предполагает существование ограниченного изоморфизма тантала и ниобия с оловом: для Ta₂O₅ до 0,1% и для Nb₂O₅ до 0,6%.

Для изучения характера вхождения ниобия (тантала) в кристаллическую решетку кристалла касситерита были поставлены опыты по синтезу касситерита с примесью ниобия (совместно с Г. А. Ивановым, Институт радиоэлектроники АН СССР). В качестве метода получения кристаллов касситерита был выбран метод паротозной реакции, основанный на взаимодействии при высокой температуре (1250—1300°С) паров H₂O и SnCl₄:



Процесс осуществлялся в кварцевой трубке, помещенной в платиновую печь горизонтального типа. Пары SnCl₄ и H₂O транспортировались из колонок со SnCl₄ и H₂O соответственно азотом и кислородом, причем пары H₂O по внутренней трубке поступали непосредственно в зону реакции. Скорость подачи SnCl₄ и H₂O в зону реакции и соответственно скорость роста SnO₂ определялись температурой колонок и потоками газов. Кристаллы SnO₂ обычно вырастают на конце подводящей воду трубки в ви-



де друзы кристаллов, из которых могут быть выделены отдельные монокристаллы. Легирование кристаллов SnO_2 ниобием осуществлялось в процессе роста кристаллов. В этом случае соль NbCl_5 (безводная) помещалась в реакционной кварцевой трубке на пути следования потока азота и вместе со SnCl_4 пары NbCl_5 доставлялись в зону реакции. Количество доставляемого ниобия в зону реакции определялось температурой под NbCl_5 . Синтезированный таким образом касситерит содержал по данным химического анализа 0,44% Nb_2O_5 .

При введении ниобия отмечалось изменение формы кристаллов касситерита (они становились игольчатыми), цвет приобретал черную окраску, которая распределялась неравномерно.

При изучении полированных шлифов этих кристаллов касситерита в оптическом микроскопе не удалось установить включений каких-либо минералов, однако при исследованиях на электронном микроскопе были обнаружены включения минерала (рис. 27), диагностировать который пока не представилось возможным.

Вследствие близости ионных радиусов и электроотрицательности ниобий и тантал входят в касситерит в виде изоморфной



Рис. 26. Электронномикроскопические снимки с изломов образцов касситерита с содержанием тантала и ниобия 4,126%:

а, б — структура распада твердого раствора танталита (?) в касситерите; в — субмикровключения колумбита-танталита (?), сконцентрированные вдоль зон роста касситерита.
Ув. 7500*

примеси на место олова. При этом предполагается вхождение ионов Ta^{5+} (Nb^{5+}) одновременно с Fe^{3+} по схеме:



Важнейшими свойствами атомов являются их размеры, характер внешних электронных оболочек ($s-p-d$, орбит) и потенциалы ионизации (Лебедев, 1967). Если принять во внимание

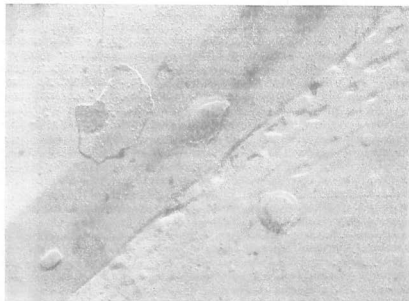


Рис. 27. Электронномикроскопический снимок синтетического касситерита, содержащего ниобий. Ув. 7500 \times

потенциалы ионизации замещаемых и замещающих элементов (Солодов, 1967), то приведенная выше схема изоморфизма неправомерна, так как энергетическая эффективность реакции получается отрицательной. (Потенциал ионизации Sn^{4+} — 40,57 эв; Ta^{5+} — 44,8 эв; Fe^{3+} — 33 эв; $81,14 \leftarrow 77,8$. Энергетическая эффективность — 3,34.)

Однако в работе И. И. Наумовой (1968) методом электронного парамагнитного резонанса в рутиле установлен в качестве изоморфной примеси ниобий в четырехвалентном состоянии. В связи с тем, что касситерит кристаллизуется в той же структурной группе, что и рутил, можно предположить, что и в касситерит ниобий может входить в виде Nb^{4+} , и, таким образом, схема изоморфизма тантала и ниобия с оловом упрощается:



Таким образом, в результате применения комплекса указанных выше методов установлено наличие в касситеритах включений собственных минералов тантала и ниобия — колумбит-танталита, тапшолита, олово-танталита, воджинита и сукулаита (Vogta, Siivola, 1967), старингита (Burke а. о., 1969), а также не только подтверждено существовавшее ранее предположение об ограниченном изоморфизме тантала и ниобия с оловом, но и приблизительно установлены количественные пределы этого изоморфизма в природных образцах из различных типов месторождений. Такими пределами являются первые десятые доли процента, что не превышает 1—5% общего количества тантала и ниобия, обнаруживаемых в касситерите.

ГЛАВА V

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАССИТЕРИТОВ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ ОЛОВОРУДНЫХ ФОРМАЦИИ

Типоморфным особенностям касситеритов посвящены работы Ю. А. Шнейдера (1937), Я. Д. Готмана (1938, 1939, 1941), А. М. Болдыревой (1939, 1941), Г. Л. Вазбуцкого (1941), Ив. Ф. Григорьева (1945, 1957), Ив. Ф. Григорьева, Е. И. Доломановой (1951), Е. И. Доломановой (1959), Д. В. Рундквиста (1959), Г. Б. Жилинского (1955) и многих других.

Проведенные нами исследования подтвердили и уточнили некоторые типоморфные особенности касситеритов. Кроме того, установлено, что твердость (микротвердость) касситеритов является новым типоморфным признаком.

Касситериты из месторождений различных формаций характеризуются следующими особенностями.

Оловоносные граниты. Касситерит в оловоносных гранитах может быть сингенетичен породе или наложен в процессе грейзенизации гранита. Касситерит из грейзенизированных разновидностей гранитов встречается в виде короткопризматических и удлиненных кристалликов, а также в виде зерен неправильной формы. Наибольшим распространением пользуются кристаллы, образованные комбинацией призм (110), (100) и дипирамид (111), (101). Иногда отмечается присутствие грани пинаконда. Размеры выделений касситерита не превышают сотых долей мм, очень редко это десятые доли мм. Касситерит окрашен неравномерно в светло-бурые, бурые и темно-бурые (коричневые) тона. Иногда зонален.

Оптические свойства касситерита из оловоносных гранитов характеризуются (при $\lambda=579$ нм): $N_e—2,09$; $N_o—1,92$; $R_e—12,44\%$; $R_o—9,93\%$. Дисперсия отражательной способности невелика и имеет нормальный характер. Микротвердость кассите-

рита колеблется от 1204 до 1780 кгс/мм², в среднем составляя 1417 кгс/мм². Удельный вес 6,9. По данным химических анализов в касситерите из оловоносных гранитов Чукотки и Приморья содержание пятиоксида тантала колеблется от 100 до 2000 г/т.

Редкометалльные граниты. Касситерит в месторождениях редкометалльных гранитов связан главным образом с литиево-слюдистыми амазонит-альбитовыми и биотит-микроклин-альбитовыми разновидностями.

Касситериты из различных массивов литиево-слюдистых амазонит-альбитовых гранитов характеризуются короткостолбчатыми кристаллами тетрагонального габитуса или зернами неправильной формы черного, бурого или красного цвета, размером в сотые — десятые доли мм. Касситерит окрашен в различные оттенки коричневого цвета, иногда встречаются разности, окрашенные в красный цвет. Показатели преломления черной разновидности касситерита составляют: $N_e=2,03$; $N_o=1,96$ при $\lambda=579$ нм; отражательная способность $R_e=11,56\%$; $R_o=10,52\%$. У красной разновидности касситерита при этой же длине волны: $N_e=2,10$; $N_o=1,99$; $R_e=12,59\%$; $R_o=10,96\%$. Характер дисперсии отражательной способности нормальный.

Микротвердость касситерита составляет в среднем 1020 кгс/мм², пределы колебания 731—1386 кгс/мм. Удельный вес черной разности — 7,0; красной — 7,1. ИК-спектр поглощения характеризуется основной широкой полосой поглощения. Наблюдается плечо 540—560 см⁻¹. Слабые широкие полосы поглощения 960 и 1100 см⁻¹.

Содержание Ta₂O₅ в касситеритах из этих гранитов колеблется от 770 до 38 400 г/т, Nb₂O₅ — от 2700 до 73 400 г/т. В касситеритах этого типа тантал и ниобий присутствуют в двух формах — в виде собственных тантало-ниобиевых минералов — колумбит-танталита и, возможно, других и в виде изоморфной примеси.

Касситерит из биотит-микроклин-альбитовых гранитов характеризуется теми же самыми особенностями, что и касситерит из литиево-слюдистых амазонит-альбитовых гранитов. Микротвердость этого касситерита колеблется в пределах 1039—1186 кгс/мм², в среднем составляя 1124 кгс/мм².

Кривая ИК-спектра поглощения характеризуется относительно небольшой интенсивностью основной полосы, широкое плечо 500—550 см⁻¹.

В нашем распоряжении имеется лишь один анализ, характеризующий содержание Ta₂O₅ и Nb₂O₅ в касситерите из этих гранитов. Проанализированный нами касситерит из биотит-альбитовых гранитов плато Джос показал очень высокое содержание этих элементов в касситерите — Ta₂O₅—3,51% и Nb₂O₅—4,125%.

Трудно сказать, являются ли столь высокие содержания тантала и ниобия в касситерите типичными для этих гранитов, однако повышенные их содержания в касситерите служат поиско-

вым признаком на колумбитоносные граниты (Williams а. о., 1956).

Пегматитовая формация. Для касситеритов из бериллий-лигневых пегматитов характерен дипирамидальный облик кристаллов. Он характеризуется темно-бурым, почти черным цветом. Физические свойства этих касситеритов, к сожалению, остались неизученными из-за недостатка материала.

Содержание пентоксидов тантала и ниобия в касситеритах из этих пегматитов невысокое по сравнению с содержанием этих элементов в касситеритах из других пегматитов: Ta_2O_5 от 200 до 800 г/т, а Nb_2O_5 от 240 до 700 г/т.

Касситерит является характерным минералом для бериллий-танталовых пегматитов. Основная масса его приурочена к эндоконтактовым кварц-мусковитовым комплексам, а в пологопадающих телах — к кварц-альбит-мусковитовым комплексам осевых частей. Касситерит из этих пегматитов характеризуется дипирамидальным обликом кристаллов. Основное развитие получили грани пирамиды s (111) и e (101). Касситерит окрашен в темно-бурые, почти черные тона. Как правило, окраска распределена более или менее равномерно.

Под микроскопом эти касситериты характеризуются вишнево-бурой (почти коричневой) окраской, распределенной так же, как и в макроскопических образцах, относительно равномерно. Показатели преломления касситеритов из разных месторождений изменяются: N_e от 2,02 до 2,09, N_o от 2,00 до 1,96 при $\lambda = 579$ нм, а значения отражательной способности R_e от 11,41 до 12,44%; R_o от 11,11 до 10,52%. Микротвердость касситеритов из разных месторождений изменяется довольно существенно — от 754 до 1317 кгс/мм² (среднее 1042 кгс/мм²). Удельный вес 6,9—7,0.

Для касситеритов из пегматитов характерно большое разнообразие ИК-спектров поглощения. Кривые ИК-спектров поглощения изученных касситеритов характеризуются тремя типами: это четко выраженная узкая асимметричная полоса с плечом 550—560 см⁻¹, или основные полосы — широкие асимметричные или это широкая асимметричная полоса с пологим плечом 515—550 см⁻¹. Для всех типов кривых характерна отчетливая полоса разной интенсивности 1100 см⁻¹.

Касситериты этих пегматитов характеризуются очень высокими содержаниями тантала и ниобия. Содержание Ta_2O_5 в касситеритах из пегматитов различных месторождений колеблется от 1700 до 32600 г/т, а Nb_2O_5 — от 500 до 30 500 г/т.

Касситериты из этих пегматитов характеризуются наличием большого количества включений собственных минералов тантала и ниобия, наблюдаемых под микроскопом. Причем в касситеритах из пегматитов разных районов наблюдаются характерные только для них тантало-ниобиевые минералы. Так, например,

в пегматитах Забайкалья в касситеритах наблюдаются в виде микровключений колумбит-танталит и тапнолит. В касситеритах из пегматитов Казахстана кроме колумбит-танталита и тапнолита наблюдается еще и олово-танталит — минерал, встречающийся в составе указанных пегматитов.

Микровключения этих минералов наблюдаются не только в электронном микроскопе, но и в оптическом микроскопе при больших увеличениях.

Полевошпат-касситеритовая формация. Касситерит из месторождений этой формации встречается в двух, иногда трех генерациях. Наиболее распространен и имеет промышленное значение касситерит первой генерации. Выделения этого касситерита характеризуются кристаллами изометричной формы короткостолбчатого габитуса. Окраска касситерита очень неоднородная: от розовато-коричневой до черной.

Под микроскопом в проходящем свете касситерит из этих месторождений окрашен в коричневый цвет разных оттенков — от светло-коричневого до темно-коричневого, почти черного. Показатели преломления касситерита при $\lambda=579$ нм: $N_e=2,02$; $N_o=1,96$; отражательная способность ($R_e=11,70\%$; $R_o=10,52\%$) невелика и характер ее дисперсии нормальный. Для этого касситерита характерно среднее значение спектра диффузионного отражения (25—46%).

Микротвердость касситерита колеблется от 1018 до 1270 кгс/мм², среднее значение составляет 1142 кгс/мм². Удельный вес — 6,9.

Содержания тантала и ниобия в касситерите довольно высокие: Ta_2O_5 колеблется от 1200 до 6200 г/т (среднее 3500 г/т), а Nb_2O_5 от 1900 до 5500 г/т (среднее 3600 г/т).

В оптическом микроскопе в касситерите наблюдаются неправильной формы включения колумбита.

Касситерит в топаз-касситеритовых месторождениях представлен двумя генерациями. Наиболее распространен и изучен касситерит первой генерации. Касситерит наблюдается в виде призматических кристаллов или зерен неправильной формы, иногда до 2—4 см в поперечнике. Окрашен касситерит неравномерно в коричневые, бурые, темно-коричневые тона.

Под микроскопом касситериты первой генерации характеризуются большим разнообразием окрасок, что является отличительной чертой касситеритов кварц-касситеритовой формации. Показатели преломления при $\lambda=579$ нм: $N_e=2,03—2,05$; $N_o=1,90—1,98$; отражательная способность составляет: $R_e=11,56—11,85\%$; $R_o=9,63—10,81\%$.

Микротвердость касситеритов колеблется в пределах 890—1310 кгс/мм², среднее составляет 1085 кгс/мм². ИК-спектр поглощения характеризуется двумя полосами поглощения, относи-

тельная интенсивность полосы с максимумом 630 см^{-1} всегда больше. Широкая полоса средней интенсивности $1080\text{—}1090 \text{ см}^{-1}$.

Содержание пятиоксида тантала в касситерите колеблется от 470 до 530 г/т, а пятиоксида ниобия — от 4100 до 7000 г/т. В этих касситеритах при оптических исследованиях, а также при исследованиях на электронном микроскопе устанавливаются в виде микровключений собственные минералы тантала и ниобия из группы колумбит-танталита.

Кварц-касситеритовая формация. Касситерит из кварц-касситеритовых месторождений наблюдается в виде хорошо образованных кристаллов размером от $0,1\text{—}0,3$ до $10\text{—}15 \text{ см}$ по длинной оси или в виде скоплений неправильной формы размером до $20\text{—}30 \text{ см}$ в поперечнике. Касситериты из этих месторождений характеризуются самыми крупными размерами. Окраска неравномерная, часто пятнистая от светло-бурого до темно-бурого, почти черного цвета. Особенно неоднородна окраска касситеритов, наблюдаемых в шлифах в проходящем свете.

Для касситеритов этих месторождений характерно зональное строение, причем различные зоны окрашены от светло-желтого цвета через промежуточные до темно-коричневого. Показатели преломления при $\lambda = 579 \text{ нм}$ для касситерита из кварцевых жил Чукотки колеблются: N_e от 1,99 до 2,07; N_o от 1,91 до 1,98. Отражательная способность этих образцов составляет: R_e от 10,96 до 12,15%; R_o от 9,78 до 10,81%. Характер дисперсии отражательной способности нормальный. Касситерит из кварц-касситеритовых жил Приморья характеризуется высокой степенью отражения (37,5—64,5%). Микротвердость касситеритов изменяется в пределах $900\text{—}1442 \text{ кгс/мм}^2$ (среднее 1200 кгс/мм^2). Удельный вес касситеритов колеблется от 6,9 до 7,2.

Кривые ИК-спектров поглощения характеризуются широкой основной полосой поглощения с плечом $520\text{—}560 \text{ см}^{-1}$ и слабой широкой полосой поглощения $960\text{—}1090 \text{ см}^{-1}$. Касситериты, окрашенные в различные цвета, характеризуются разными ИК-спектрами поглощения.

Содержания Ta_2O_5 и Nb_2O_5 невелики: Ta_2O_5 колеблется от <10 до 180 г/т, Nb_2O_5 — от <10 до 870 г/т.

В касситеритах этих месторождений при оптических исследованиях не наблюдается включений собственных минералов тантала и ниобия, а встречаются лишь редкие включения сульфидов.

Силикатно-касситеритовая и сульфидно-касситеритовая формации. Касситерит в месторождениях этого типа встречается в нескольких минеральных ассоциациях. В рудных зонах касситерит выделяется в кварц-турмалиновую, касситерит-кварцевую и сульфидную стадии минералообразования, причем главная его масса образуется в кварц-касситеритовую стадию. Касситерит образует мелкие призматические кристаллики размером от $0,1 \text{ мм}$ до 1 см по длинной оси, окрашенные неравномерно в тем-

но-бурые, почти черные тона. Более темноокрашенные разности касситерита содержат больше тантала и ниобия. Под микроскопом в прозрачных шлифах касситерит окрашен также крайне неравномерно в желтые, светло-коричневые, коричневые и красноватые тона. Показатели преломления и отражательная способность этого касситерита не изучены.

Микротвердость касситерита измерена для разноокрашенных разностей — для светлой (желтой) она колеблется в пределах 1144—1333 кгс/мм² (среднее 1274 кгс/мм²), для коричневой — 1038—1252 кгс/мм² (среднее 1125 кгс/мм²) и для черной — 1109—1158 кгс/мм² (среднее 1132 кгс/мм²).

Удельный вес желтой разности касситерита составляет 6,91, коричневой 6,89 и черной 6,92. Содержание Ta₂O₅ в касситеритах из кварц-турмалиновых руд очень незначительное: от <10 до 200 г/т.

Под микроскопом в этих касситеритах иногда наблюдаются включения магнетита неправильной формы.

Касситерит из касситерит-кварцевых руд образует крупнокристаллические выделения неправильной формы или кристаллы призматического габитуса до 2—2,5 см по длинной оси. Окраска касситерита очень неравномерная — от желтых до темно-коричневых тонов. Под микроскопом в прозрачных шлифах наблюдается также большое разнообразие окрасок касситерита. Показатели преломления при $\lambda=579$ нм: $N_e=2,10$; $N_o=1,96$ и отражательная способность составляет: $R_e=12,59\%$ и $R_o=10,52\%$. Дисперсия отражательной способности невелика и имеет нормальный характер.

Микротвердость касситерита характеризуется наиболее высокими значениями и колеблется от 1061 до 1528 кгс/мм². Удельный вес — 7,0.

ИК-спектры поглощения касситеритов этих месторождений наиболее стабильны. Они характеризуются двумя четкими полосами поглощения, обычно более интенсивна полоса с максимумом 625—630 см⁻¹.

Содержание тантала в касситерите из этих руд крайне невысокое, ниже 10 г/т (чувствительность метода), ниобия не более 600—800 г/т. Так же, как касситериты других месторождений, темноокрашенные разности касситерита этой минеральной ассоциации содержат более высокие количества ниобия. Как правило, в этих касситеритах под микроскопом наблюдаются микровключения сульфидов.

Касситерит из сульфидной минеральной ассоциации тесно ассоциирует с сульфидами. Он распространен незначительно, и из-за недостатка материала, к сожалению, не представилось возможности изучить его.

Таким образом, при изучении касситеритов из месторождений различных оловорудных формаций установлено, что химиче-

ский состав касситеритов различен для месторождений разного генезиса. Главными типоморфными элементами-примесями являются тантал и ниобий, характеризующиеся четкими закономерностями распределения. Касситериты редкометальных гранитов и оловоносных пегматитов, как было отмечено, содержат наиболее высокие количества тантала и ниобия (до 70 000 г/т). Для них свойственно преобладание тантала над ниобием ($Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ от 1 : 1 до 5 : 1). Касситериты из месторождений полевошпат-касситеритовой формации также характеризуются повышенными и примерно равными содержаниями тантала и ниобия (0,1%), но более низкими, чем касситериты из редкометальных гранитов и оловоносных пегматитов.

В касситеритах из месторождений кварц-касситеритовой формации содержания тантала и ниобия более низкие (0,01—0,001%), а из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций содержания этих элементов составляют тысячные доли процента и менее, ниобий всегда преобладает над танталом в соотношении 5 : 1—10 : 1.

В касситеритах из месторождений различных формаций в оптическом и электронном микроскопах устанавливается большое количество минералов-микровключений. Тантал и ниобий образуют, как было показано выше, собственные минералы — колумбит, тапиолит, олово-танталит, сукулант и, очевидно, другие танталовые минералы. Как правило, эти минералы-микровключения наблюдаются в касситеритах из редкометальных гранитов, оловоносных пегматитов и некоторых полевошпат-касситеритовых и топаз-касситеритовых месторождений, т. е. тех месторождений, в минеральном составе которых присутствуют собственные минералы тантала и ниобия. Мы не наблюдали в оптическом и электронном микроскопах включений тантало-ниобиевых минералов в касситеритах из месторождений кварц-касситеритовой, силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций.

При исследовании физических свойств касситеритов устанавливается, что некоторые из них являются типоморфными.

Так, например, наибольшие значения отражательной способности и наиболее высокие показатели преломления характерны для изученных касситеритов из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций. При изучении спектров диффузионного отражения выяснено, что константа диффузионного отражения может служить дополнительным типоморфным признаком — высокой степенью отражения характеризуются касситериты из сульфидно-касситеритовых месторождений. Касситерит из пегматитов характеризуется самой низкой степенью отражения.

Микротвердость касситеритов является новым типоморфным признаком: более низкие значения характерны для касситеритов высокотемпературных месторождений и более высокие значе-

ния — для касситеритов из низкотемпературных месторождений. Исключением является один образец касситерита из оловоносных гранитов, твердость которого очень велика ($H_{ср} = 1416$ кгс/мм²).

Инфракрасные спектры поглощения касситеритов характеризуются несколькими формами кривых. Наиболее разнообразны спектры поглощения у касситеритов из редкометальных гранитов и пегматитов. Наиболее стабильны инфракрасные спектры поглощения касситеритов из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций.

ГЛАВА VI

МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИЕ АССОЦИАЦИИ ВОЛЬФРАМИТОВЫХ РУД

Помимо касситерита тантал и ниобий концентрируются в минералах вольфрама — вольфрамите и шеелите.

Месторождения вольфрама представлены различными формациями, которые характеризуются различными условиями образования, вещественным составом, морфологией и т. д. За последние годы разработано несколько классификаций вольфрамовых месторождений, основанных на разных принципах: на вещественном составе руд, связи вольфрамовых месторождений с определенными тектоно-магматическими комплексами (Щеглов, 1964); генетических особенностях вольфрамовых месторождений (Быбочкин, 1965, 1968). В. Т. Матвеев (1959) на основе классификации Е. А. Радкевич (1956), разработанной для оловорудных месторождений, предлагает различать шесть вольфрамоворудных формаций: 1) вольфрамоносные пегматиты; 2) грейзеновую, в которой выделяются собственно грейзены, кварц-полевошпатовые и кварцевые жилы, и кварцевые жилы с околожилными грейзенами, генетически связанные с оловоносными гранитами; 3) золото-кварцевую; 4) молибденит-кварцевую; 5) шеелитовые скарны; 6) силикатно-касситеритовую.

В связи с тем, что промышленные концентрации вольфрамита характерны для месторождений грейзеновой формации, нами они наиболее детально изучены.

В золото-кварцевой, молибденит-кварцевой и скарновой формациях вольфрамсодержащим минералом является шеелит, в связи с чем эти формации нами не изучались. Обширный материал по вольфрамитам был собран при изучении месторождений наиболее важной в промышленном отношении грейзеновой формации. Значительно меньшим фактическим материалом мы располагали при изучении вольфрамитов из месторождений силикатно-касситеритовой формации, где вольфрамит присутствует лишь в незначительных количествах. К сожалению, мы не рас-

полагали образцами вольфрамита из крайне редко встречаемых в пределах СССР вольфрамоносных пегматитов.

Выше, при рассмотрении касситеритовых месторождений, нами были охарактеризованы также формации оловоносных и редкометалльных гранитов (апогранитов). Хотя эти формации и не являются вольфрамоворудными, но в этих гранитах присутствует вольфрамит, и он был нами изучен.

Краткая характеристика формаций оловоносных и редкометалльных гранитов была дана в первой части настоящей работы. Вольфрамит в гранитах этих формаций хотя и встречается почти постоянно, но лишь в незначительных количествах в качестве акцессорного минерала. Вольфрамит представлен мелкими, не более 1 мм в поперечнике, зернами неправильной формы, более или менее равномерно рассеянными в породе. Наибольшие количества вольфрамита приурочены к грейзенизированным участкам гранитов, причем отмечена прямая зависимость между содержанием вольфрамита в гранитах и степенью их грейзенизации.

Как указывалось выше, месторождения грейзеновой формации представлены различными генетическими типами: широким распространением пользуются зоны грейзенов с подчиненным развитием кварцевых жил. Месторождения этого типа обычно приурочены к апикальным частям массивов гранитоидов и залегают либо непосредственно в самих гранитах, либо в породах их кровли. Зоны грейзенизации измеряются тысячами квадратных метров и в ряде случаев прослеживаются на десятки метров в глубину. Вольфрамит в зонах грейзенов наблюдается в виде мелких зерен неправильной формы буровато-черного цвета, размером до 1—2 мм. В сопровождающих грейзены кварцевых жилах он образует крупные смоляно-черные кристаллы толстотаблитчатого габитуса, размером до 5—7 см по длинной оси или крупные скопления кристаллов (до 25—50 см).

Кварц-полевошпатовые, а также кварцевые (чаще берилло-кварцевые) тела и жилы месторождений грейзеновой формации известны в большом числе районов среди грейзенизированных гранитов, характеризующихся наличием редкометалльной, преимущественно бериллиевой минерализации. Вольфрамит из этих жил встречается в виде хорошо образованных кристаллов до 1—1,5 см по длинной оси, приуроченных к кварцу. В месторождениях этого типа вольфрамит находится в тесной парагенетической ассоциации с кварцем, мусковитом, флюоритом, топазом, бериллом, касситеритом, молибденитом и другими минералами, причем сравнение парагенетических ассоциаций грейзенов и кварцевых жил указывает на преемственность и устойчивость парагенезисов (Иванова, 1972).

Вольфрамит из кварцевых жил (кварцевый тип месторождений), генетически связанных с оловоносными гранитами, находится в парагенезисе с кварцем, касситеритом, мусковитом, ар-

сенопиритом, молибденитом и другими минералами. Как правило, он приурочен к кварцу и образует одиночные кристаллы или различной формы мономинеральные агрегаты, которые весьма неравномерно распределены по простиранию и падению жил. Размеры кристаллов вольфрамита варьируют от 0,5—1 до 5—7 см по длинной оси; размеры мономинеральных выделений достигают 25—30 см в поперечнике. Отложение основной массы вольфрамита характеризуется по данным декрепитации и гомогенизации, полученных В. Б. Наумовым для наших образцов, с интервалом температур 320—360° С.

В околожильных грейзенах этих месторождений вольфрамит образует мелкие кристаллики или выделения неправильной формы размером 0,1—0,2 см, в парагенезисе с мусковитом, кварцем, флюоритом и касситеритом.

В месторождениях силикатно-касситеритовой формации вольфрамовое оруденение представлено вольфрамитом и в меньшей степени — шеелитом. Вольфрамит в месторождениях этого генетического типа встречается значительно реже, чем касситерит. В рудных телах он распределен крайне неравномерно, образуя выделения неправильной формы, реже пластинчатой формы, темно-бурого цвета, размером до 2—3 см по длинной оси.

ГЛАВА VII

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОЛЬФРАМИТОВ

Вольфрамит — это промежуточный член изоморфного ряда ферберит (FeWO_4) — гюбнерит (MnWO_4). Многочисленные химические анализы минералов группы вольфрамита приведены в работах Чурикова В. С. (1959), Повилайтис М. М. (1960), Барабанова В. Ф. (1961, 1966, 1967), Сырцо Л. Ф. (1963, 1966, 1968), Ганеева И. Г., Сочинной Н. П. (1960), Четырбоцкой И. И. (1966, 1967), Никитина В. Д., Рундквиста Д. В. (1967) и др.

Данные этих авторов показывают, что состав вольфрамитов очень непостоянен и может изменяться не только в пределах одного месторождения, но и в пределах жилы и даже монокристалла. По мнению некоторых исследователей (Leutwein, 1951; Schröcke, 1960 и др.), состав вольфрамитов зависит от температуры их образования. В высокотемпературных месторождениях наблюдается гюбнерит, а в низкотемпературных — ферберит. Решающим фактором, определяющим состав вольфрамитов, по мнению В. Ф. Барабанова, является характер вмещающих пород, из которых в процессе грейзенизации извлекаются главные осадители вольфрамового ангидрида — марганец, железо или кальций (Барабанов, 1961).

Работы В. К. Денисенко (1971) показали, что существует зависимость между составом вольфрамитов и степенью «железистости» ассоциирующих с ним минералов.

На примере вольфрамовых месторождений Монголии (Иванова, Максимюк, 1971) рассмотрена роль химического состава рудовмещающих пород и температуры в образовании вольфрамитовой минерализации различного состава. Показано крайне ограниченное влияние состава вмещающих пород на химический состав вольфрамитов. На основании данных о температурах образования различных по составу вольфрамитов от гюбнерита до ферберита из вольфрамовых месторождений различных типов выяснено, что независимо от состава они образуются практически при одинаковой температуре. Причиной образования более ранних железистых и более поздних марганцовистых вольфрамитов, видимо, является их различная растворимость, а главным фактором, по-видимому, является уровень окислительно-восстановительного потенциала и щелочности гидротермальных растворов, определяющих активности F^{2+} , Mn^{2+} , необходимые для осаждения вольфрамитов.

В табл. 14 приводятся новые химические анализы вольфрамитов, отобранные нами из месторождений различных формаций и выполненные в химической лаборатории ИМГРЭ. Обнаруженные в ряде анализов незначительные содержания SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и MgO , очевидно, связаны с механическим загрязнением проб кварцем, полевыми шпатами, слюдой и т. п.

Дополнительными спектральными и химическими анализами этих проб в вольфрамитовых месторождениях были установлены примеси Ta, Nb, Ti, Sc, In, Ga и других элементов.

Наиболее важными элементами-примесями являются тантал и ниобий, данные о содержании которых в вольфрамите приведены в табл. 15, 16. При обработке имеющихся данных описанными выше методами математической статистики мы использовали также все известные нам литературные сведения о отдельных определениях тантала и ниобия в вольфрамитовых месторождениях, при условии, что анализировавшиеся образцы минерала имели четкую генетическую привязку.

В связи с тем, что тантал и ниобий сопутствуют друг другу во всех природных процессах и геохимическая судьба их близка, мы рассмотрим эти элементы совместно.

Наиболее высокие содержания тантала и ниобия отмечаются в вольфрамитовых месторождениях, представленных зонами грейзенов в гранитах, с подчиненным развитием полевошпат-кварцевых и берилло-кварцевых жил.

Акцессорный вольфрамит из оловоносных гранитов содержит в среднем 300 г/т Ta_2O_5 и 4530 г/т Nb_2O_5 (см. табл. 15, 16). В вольфрамитовых месторождениях редкометалльных гранитов (апогранитов) среднее содержание составляет 3300 г/т Ta_2O_5 и 6235 г/т Nb_2O_5 . Среднее содержание Ta_2O_5 и Nb_2O_5 в вольфрамитовых месторождениях из зон грей-

зенов, полевошпат-кварцевых и берилло-кварцевых жил грейзеновой формации иногда возрастает более чем в два раза по сравнению с вольфрамитом из редкометальных гранитов. Среднее содержание Ta_2O_5 колеблется от 1100 до 5670 г/т, Nb_2O_5 — от 2100 до 13 950 г/т. Как свидетельствуют данные И. И. Четырбоцкой (1966), для одного и того же рудного узла содержание тантала и тантало-ниобиевое отношение в вольфрамитах более высокотемпературных полевошпат-кварцевых жил является более высоким, чем в вольфрамитах более низкотемпературных кварцевых жил.

В вольфрамитах кварцевых жил, связанных с оловоносными гранитами, средние содержания Ta_2O_5 более низкие и составляют для группы месторождений Восточной Сибири и Чукотки 222 г/т, а для месторождений Казахстана — 423 г/т. Наиболее высокое среднее содержание Ta_2O_5 (690 г/т) характерно для вольфрамитов некоторых месторождений Казахстана. Среднее содержание ниобия в этом типе месторождений тоже снижается, но не в такой значительной степени, как для тантала. Для месторождений Казахстана оно составляет 2545 г/т Nb_2O_5 , а самое высокое среднее содержание Na_2O_5 (7433 г/т) характерно для вольфрамитов из кварцевых жил.

Для вольфрамитов из силикатно-касситеритовой формации имеется крайне ограниченное количество данных. Проведенное нами изучение вольфрамитов из месторождений этой формации показывает, что тантал и ниобий в этом минерале содержатся обычно в количествах, меньших, чем предел чувствительности химического анализа (0,001%, или 10 г/т).

Таким образом, для основных элементов-примесей тантала и ниобия устанавливаются четкие закономерности: наиболее высокие концентрации тантала и ниобия наблюдаются в вольфрамитах из грейзеновых месторождений, а также из полевошпат-кварцевых и берилло-кварцевых жил. В вольфрамите из кварцевых жил, производных оловоносных гранитов, содержания тантала и ниобия резко снижаются. В вольфрамитах гидротермальных месторождений силикатно-касситеритовой формации содержание обоих элементов ниже 10 г/т.

Важным элементом-примесью в вольфрамитах является также скандий, встречающийся в этом минерале из месторождений различных формаций (Дудыкина, 1959; Борисенко, 1958, 1960 и др.). Имеется незначительное количество данных по содержанию скандия в вольфрамитах из пегматитовых месторождений. По И. Я. Некрасову, в пегматитовых жилах месторождений Восточной Сибири среднее содержание скандия в вольфрамите составляет 1200 г/т. Наиболее высокие содержания скандия характерны для высокотемпературных грейзеновых месторождений Чехословакии (2600 г/т), Сибири (2000 г/т) и некоторых месторождений Забайкалья (до 730 г/т) и Казахстана (до 1200 г/т в вольфрамите из месторождения Акчатау). В месторождениях сили-

Химические анализы вольфрамитов

Формация (тип месторождений)	№ образца	Содержание, %										Аналитик			
		FeO	MnO	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	WO ₃		Сумма		
Грейзеновая															
Грейзеновый	9/65	5,62	17,86	0,41	1,07	0,39	0,07	Не обн.	Не обн.	Не обн.	74,39	99,81	Т. И. Мачихина		
То же	229	5,68	17,32	0,40	0,92	0,34	0,07	.	.	.	75,13	99,86	.		
Берилла-кварцевый	17/66	5,11	19,60	0,31	0,35	Не обн.	Не обн.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	74,83	100,20	.		
	22/66	5,09	19,66	0,39	0,66	1,44	.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	72,82	100,06	.		
	23/66	7,12	18,11	0,15	0,65	0,59	73,83	100,45	.		
	38/66	6,30	19,20	0,17	0,59	Не обн.	.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	73,93	100,19	.		
Полевоспатовый	1006	11,68	13,78	0,854	1,00	0,31	0,05	Не обн.	Не обн.	0,20	72,17	100,04	К. Г. Исаева		
Кварцевый	Пр. 1	2,50	20,62	0,013	0,08	2,23	Не обн.	.	.	Не обн.	75,01	100,45	Т. И. Мачихина		
	Пр. 2	2,87	20,87	0,02	0,016	1,90	74,55	100,23	.		
	2057	11,15	13,27	0,02	0,33	Не обн.	Не опр.	Не опр.	Не обн.	Не опр.	75,71	100,00	К. Г. Исаева		
	2043	2,60	21,39	Не обн.	Не обн.	76,07	100,06	М. М. Повилайтис, 1960		
	2036	7,18	16,49	0,07	1,15	75,12	100,01	К. Г. Исаева		
	2063	10,63	12,76	0,03	0,87	75,71	100,00	.		
	2041	9,22	11,26	0,04	1,35	78,13	100,00	.		
	204	10,49	14,17	0,34	0,36	0,87	Не обн.	0,38	0,37	0,92	72,42	100,32	Н. З. Курбанова		
	205	9,12	14,07	0,093	0,20	1,13	.	0,08	0,14	0,48	75,09	100,40	.		
	94	12,89	12,21	0,004	0,02	Не обн.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	74,88	100,004	Т. А. Капитонова		
	73	13,22	11,35	0,006	0,05	75,28	100,006	.		
	6	12,20	10,95	0,04	0,45	0,60	0,05	Не обн.	Не обн.	Не обн.	75,61	99,90	К. Г. Исаева		
	80	17,87	8,00	0,03	0,018	Не обн.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	75,12	101,04	.		
	50	15,84	4,57	0,111	0,46	1,15	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	78,03	100,16	.		
	32/67	11,17	13,35	0,01	0,03	Не обн.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	75,86	100,42	Т. И. Мачихина		
	142/67	11,55	12,88	0,13	0,52	75,00	100,08	.		
	4а/68	1,74	23,27	0,003	0,025	0,57	0,10	Не обн.	Не обн.	Не обн.	74,71	100,41	.		
Сидеритно-касситеритовая	2006	18,90	4,52	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	76,62	100,04	.		
	635а	20,36	3,74	0,003	0,01	75,88	99,99	.		
	2583	21,41	2,79	Не обн.	Не обн.	75,80	100,00	.		

Содержание тантала в вольфрамитах из месторождений различных формаций*

Формация	Тип месторождения	Минерал, содержащий Та и Nb	Район	Количество анализов	Та, г/г			Точность, %
					от	до	среднее	
Оловоносных гранитов		Вольфрамит, касситерит, колумбит	Чукотка	3	260	360	300	
Редкометалльных гранитов		Вольфрамит, касситерит, колумбит, микролит, стрюверит	Восточная Сибирь	10			3300	
Грейзеновая	Грейзеновый	Вольфрамит, касситерит, колумбит	Восточная Сибирь Приморье Якутия	57 2 1	1520 3740 1100	8540 7600	4115 5670	311
	Полевшпат-кварцевый	Вольфрамит, касситерит, колумбит	Восточная Сибирь	32	40	8900	5658	674
	Берилло-кварцевый	Вольфрамит, касситерит	Восточная Сибирь	56	800	6000	3261	256
	Кварцевый	Вольфрамит, касситерит	Восточная Сибирь	27	Не обн.	1600	220	151
Казахстан			57	30	1600	690	76	
"			19	Не обн.	1780	257	220	
"			32	110	650	256	45	
Приморье			6	230	480	440	79	
Чукотка Якутия			10 9	30 30	1110 55	227 43	218 5	
	Статистически разнородные оценки средних вольфрамитов из кварцевого типа месторождений	Восточная Сибирь, Чукотка Казахстан Приморье Якутия	37	Не обн.	1600	222	27	
108			-	1780	423	8		
6			230	480	440	79		
9			30	55	43	5		
Спайкотно-касситеритовая		Вольфрамит, касситерит	Хабаровский край	3	Не обн.	Не обн.	Не обн.	

* Таблица составлена с учетом данных автора М. В. Кузьменко, В. В. Иванова, И. И. Четырбоцкой, А. М. Быбочкина и других исследователей.

Содержание ниобия в вольфрамитах из месторождений различных формаций*

Формация	Тип месторождений	Минерал, содержащий Та и Nb	Район	Количество анализов	Nb ₂ O ₅ , г/т			Точность: ±
					от	до	среднее	
Оловоносных гранитов		Вольфрамит, касситерит, колумбит	Чукотка	1	4530			
Редкометалльных гранитов		Вольфрамит, касситерит, колумбит, микролит, стрюверит	Восточная Сибирь	14	3 300	10 000	6 235	1031
Грейзеновая	Грейзеновый	Вольфрамит, касситерит, колумбит	Восточная Сибирь Приморье Якутия	57 2 1	4 000 11 900	18 400 16 000	9 464 13 950	699
	Полевощпат-кварцевый	Вольфрамит, касситерит, колумбит	Восточная Сибирь	32	130	18 000	8 658	1487
	Берилло-кварцевый	Вольфрамит, касситерит	Восточная Сибирь	59	3 300	12 000	5 008	411
	Кварцевый	Вольфрамит, касситерит	Восточная Сибирь Казахстан (Кара-Оба) Казахстан (Акмая) Казахстан (Куу) Приморье Чукотка Якутия	27 57 19 30 6 10 2	Не обн. 800 480 2 050 2 700 180 130	11 020 10 600 9 500 13 450 6 750 4 700 500	2 251 4 910 2 700 7 433 3 375 1 286 315	1041 476 1099 997 1278 911
	Статистически разнородные оценки средних для вольфрамитов из кварцевого типа месторождений		Казахстан (Кара-Оба) Казахстан (Акмая и др.), Приморье, Восточная Сибирь Казахстан (Куу) Чукотка Якутия	57 52 30 10 2	800 Не обн. 2 060 180 130	10 600 11 020 13 450 4 700 500	4 910 2 545 7 433 1 286 315	476 155 997 911 —
Силикатно-касситеритовая		Вольфрамит, касситерит	Хабаровский край	3	Не обн.	Не обн.	Не обн.	—

* Кроме материалов автора в таблице учтены данные М. В. Кузьменко, В. В. Иванова, И. П. Четырбоцкой, А. М. Быбочкина и других исследователей.

катно-касситеритовой формации скандий в вольфрамитовых образцах образует незначительные концентрации. Среднее содержание его не превышает 4 г/т (Максимюк, Иванов, 1973).

Количество сведений по распределению в вольфрамите других элементов-примесей еще более ограничено. В литературе приводятся данные о наличии в вольфрамитовых бериллиях.

В вольфрамитовых грейзеновых формациях в незначительных количествах присутствуют таллий, серебро, галлий, индий. Данные по содержанию этих элементов имеются лишь для одного типа месторождений (Попова и др., 1967). Индий довольно характерен для вольфрамитовых месторождений силикатно-касситеритовой формации, причем его среднее содержание для Якутии (5 анализов) составляет 8 г/т (Максимюк, Иванов, 1973).

Для вольфрамитовых некоторых типов месторождений характерно присутствие редкоземельных элементов иттриевой группы до 300 г/т («Геохимия редких элементов», 1964), но данные по содержанию этих элементов крайне малочисленны.

ГЛАВА VIII

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМИТОВ

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Вольфрамит кристаллизуется в моноклинной сингонии C_{2h}^4 —P2/c. В литературе отсутствуют данные о структуре вольфрамитового кристалла. Структура вольфрамитового кристалла рассчитывается по аналогии со структурой $MgWO_4$ или $NiWO_4$.

Штрунц (1962) приводит данные о параметрах элементарной ячейки ферберита $FeWO_4$: a_0 —4,71, b_0 —5,70, c_0 —4,94 Å; вольфрамитового кристалла $(Mn, Fe)WO_4$: a_0 —4,79, b_0 —5,74, c_0 —4,99 Å; гюбнерита $MnWO_4$: a_0 —4,85, b_0 —5,77, c_0 —4,98 Å.

Серия химически проанализированных образцов вольфрамитового кристалла, характеризующих весь изоморфный ряд от ферберита до гюбнерита, была снята нами методом порошка на дифрактометре УРС-50И. Точность определения параметров решетки составляет 0,005 Å. Образцы снимались с эталоном NaCl. Полученные данные были обработаны графически, где по оси абсцисс откладывались значения 2θ , а по оси ординат — интенсивность (I). Из графика, построенного для эталона, получили поправочный коэффициент NaCl (исходя из того, что эталон 2θ NaCl — $40^\circ 11'$) для каждого образца и затем вычисляли значения a_0 , b_0 , c_0 из соответствующих этим значениям графиков.

Все рассчитанные из этих графиков параметры приведены в табл. 17 для всех членов изоморфного ряда ферберит — гюбне-

рит. Из таблицы и графика (рис. 28) следует, что с повышением содержания $MnWO_4$ увеличиваются параметры a_0 , b_0 , c_0 — a от 4,741 до 4,829 Å; b_0 от 5,70 до 5,758 Å и c_0 от 4,956 до 4,991 Å. Наиболее сильно изменяется a_0 , меньше — b_0 и c_0 .

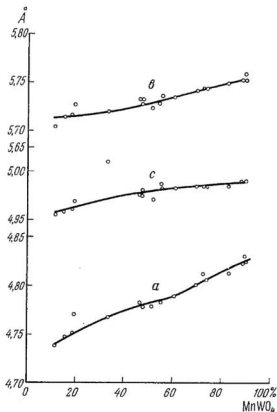


Рис. 28. Зависимость параметров элементарной ячейки минералов ряда ферберит — юбнерит от химического состава

Зависимость изменения параметров элементарной ячейки от содержания в вольфрамите марганца и железа настолько существенна, что по кристаллохимическим параметрам (особенно по величине a_0) можно с достаточной точностью определить содержание железа и марганца в минералах. Содержание в вольфрамите элементов-примесей тантала, ниобия, скандия и др. не оказывают влияния на изменение параметров элементарной ячейки. Е. И. Никитина и др. (1968) предлагают использовать для определения химического состава вольфрамитов только параметр b_0 ,

Зависимость кристаллохимических и физических свойств вольфрамитов от химического состава

№ п/п	№ образца	Химический состав, в вес. %							Кристаллохимическая формула
		MnO	FeO	WO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Sc	TiO ₂	
1	4а, 68	23,27	1,74	74,71	0,003	0,025	0,003	0,10	(Fe _{0,07} Mn _{0,19}) _{1,16} (Nb _{0,002} Ta _{0,001} W _{0,99}) _{0,99} O ₄
2	2043	21,39	2,60	76,07	He обн.	He обн.	0,005	He обн.	(Fe _{0,10} Mn _{0,90}) _{1,00} W _{0,99} O ₄
3	пр. 1	20,62	2,50	75,01	0,013	0,08	0,004	.	(Fe _{0,11} Mn _{0,89}) _{1,00} (Nb _{0,002} Ta _{0,002} W _{0,997}) _{1,00} O ₄
4	пр. 2	20,87	2,87	74,55	0,02	0,016	0,004	.	(Fe _{0,12} Mn _{0,90}) _{1,02} (Nb _{0,002} Ta _{0,002} W _{0,99}) _{0,98} O ₄
5	22/66	19,66	5,09	72,82	0,39	0,66	0,004	.	(Fe _{0,21} Mn _{0,83}) _{1,01} (Nb _{0,012} Ta _{0,008} W _{0,98}) _{0,99} O ₄
6	17/66	19,60	5,11	74,83	0,31	0,35	0,004	.	(Fe _{0,21} Mn _{0,83}) _{1,01} (Nb _{0,008} Ta _{0,001} W _{0,98}) _{0,98} O ₄
7	38/66	19,20	6,30	73,93	0,17	0,59	0,001	.	(Fe _{0,26} Mn _{0,80}) _{1,06} (Nb _{0,01} Ta _{0,02} W _{0,96}) _{0,97} O ₄
8	23/66	18,11	7,12	73,83	0,15	0,65	0,004	.	(Fe _{0,29} Mn _{0,78}) _{1,05} (Nb _{0,01} Ta _{0,02} W _{0,96}) _{0,97} O ₄
9	9/65	17,86	5,62	74,39	0,41	1,07	0,005	0,07	(Fe _{0,23} Mn _{0,73}) _{0,96} (Ti _{0,002} Nb _{0,11} Ta _{0,005} W _{0,92}) _{1,00} O ₄
10	229	17,32	5,68	75,13	0,40	0,92	0,005	0,07	(Fe _{0,24} Mn _{0,74}) _{0,95} (Ti _{0,002} Nb _{0,02} Ta _{0,005} W _{0,93}) _{1,008} O ₄
11	2036	16,49	7,18	75,12	0,07	1,15	0,004	He обн.	(Fe _{0,29} Mn _{0,70}) _{1,00} (Nb _{0,03} Ta _{0,001} W _{0,97}) _{1,004} O ₄
12	204	14,17	10,49	72,42	0,34	0,36	0,004	.	(Fe _{0,12} Mn _{0,81}) _{1,00} (Nb _{0,008} Ta _{0,005} W _{0,97}) _{0,98} O ₄
13	205	14,07	9,12	75,09	0,093	0,20	0,003	.	(Fe _{0,39} Mn _{0,61}) _{1,00} (Nb _{0,002} Ta _{0,001} W _{0,996}) _{1,002} O ₄
14	1006	13,78	11,68	72,17	0,85	1,00	0,004	0,05	(Fe _{0,17} Mn _{0,56}) _{1,03} (Ti _{0,001} Nb _{0,02} Ta _{0,01} W _{0,96}) _{0,96} O ₄
15	2057	13,27	11,15	75,71	0,02	0,33	0,005	He обн.	(Fe _{0,16} Mn _{0,50}) _{1,02} (Nb _{0,001} Ta _{0,009} W _{0,97}) _{0,99} O ₄
16	22/67	13,35	11,17	75,86	0,01	0,03	0,003	.	(Fe _{0,17} Mn _{0,50}) _{1,03} (Nb _{0,000} W _{0,99}) _{0,98} O ₄
17	142/67	12,88	11,55	75,00	0,13	0,52	0,003	.	(Fe _{0,18} Mn _{0,54}) _{1,02} (Nb _{0,01} Ta _{0,002} W _{0,97}) _{0,98} O ₄
18	2063	12,76	10,63	75,71	0,03	0,87	0,005	.	(Fe _{0,32} Mn _{0,56}) _{0,91} (Nb _{0,02} W _{1,01}) _{1,03} O ₄
19	94	12,21	12,89	74,88	0,004	0,02	0,004	.	(Fe _{0,51} Mn _{0,52}) _{1,03} W _{0,99} O ₄
20	73	11,35	13,32	75,28	0,006	0,05	0,004	.	(Fe _{0,56} Mn _{0,48}) _{1,01} (Nb _{0,001} W _{0,98}) _{0,98} O ₄
21	2041	11,26	9,22	78,13	0,04	1,35	0,005	.	(Fe _{0,30} Mn _{0,70}) _{0,87} (Nb _{0,02} W _{1,01}) _{1,01} O ₄
22	6	10,95	12,20	75,61	0,04	0,45	0,003	0,05	(Fe _{0,12} Mn _{0,17}) _{0,99} (Ti _{0,002} Nb _{0,01} W _{0,96}) _{0,97} O ₄
23	80	8,00	17,87	74,12	0,03	0,013	0,004	He обн.	(Fe _{0,76} Mn _{0,24}) _{1,1} (Nb _{0,001} W _{0,99}) _{0,98} O ₄
24	50	4,57	15,84	78,03	0,11	0,46	0,004	.	(Fe _{0,99} Mn _{0,01}) _{0,99} (Nb _{0,01} Ta _{0,001} W _{1,02}) _{1,01} O ₄
25	2006	4,52	18,90	76,62	He обн.	He обн.	0,003	.	(Fe _{0,8} Mn _{0,2}) _{0,99} W _{1,00} O ₄
26	635а	3,74	20,36	75,88	0,003	0,01	0,004	.	(Fe _{0,89} Mn _{0,10}) _{1,02} (Nb _{0,001} W _{0,99}) _{0,98} O ₄
27	2583	2,79	21,41	75,80	He обн.	He обн.	0,004	.	(Fe _{0,91} Mn _{0,09}) _{1,03} W _{1,00} O ₄

№ п/п	№ образца	Параметры элементарной ячейки, Å			Отражательная способность при $\lambda = 590$ нм, %			Пределы колебаний микротвердости	Среднее статистическое $H_{ср}$, кгс/мм ²	Стандартное отклонение $\pm \sigma$	Удельный вес ρ
		a_0	b_0	c_0	R_g	R_p	ΔR				
1	4а/68	—	—	—	—	—	—	329—367	346	50	Не опр.
2	2043	4,829	5,758	4,991	Не опр.	16,01	Не опр.	260—342	304	15	7,16
3	пр. 1	4,824	5,753	4,991	15,50	14,75	0,05	321—112	363	—	7,05
4	пр. 2	4,825	5,753	4,981	15,55	15,20	0,02	342—402	372	—	7,01
5	22 66	4,810	5,750	4,987	Не опр.	Не опр.	—	—	—	—	6,74
6	17 66	—	—	—	—	—	—	388—533	446	29	7,02
7	38 66	4,810	5,747	4,987	—	—	—	375—191	413	30	7,00
8	23 66	4,810	5,747	4,987	—	—	—	405—177	138	25	6,85
9	9 65	4,810	5,747	4,987	16,96	16,25	0,02	382—473	114	22	6,87
10	229	4,806	5,747	4,987	16,80	16,20	0,04	329—473	402	28	6,84
11	2036	4,797	5,744	4,987	17,65	14,50	0,18	269—626	398	45	6,97
12	201	4,787	5,736	4,979	17,55	17,18	0,02	346—562	461	36	7,20
13	205	4,782	5,730	4,971	16,80	16,00	0,05	277—573	457	39	7,15
14	1006	4,782	5,736	4,983	18,05	16,30	0,10	321—488	421	32	6,70
15	2057	4,782	5,730	4,974	18,30	16,00	0,13	232—512	349	55	7,18
16	22/67	4,782	5,736	4,982	Не опр.	—	—	402—496	447	24	—
17	142/67	4,782	5,730	4,974	—	—	—	387—496	431	36	—
18	2063	4,782	5,736	4,982	—	16,75	—	325—519	425	36	7,00
19	94	4,780	5,725	4,968	16,50	15,50	0,06	311—397	354	15	7,46
20	73	4,780	5,727	4,974	18,15	17,30	0,05	321—527	387	42	7,33
21	2041	7,780	5,733	4,979	18,15	16,50	0,09	—	—	—	6,85
22	6	4,782	5,733	4,974	—	17,11	—	307—430	371	23	7,28
23	80	4,765	5,719	5,071	—	17,42	—	320—492	425	24	7,39
24	50	4,771	5,727	4,970	18,10	17,10	0,05	329—496	406	37	7,49
25	2006	4,750	5,716	4,960	18,50	16,90	0,09	300—436	383	35	7,27
26	635а	4,748	5,714	4,958	—	18,27	—	300—436	359	32	7,30
27	2583	4,741	5,705	4,956	18,15	16,50	0,09	354—436	392	15	7,32

учитывая зависимость параметров a_0 и c_0 от угла моноклинности β ($a_0 \sin \beta$, $c_0 \sin \beta$). Наши исследования, а также специальные исследования Т. А. Соседко (1971) показали, что ферберит дает картину моноклинного минерала с углом $\beta=90^\circ$ (близко к ромбической). Для гюбнерита отмечено раздвоение рефлексов hol и hkl , что также характерно для моноклинного минерала с углом β , близким к 90° . Учитывая, что наибольшие изменения в значениях параметров отмечены для параметра a_0 , мы считаем, что содержание железа и марганца более целесообразно определять по величине a_0 .

Полученные данные хорошо согласуются с данными А. Sasaki (1959), и Л. В. Чернышева (Институт геохимии СО АН СССР), установившими четкую зависимость между параметрами кристаллической решетки и химическим составом синтетических вольфрамитов.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Оптические свойства. Вольфрамит из месторождений различных формаций был исследован под микроскопом в отраженном свете. Цвет минерала в отраженном свете серый. Внутренние рефлексы темно-коричнево-красные (коричневые для ферберита и красные для гюбнерита). Анизотропен. Характерна совершенная спайность по (010) и несовершенная спайность по (100) и (102) и простые двойники. В проходящем свете оптически положительный. $2V$ близок к 75° .

Вольфрамит прозрачен в инфракрасном свете, а гюбнерит прозрачен в видимой части спектра. По данным R. Bailly (1947), наблюдается тесная зависимость между химическим составом вольфрамитов и значениями показателей преломления, измеренными в инфракрасном свете: N_g изменяется от 2,414 для ферберита до 2,283 для гюбнерита. Соответственно N_p изменяется от 2,305 до 2,195 и N_m — от 2,255 до 2,150. Вращательные свойства для гюбнерита $A_r(\lambda=589 \text{ нм})=2,03 \pm 1$; для ферберита $A_r(\lambda=589 \text{ нм})=2,19 \pm 0,1$ (Кэмерон, 1966).

Как правило, данные отражательной способности минералов группы вольфрамита в литературе приводятся для одной длины волны (белого света — $\lambda=590 \text{ нм}$) (Винчелл, 1953; Кэмерон, 1966; Veugnies, 1966—1967 и др.). Нами для всех изученных образцов вольфрамита, представляющих изоморфный ряд от гюбнерита до ферберита, была измерена отражательная способность при следующих длинах волн: 435, 450, 486, 520, 546, 590, 620 и 656 нм. Для исследований были использованы брикеты полированных разноориентированных зерен вольфрамита, причем для измерения выбирались зерна с максимальной анизотропией. Этапом служило стекло СТФ-2.

Для ферберитов (табл. 18) отмечаются более высокие значения отражательной способности. Так, для образца, характери-

зующегося составом 12% $MnWO_4$, при $\lambda=590$ нм R_g' — 18,50% и R_p' — 16,70%, а для образца, состав которого 90% $MnWO_4$, при той же длине волны R_g' — 15,04%, а R_p' — 12,96%.

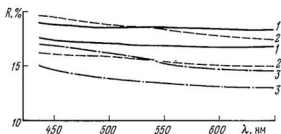


Рис. 29. Кривые дисперсии отражательной способности минералов ряда ферберит — hübнерит

Фербериты (рис. 29) характеризуются более пологими кривыми дисперсии, в то время как у hübнеритов кривые дисперсии более крутые. Н. И. Шумская (1971) предлагает использовать кривые дисперсии минералов группы вольфрамита в качестве дополнительного диагностического признака.

Однако отражательная способность вольфрамитов изменяется в зависимости от состава минералов (содержания $MnWO_4$). Если полученные нами при измерении отражательной способности значения R_g и R_p при длине волны $\lambda=590$ нм нанести на график зависимости их от химического состава (по оси ординат отложены значения R_g и R_p в %, а по оси абсцисс — значение $MnWO_4$ в молярных процентах), то, как видно из графика, R_g уменьшается от 18,5% для ферберита до 16% у hübнерита, а R_p соответственно изменяется от 18,3% для ферберита до 16% у hübнерита (рис. 30).

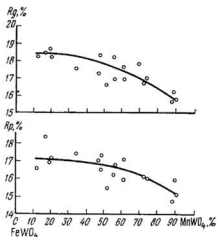


Рис. 30. Зависимость отражательной способности вольфрамитов от химического состава при $\lambda=590$ нм

Микротвердость вольфрамитов. Изучением микротвердости вольфрамитов в зависимости от состава занимался ряд исследователей (Ильинский, 1962; Сырицо, 1963; Young and Millman,

Дисперсия отражательной способности и двуотражения вольфрамитов' %

№ п/п	№ образца	MnWO ₄ , %	Ta ₂ O ₅ + Nb ₂ O ₅	Отражательная способность (R' _г и R' _р) и двуотражение (ΔR)	λ, мкм							
					435	450	486	530	546	590	620	656
1	Их-96	90	0,038	R' _г R' _р	—	16,70	—	—	—	15,04	—	14,70
					—	14,95	—	—	—	12,96	—	13,30
2	Их-240	79	He опр.	R' _г R' _р	—	16,70	—	—	—	16,60	—	15,10
					—	15,10	—	—	—	13,80	—	13,20
3	229	73	1,32	R' _г R' _р ΔR	18,00	17,90	17,60	17,40	17,15	16,80	16,65	16,40
					17,50	17,25	16,90	16,60	16,50	16,20	16,00	16,00
					0,08	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	0,02
4	2036	74	1,22	R' _г R' _р ΔR	19,00	18,40	17,90	17,80	17,75	17,65	17,60	17,60
					15,90	15,35	14,95	14,95	14,85	14,50	14,40	14,30
					0,16	0,17	0,16	0,16	0,16	0,18	0,18	0,19
5	1006	56	1,85	R' _г R' _р ΔR	17,90	17,65	17,80	18,00	18,10	18,05	18,00	17,90
					16,35	16,00	16,05	16,40	16,45	16,30	16,26	16,19
					0,09	0,09	0,10	0,13	0,09	0,10	0,10	0,10
7 Зак. 92	94	52	0,024	R' _г R' _р ΔR	17,55	16,99	16,55	16,58	16,60	16,50	16,30	16,20
					16,35	15,85	15,50	15,50	15,50	15,50	15,40	15,20
					0,07	0,07	0,03	0,07	0,07	0,06	0,06	0,03
7	73	48	0,011	R' _г R' _р ΔR	19,30	18,70	18,50	18,55	18,55	18,15	17,80	17,85
					18,30	17,70	17,40	17,50	17,40	17,30	16,80	16,70
					0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06
8	2041	48	1,39	R' _г R' _р ΔR	19,30	18,85	18,50	18,45	18,35	18,15	18,00	17,75
					17,85	17,30	16,80	16,70	16,70	16,50	16,10	16,05
					0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,11	0,10
9	50	20	0,57	R' _г R' _р ΔR	19,05	18,50	18,40	18,70	18,95	18,10	18,30	18,60
					17,60	17,35	17,20	17,20	17,20	17,10	16,80	17,00
					0,08	0,06	0,07	0,08	0,09	0,06	0,08	0,09
10	2006	19	He обн.	R' _г R' _р ΔR	18,50	17,9	18,15	18,75	18,75	18,50	18,55	18,55
					17,20	16,60	16,60	16,90	17,0	16,90	16,95	16,95
					0,07	0,07	0,09	0,10	0,09	0,09	0,09	0,09
11	2583	12	He обн.	R' _г R' _р ΔR	17,55	17,35	17,50	17,90	18,10	18,15	18,15	18,10
					16,22	16,10	16,20	16,45	16,50	16,50	16,42	16,40
					0,08	0,07	0,07	0,08	0,09	0,09	0,10	0,09
12	Br-1	12	1,12	R' _г R' _р	—	18,60	—	—	—	18,50	—	18,40
					—	17,00	—	—	—	16,70	—	16,70

1964; Beugnie, 1967; Максимюк, 1971), которые получили неоднозначные результаты. Л. Ф. Сырцо и Г. А. Ильинский установили прямую зависимость твердости вольфрамитов от содержания в них $MnWO_4$. Работы Янга и Миллмана, а также Беньи показали, что график зависимости твердости от состава в изоморфном ряду ферберит — гюбнерит имеет более сложный характер; ферберит имеет большую твердость, чем гюбнерит, однако наибольшая твердость характерна для средних членов изоморфного ряда.

Нами на химически проанализированном материале была получена твердость вольфрамитов всех членов изоморфного ряда из месторождений различных генетических типов. Измерения производились по методу микровдавливания на приборе ПМТ-3 на полированных брикетах из дробленых фракций вольфрамита при нагрузке 50 г (реже 70 г). Проводилось от 17 до 45 замеров на различных сечениях одного и того же образца (Лебедева, 1963). Такой способ позволяет охарактеризовать все колебания значений микротвердости минерала в зависимости от кристаллографического сечения.

В результате проведенных измерений установлено, что вольфрамит обладает относительно средней анизотропией твердости II рода (разная твердость на разных гранях) с коэффициентом анизотропии $K_{II} = 1,15$.

Для получения среднего значения микротвердости для каждого образца был использован один из методов математической статистики — построение графика спрямленных кривых. Из этого графика вычисляется среднее значение микротвердости (H_{cp}) и стандартное отклонение ($\pm \delta$). Характеристика микротвердости исследованных вольфрамитов приведена в табл. 17, из которой следует, что твердость вольфрамитов из месторождений разных формаций колеблется от 232 до 626 кгс/мм², а средние значения изменяются от 304 до 465 кгс/мм². На основании полученных данных нами построен график зависимости твердости вольфрамитов от их состава (содержания $MnWO_4$) (рис. 31). Из рассмотрения общего графика видно, что по мере увеличения содержания $MnWO_4$ от 16 до 34% твердость увеличивается от 359 до 425 кгс/мм², затем происходит падение твердости от 425 до 354 кгс/мм², в то время как содержание $MnWO_4$ увеличивается от 34 до 52%. При содержании $MnWO_4$ от 52 до 61% твердость резко возрастает от 354 до 464 кгс/мм², а затем снова наблюдается падение твердости от 465 до 304 кгс/мм² при увеличении содержания $MnWO_4$ от 61 до 90%.

Как отмечалось выше, при составлении общего графика нами были использованы данные измерения микротвердости минералов всего изоморфного ряда ферберит — гюбнерит из большого числа месторождений различных генетических формаций. Естественно, что в конкретных месторождениях мы не встречаем столь широкой гаммы минералов этого изоморфного ряда и кри-

вые микротвердости вольфрамита, построенные для отдельных месторождений, представляют собой лишь участки общей кривой и имеют прямолинейный характер, что отчетливо видно на рис. 31 б, в.

Таким образом, полученные результаты соответствуют данным Янга, Миллмана (1964) и Беньи (1967), хотя очевидно, что

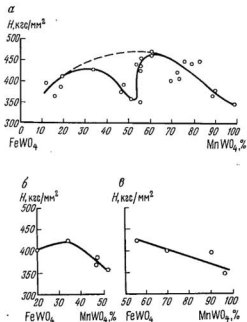


Рис. 31. Зависимость твердости вольфрамитов от химического состава:

а — общий график; б, в — для вольфрамитов из отдельных месторождений грейзеновой формации

для отдельных месторождений графики зависимости микротвердости вольфрамитов от состава могут иметь прямолинейный характер.

На графике (см. рис. 31) пунктиром показано, как должна бы изменяться микротвердость в случае непрерывной изоморфной смесимости двух компонентов FeWO_4 и MnWO_4 . Можно предположить, что в области 50—20 мол. % MnWO_4 в этом месте на графике наблюдается резкое понижение микротвердости по отношению к ожидаемым значениям. Этот факт может служить указанием на возможный распад изоморфной смеси MnWO_4 — FeWO_4 в этой области составов. Структуры распада твердых растворов в других изоморфных рядах, в частности в изоморфном ряду колумбит—танталита, наблюдались

С. И. Лебедевой (1968, 1972). Проведенные нами совместно с В. С. Урусовым и Н. Р. Хисиной электронно-микроскопические исследования (Максимюк и др., 1972) на образцах вольфрамита, представляющих изоморфный ряд от 12 до 90% $MnWO_4$, показали, что в образцах около 30 мол. % $MnWO_4$ наблюдаются своеобразные картины рельефов сколов, морфологически выра-



Рис. 32. Электронномикроскопический снимок с излома образца вольфрамита состава 31% $MnWO_4$. Угольная реплика. Ув. 15 000 \times

женные системой перемычек разного типа (с преимущественной ориентацией в одном направлении, решетчатые и образующие мозаичный узор) (рис. 32). Ширина перемычек является почти постоянной и составляет около 600 Å. Подобный характер микрорельефа является определяющим для вольфрамитов данного состава, в то время как в области средних и крайних составов он полностью отсутствует. Такую структуру можно объяснить чередованием определенным образом ориентированных ламелей, отличающихся по содержанию Fe и Mn и являющихся продуктами распада изоморфной смеси, проходящего по особому — спинодальному механизму (Хисина, Урусов, 1972).

Удельный вес вольфрамитов является величиной, зависящей от их химического состава.

В. Ф. Барабановым (1960) установлена зависимость удельного веса вольфрамитов от содержания в них железа и марганца

для образцов, практически свободных от примесей других элементов. В более поздних работах В. Ф. Барабанов приходит к выводу о том, что присутствие в вольфрамитовых примесей ниобия, тантала и скандия снижает удельный вес вольфрамитов, причем им установлена обратная величина удельного веса от содержания ниобия. При небольших содержаниях скандия (тысячные доли %) и тантала (до 0,5%), практически не влияющих на величину удельного веса, содержание в вольфрамитовых одного весового процента пентоксида ниобия понижает удельный

вес вольфрамитов приблизительно на $0,1 \text{ г/см}^3$ (Барабанов, 1966). Результаты проведенных нами определений удельных весов вольфрамитов различного химического состава изображены на графике (рис. 33), на котором видно нечетко выраженное уменьшение удельного веса минерала по мере увеличения в нем содержания MnWO_4 . На этот же график нанесены

теоретические удельные веса для синтетических гюбнерита и ферберита и для вольфрамитов, в составе которых практически не содержится примесей тантала и ниобия, рассчитанные по формуле

$$\rho = \frac{1,66 \cdot M \cdot z}{a_0 \cdot b_0 \cdot c_0},$$

где M — молекулярный вес; z — число молекул в ячейке; a_0 , b_0 , c_0 — параметры элементарной ячейки. Если соединить точки теоретического состава (на графике отмечены крестиками), то получится прямая линия с незначительным наклоном к оси абсцисс.

Кроме того, из построенного графика видно, что в его правой части нанесены точки, соответствующие образцам, содержащим Nb_2O_5 в количестве 0,6% (табл. 17). В левой части графика образцы, как правило, не содержат пентоксида ниобия или содержат ее в количестве до 0,5%. Таким образом, некоторое снижение удельного веса, очевидно, надо связывать не только с увеличением содержания MnWO_4 , но и с присутствием существенной примеси ниобия. Точки 11 (обр. 1006) и 16 (обр. 9/65) на графике соответствуют образцам вольфрамитов с высокими содержаниями пентоксида ниобия и тантала (в обр. 1006 $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Nb}_2\text{O}_5 = 1,85\%$, а в обр. 9/65 — 1,48% (табл. 17).

Таким образом, четкой зависимости удельного веса вольфрамитов от их химического состава не наблюдается, хотя некото-

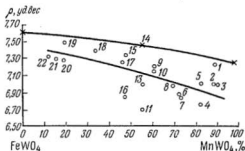


Рис. 33. Зависимость удельного веса вольфрамитов от химического состава

Сравнительная характеристика ИХ-спектров поглощения вольфрамитов в диапазоне 1600—400 см⁻¹

№ п/п	№ образца	Формация, тип	Район месторождения	Химический состав, %					Максимум поглощения (поглощение инка, см ⁻¹)	Характеристика спектра	
				MnO	FeO	WO ₃	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅			Sc
1	2043	Грейзеновая, кварцевый	Западный Кавказ	21,39	2,60	76,07	Не обн.	Не обн.	0,005	840 625	Две полосы поглощения; полоса с максимумом 840 см ⁻¹ узкая, интенсивная; полоса с максимумом 625 см ⁻¹ широкая той же интенсивности. Слабые полосы 1050 см ⁻¹ , 525 см ⁻¹ , 460 см ⁻¹
2	22/66	Грейзеновая, грейзеновый и берилло-кварцевый	То же	19,66	5,09	72,82	0,39	0,66	0,004	830 625	Две полосы поглощения: полоса с максимумом 830 см ⁻¹ узкая, интенсивная; полоса с максимумом 625 см ⁻¹ широкая и более интенсивная. Слабые полосы 1100 см ⁻¹ (обр. 32 65) и 455 см ⁻¹ . Средняя полоса 510—515 см ⁻¹
3	9,65	То же	.	17,86	5,62	74,39	0,41	1,07	0,005		
4	229	.	.	17,32	5,68	75,13	0,40	0,92	0,005		
5	2036	Грейзеновая, кварцевый	Казахстан	16,49	7,18	75,12	0,07	1,15	0,004		
6	204	То же	То же	14,17	10,49	72,42	0,34	0,36	0,004	825	Две полосы поглощения: 825 см ⁻¹ узкая, 630 см ⁻¹ широкая большей интенсивности. Плечо 960 см ⁻¹ . Слабые полосы 520 см ⁻¹ , 470 см ⁻¹
7	205	То же	.	14,07	9,12	75,09	0,093	0,20	0,003		
8	1006	Грейзеновая, полевошпат-кварцевый	Забайкалье	13,78	11,68	72,17	0,85	1,00	0,004	825	Две полосы поглощения: 825 см ⁻¹ узкая, 625 см ⁻¹ широкая большей интенсивности. Плечо 960 см ⁻¹ . Слабые полосы 520 см ⁻¹ и 460 см ⁻¹
9	2057	Грейзеновая, кварцевый	Казахстан	13,27	11,15	75,71	0,02	0,33	0,005	830 625	Две полосы поглощения: полоса 830 см ⁻¹ очень узкая; полоса 625 см ⁻¹ широкая большей интенсивности. Слабые полосы поглощения: 1050, 525 и 465 см ⁻¹
10	2063		.	12,76	10,63	75,71	0,03	0,87	0,005		
11	2041		.	11,26	9,22	78,13	0,04	1,35	0,005		
12	94	То же	Чукотка	12,21	12,89	74,88	0,004	0,02	0,004	830	Две полосы поглощения: 830 см ⁻¹ очень узкая; 625 см ⁻¹ широкая большей интенсивности. Слабые полосы 970 и 465 см ⁻¹ . Средняя полоса 525 см ⁻¹
13	73	.	.	11,35	13,32	75,28	0,006	0,05	0,004		
14	50	.	.	4,57	15,84	78,03	0,11	0,46	0,004		

№ п/п	№ образца	Формация, тип	Район месторождения	Химический состав, в %						Максимум поглощения (положение пика, см ⁻¹)	Характеристика спектра
				MnO	FeO	WO ₃	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Sc		
15	6	Грейзеновый, кварцевый	Чукотка	10,95	12,20	75,61	0,01	0,45	0,003	830	Две полосы поглощения: полоса 830 см ⁻¹ узкая, 625 см ⁻¹ широкая большей интенсивности. Слабые полосы: 1100 и 970 см ⁻¹ . Средняя полоса 520 см ⁻¹
16	80	То же	.	8,0	17,86	74,12	0,03	0,013	0,004		
17	2006	Силикатно-касситеритовая	Восточное Забайкалье	4,52	18,90	76,62	Не обн.	Не обн.	0,003	835 630	Две полосы поглощения: полоса 835 см ⁻¹ очень узкая; 630 см ⁻¹ широкая полоса большей интенсивности. Средняя полоса 525 см ⁻¹
18 19	635a 2583	То же	Якутия	3,74 2,79	20,36 21,41	75,88 75,80	0,003 Не обн.	0,01 Не обн.	0,004 0,004	830 630	Две полосы поглощения: полоса 830 см ⁻¹ узкая; 630 см ⁻¹ широкая более интенсивная. Слабая полоса 465 см ⁻¹ . Средняя полоса 52 см ⁻¹

рая тенденция уменьшения удельного веса по мере увеличения в них содержания $MnWO_4$, а также тантала и ниобия имеется. Отсутствие такой зависимости объясняется, по-видимому, одновременным влиянием на удельный вес ряда переменных величин, в частности $FeWO_4$, $MnWO_4$, Ta_2O_5 , Nb_2O_5 и, вероятно, трехвалентного железа, увеличение содержания которого в вольфрамитах также приводит к снижению их удельного веса (Смелянская, Добровольская, 1971).

Исследование инфракрасных спектров поглощения. Изучение ИК-спектров поглощения вольфрамитов проводилось на образцах изоморфного ряда ферберит — гюбнерит, отобранных из месторождений грейзеновой и силикатно-касситеритовой формаций (табл. 19).

Инфракрасные спектры поглощения вольфрамитов отличаются значительной стабильностью кривых поглощения, поэтому приводится общее описание спектра в диапазоне $400—1600\text{ см}^{-1}$.

Все вольфрамиты (рис. 34) характеризуются двумя сильными, интенсивными полосами поглощения — узкой с максимумом 830 см^{-1} и более широкой с максимумом 620 см^{-1} . Эти полосы сохраняются во всех спектрах, причем относительные интенсивности их перераспределяются так, что полоса 620 см^{-1} усиливается в Fe-содержащих разностях.

В виде тонкой структуры на низкочастотном плече полосы 620 см^{-1} постоянно присутствуют четкие полосы небольшой интенсивности — 520 и 460 см^{-1} . Степень разрешения этих полос изменяется, причем можно заметить тенденцию к повышению общего фона поглощения в более железистых разностях, а также некоторое усиление в них интенсивности полосы 520 см^{-1} .

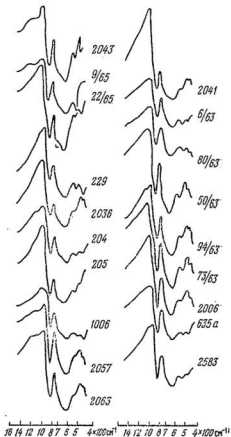


Рис. 34. ИК-спектры поглощения вольфрамитов

В более высокочастотной области в ряде образцов присутствуют слабые полосы поглощения 1040, 1100, 1170, 1200, 1300 см^{-1} , обусловленные, видимо, незначительными примесями.

Таким образом, в результате изучения ИК-спектров поглощения вольфрамитов установлено, что общая конфигурация кривых инфракрасных спектров поглощения вольфрамитов практически одинакова для всех образцов, несмотря на то, что состав вольфрамитов изменяется от гюбнерита до ферберита.

Наши данные подтверждаются исследованиями Н. П. Юшкина (Юшкин, Бушуева, 1971), который при исследовании образцов изоморфного ряда ферберит — гюбнерит обнаружил несущественное изменение положений соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах различных членов этого ряда, объясняя это близостью атомных масс железа и марганца. Можно отметить только общее нарастание поглощения к фербериту при переходе в низкочастотную область. Не исключено, что сложное строение кривой ИК-спектров в области 400—800 см^{-1} , обладающих многими малоинтенсивными полосами поглощения, объясняется сложным составом минерала, обуславливающим неравнопрочность связей $M-O$ в трех сортах октаэдров (Болдырев, Поваренных, 1968). По данным И. И. Плюсниковой (1969), сложное строение кривых ИК-спектров поглощения вольфрамитов связано с тем, что ионы в структуре вольфрамита значительно деформированы. Е. И. Никитиной и др. (1968) в результате изучения ИК-спектров поглощения вольфрамитов получены данные о том, что присутствие ниобия в количестве более 0,5% сглаживает интенсивность полос поглощения 425 и 460 см^{-1} . По нашим данным, присутствие пятиокисей ниобия и тантала в вольфрамитах в количестве до 2% не влияет на интенсивность спектра поглощения в области 460 см^{-1} .

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы вольфрамитов из разных месторождений были изучены под электронным микроскопом «Tesla BS-242». Вольфрамиты, обладающие совершенной спайностью, исследовались методом одноступенчатых угольных реплик с изломов, перпендикулярных спайности, и с естественных гладких сколов, параллельных плоскостям спайности минерала.

На электронно-микроскопических снимках, полученных с плоскостей, параллельных спайности вольфрамитов, наблюдались очень тонкие скульптурные линии с тонкими ступенеобразными очертаниями, отражающими либо характер нарастания минеральных слоев (ступень роста кристаллов), либо дислокационные явления, возникающие в кристалле в процессе его образования. Иногда они характеризуются грубым черепицеобраз-



Рис. 35. Микроскульптуры роста на плоскости спайности вольфрама (обр. 1001); электронномикроскопический снимок, угольная реплика, ув. 7500 \times



Рис. 36. Электронномикроскопический снимок линейных дислокаций, связанных со сколом на плоскости спайности вольфрама (обр. 1001): — ручьевого или струйчатый узор; угольные реплики, ув. 7500 \times

ным строением (рис. 35). Кроме того, на гладкой поверхности плоскостей спайности часто наблюдается тонкоструйчатое строение самой поверхности (рис. 36).

На электронно-микроскопических снимках (рис. 37) отражены структурно-морфологические особенности характера изло-



Рис. 37. Структурно-морфологические особенности излома, перпендикулярного к плоскости спайности вольфрамитов (обр. 1001 и 50); электронно-микроскопические снимки, угольные реплики, ув. 7500 \times

мов, перпендикулярных к плоскости спайности вольфрамитов. Здесь мы имеем как бы торцовую структуру кристаллического агрегата с однозначной ориентировкой индивидов (рис. 38), каждый из которых несет следы поперечных ступенек, обуславливающих хорошую спайность минерала вдоль их плоскостей. Эти изломы вольфрамитов настолько характерны, что в какой-то мере могут служить добавочным критерием при диагностике минерала.

Магнитная восприимчивость характеризует интенсивность намагничивания данного вещества в магнитном поле определенной напряженности. В настоящее время получение таких данных представляет большой интерес для минералогии и технологии.

Касситериты и вольфрамиты относятся к парамагнетикам. Важнейшими элементами-магнитофорами в них являются Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} . Для измерения магнитной восприимчивости этих минералов применялся классический метод Фарадея. Чувствительность метода — 10^{-7} CGSM. Напряженность поля изменялась от 5000 до 15 000 эрстед.



Рис. 38. Структурно-морфологические особенности излома, близкого к перпендикулярному по отношению к плоскости спайности (обр. 50), наблюдается столбчатая отдельность. Электронномикроскопический снимок, угольная реплика, ув. 7500 \times

Магнитная восприимчивость вольфрамитов, измеренная во всем изоморфном ряду (табл. 20), является величиной относительно постоянной и не зависит от соотношения ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} (Семенов, Андрес, Лебедева, Максимюк, Посошкова, 1973). Величина магнитной восприимчивости вольфрамитов колеблется от 43,5 до $48,0 \cdot 10^{-6}$.

Такое постоянство значений магнитной восприимчивости обусловлено, вероятно, близостью эффективных магнитных моментов железа и марганца.

Магнитная восприимчивость вольфрамитов

№ п/п	№ образца	MnWO ₄ , %	χ	№ п/п	№ образца	MnWO ₄ , %	χ
1	Пр-2	90	45,4	17	Чх-19	57	46,6
2	Бн-50	90	45,4	18	Чх-7	57	44,5
3	Пр-1	89	45,8	19	1006	56	43,6
4	Бн-9	89	47,0	20	94	52	47,9
5	Их-214	88	47,4	21	73	48	47,2
6	22 66	83	45,1	22	6	47	45,6
7	17 66	83	45,3	23	Чх-17	44	45,0
8	38 66	80	46,8	24	Мд-39	38	48,0
9	Их-226	77	46,6	25	80	34	46,0
10	23 66	76	46,4	26	Цд-13	33	46,3
11	229	74	46,2	27	50	20	48,0
12	91 65	73	45,6	28	2006	19	45,8
13	Их-270	73	46,4	29	635а	16	45,6
14	ТМ-22	72	46,2	30	2583	12	45,5
15	Их-51а	71	43,5	31	Бг-47	12	44,8
16	ТМ-2	58	45,0				

ГЛАВА IX

ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ТАНТАЛА И НИОБИЯ В ВОЛЬФРАМИТАХ

Изучением формы нахождения элементов-примесей в вольфрамитовых (тантал, ниобий, скандий) занимались многие исследователи (Leutwein 1951; Борисенко, Лизунов, 1959, 1960; Кузьменко, 1959, 1964; Ганеев, Сечина, 1960; Барабанов, 1965—1966; Зуев, Зубков и др., 1965—1966; Дистлер, 1967; Четырбоцкая, 1966, 1967 и др.). Для изучения форм нахождения тантала и ниобия в вольфрамитовых химически проанализированный материал исследовался нами в оптическом микроскопе (отраженный свет) с увеличениями 900 \times и в электронном микроскопе с увеличениями от 6000 \times до 20 000 \times , а также с помощью электронно-рентгеновского микроанализатора изучался состав вольфрамитов в точке шлифа размером 1—2 мк и проводились опыты по фазовому анализу вольфрамитов.

Исследования в оптическом микроскопе с большими увеличениями показали, что в вольфрамитовых из месторождений грейзеновой формации (грейзеновые, полевошпат-кварцевые и топаз-берилло-кварцевые месторождения, связанные с редкометалльными гранитами), содержащих по химическим анализам примеси тантала и ниобия в количестве около 1% или более, наблюдаются редкие включения собственных минералов тантала и ниобия, особенно хорошо различимые после травления шлифов, а также при сильном диафрагмировании света. Эти микровключе-

чения часто располагаются по спайности и границам вольфрамитовых зерен и характеризуются пластинчатой округлой и неправильной формами: цвет их оливковый, отражательная способность выше вольфрамита. Размеры их составляют тысячные, реже сотые доли мм.

Точно диагностировать эти микровключения пока не удалось. Однако по ряду оптических свойств, исследованиям нераство-

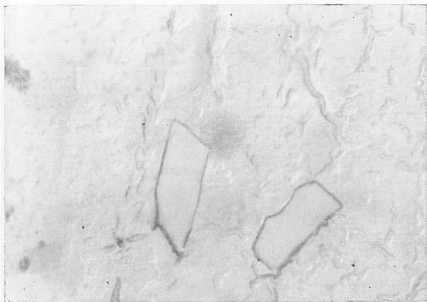


Рис. 39. Крупные выделения минерала неправильной формы. Электронномикроскопический снимок с излома образца вольфрамита, содержащего 0,5% $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$. Ув. 7500 \times

римого осадка вольфрамитов и качественным определениям, выполненным на микрозонде, вероятно, это колумбит и иксиолит.

Для обнаружения более мелких микровключений несколько образцов вольфрамита, содержащих различные количества тантала и ниобия, были исследованы на электронном микроскопе «Tesla BS-242». В вольфрамите, не содержащем по данным химического анализа тантала и ниобия, при исследовании поверхности изломов не было обнаружено каких-либо микровключений. В других образцах с содержанием суммы пентоксидов тантала и ниобия более 0,5% установлены субмикровключения посторонних минералов различной формы.

Один тип микровключений характеризуется неправильной формой и довольно крупными размерами \sim до 1—2 мк (рис. 39).

Другой тип — более мелкие микровключения размером $\sim 0,1$ — $0,6$ мк, имеющие либо округлую (рис. 40, *а, б*), либо определенную кристаллографическую форму с резким положительным рельефом. Эти микровключения приурочены либо к двойниковым швам (рис. 41), либо к зонам роста кристаллов вольфрамита (рис. 42).



Рис. 40. Рассеянные мельчайшие округлые выделения минерала в вольфрамите. Электронномикроскопический снимок с излома образца вольфрамита, содержащего 0,489% $Ta_2O_5 + Nb_2O_5$.

а — ув. 7500 \times ; *б* — ув. 21 000 \times

Хотя диагностика этих микровключений в настоящее время не представляется возможной из-за отсутствия в электронной микроскопии соответствующих методов, важно отметить, что при содержаниях в вольфрамите суммы пятиокисей тантала и ниобия более 0,5% в этом минерале появляются включения самостоятельных тантало-ниобиевых минералов.

Для установления возможности изоморфного вхождения тантала и ниобия в кристаллическую решетку вольфрамита нами были проведены исследования с помощью микроанализатора. Были исследованы два образца вольфрамита: обр. 2006, не содержащий по данным химического анализа тантала и ниобия, и обр. 229, содержащий 0,4% Ta_2O_5 и 0,92% Nb_2O_5 . Методом

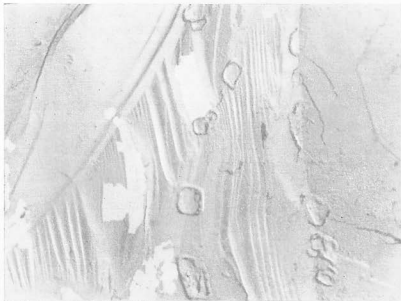
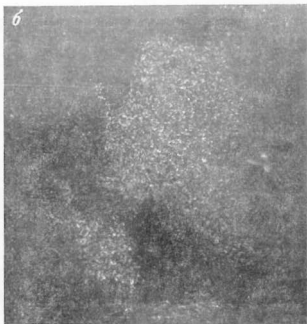


Рис. 41. Выделения минерала, приуроченные к двойниковым швам вольфрамита. Электронномикроскопический снимок с излома образца, содержащего Ta_2O_5 —0,40%, Nb_2O_5 —0,92%. Ув. 4400 \times



Рис. 42. Выделения минерала, приуроченные к зонам роста вольфрамита. Электронномикроскопический снимок образца вольфрамита. Ув. 4400 \times



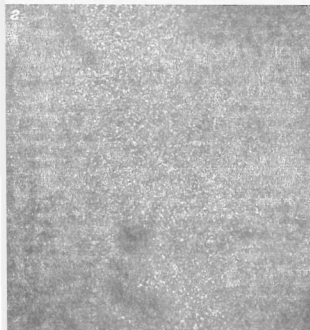
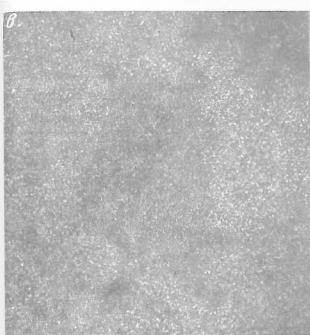


Рис. 43. Изображение участка полированного шлифа вольфрамита (обр. 2006) при сканировании:

a — в обратно рассеянных электронах; *б* — в характеристическом излучении Fe; *в* — в характеристическом излучении Mn; *г* — в характеристическом излучении W.
Ув. 300 \times

Сравнительная характеристика состава вольфрамитов по данным химического анализа и полученным на микроанализаторе в различных участках матрицы (обр. 229)

Компоненты, % вес.	Данные химического анализа	Данные микрозондирования матрицы			
		Микроучасток .I*		Микроучасток .II*	
		в металлах	пересчитано в окислы	в металлах	пересчитано в окислы
MnO	17,32	14,4	18,6	10,3	13,3
FeO	5,68	2,4	3,1	7,0	9,0
WO ₃	75,13	54,4	68,5	54,4	68,5
Ta ₂ O ₅	0,40	0,3	0,37	0,3	0,37
Nb ₂ O ₅	0,92	0,25	0,37	0,27	0,38
ZrO ₂	He опр.	0,3	0,40	0,3	0,40
Сумма	99,4	91,24		91,95	
Аналитик	Т. П. Мачихина	Л. С. Дубакина			

сканирования поверхности этих образцов вольфрамитов было установлено, что их матрица не однородна, а состоит из более железистых и более марганцовистых микроучастков; распределение вольфрама более равномерное (рис. 43а, б, в, г). Автоматическая запись кривых концентраций, проведенная одновременно на Fe и Mn при пересечении зондом зерен вольфрамитов в выбранном направлении, показала синхронно-противоположный характер распределения содержащих этих элементов в различных микроучастках матрицы (рис. 44).

Для установления состава матриц вольфрамитов были сняты спектрограммы в точках шлифов. На спектрограмме обр. 229 кроме основных элементов W, Fe и Mn установлены также слабые пики тантала, отсутствующие на спектрограмме обр. 2006 (рис. 45, 46). В обр. 229 был произведен также количественный анализ состава вольфрамитов в двух различных по содержанию железа и марганца микроучастках матрицы, тщательное исследование которых под микроскопом показало отсутствие здесь каких-либо включений. Было определено количественное содержание как главных компонентов, так и элементов-примесей Ta, Nb и Zr (табл. 21). Эталонами служили чистые металлы указанных элементов. Расчет поправок проводился на поглощение и на атомный номер по методу гипотетического состава. Результаты анализа двух микроучастков матрицы представлены в табл. 21: содержание пятиокисей тантала и ниобия в обеих исследованных точках шлифа практически одинаковое, но более низкое, чем общее содержание этих элементов в данном образце. Это

дает основание предположить, что в этих точках действительно нет микровключений собственных тантало-ниобиевых минералов, а установленные количества тантала и ниобия изоморфно входят в решетку вольфрамита. В данном случае это составляет примерно половину общего содержания тантала и ниобия в образце. Остальная часть этих элементов, вероятно, образует микровключения собственных минералов.

В. В. Дистлером (1967) на основании изучения ряда образцов вольфрамитов на микрозонде установлено, что верхний предел количества тантала, изоморфно входящего в вольфрамит, не превышает 0,4%, а ниобия — 0,3%. В. Н. Зуев и др. (1966) полагают, однако, что верхний предел изоморфной примеси Ta_2O_5 не превышает 0,19%.

При исследовании формы нахождения тантала и ниобия В. Н. Зуевым и др. (1967) были проведены опыты по фазовому растворению вольфрамитов. Анализировались вольфрамиты с различными содержаниями Ta_2O_5 и установлено, что вольфрамиты, содержащие 0,23—0,25% Ta_2O_5 , полностью растворяются; нерастворимый осадок отсутствует. В вольфрамитах, содержащих Ta_2O_5 0,5—0,6%, в фильтрат переходит 0,26—0,28% Ta_2O_5 , а оставшаяся часть сконцентрирована в собственных минералах тантала и ниобия, определенных В. Н. Зуевым как колумбит и микролит.

Образец вольфрамита с содержанием Ta_2O_5 0,854% и Nb_2O_5 1,00% нами также был подвергнут фазовому растворению. Рас-

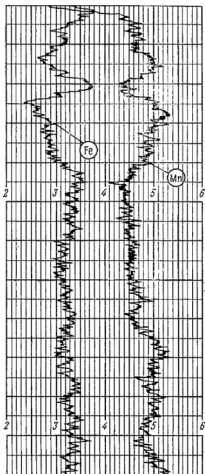


Рис. 44. Кривые распределения Fe и Mn при пересечении зондом различных микроучастков матрицы вольфрамита (обр. 229)

творение производилось в концентрированной соляной кислоте при нагревании. При появлении в стакане желтого осадка раствор сливался, а в остаток приливалась новая порция концентрированной соляной кислоты и так повторялось пятькратно. Фильтраты, остающиеся после каждой операции, были проанализированы на Ta_2O_5 и Nb_2O_5 (табл. 22). Общее содержание тантала в фильтрате составляет 0,23%, а ниобия — 0,88%, остальная часть этих элементов сконцентрирована в нерастворимом

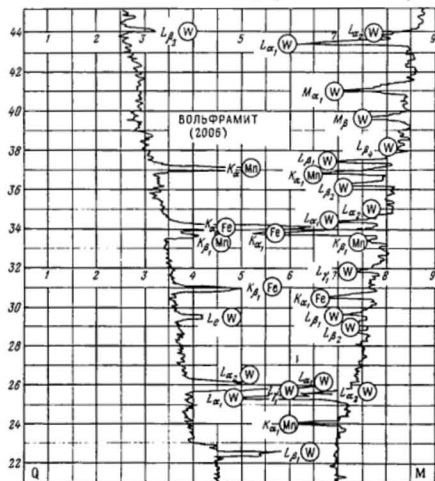


Рис. 45. Спектрограмма, полученная на микроанализаторе, отражающая качественный состав в точке вольфрамита Ta_2O_5 —0,4%, Nb_2O_5 —0,92%

Результаты раство

№ образца	Содержание Ta_2O_5 в образце, %	Содержание Nb_2O_5 в образце, %	Фильм			
			I		II	
			Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5
1006	0,854	1,000	0,05	0,28	0,113	0,053

остатке, рентгеноструктурный анализ которого показал, что наряду с вольфрамитом присутствуют слабые линии иксполита, либо колумбит-танталита.

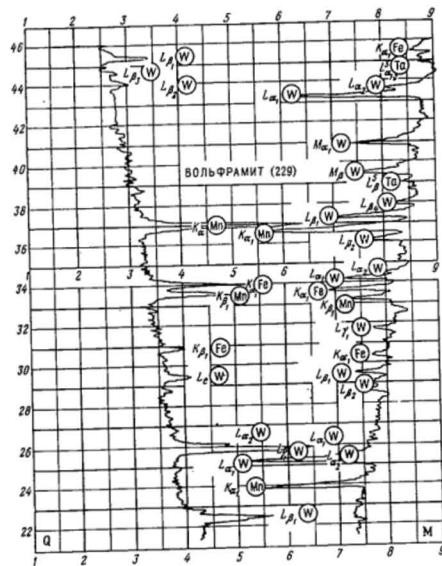


Рис. 46. Спектрограмма, полученная на микроанализаторе, отражающая качественный состав в точке вольфрамита, не содержащего Ta и Nb

Таблица 22

рения вольфрамита

тит HCl		IV		V		Общее содержание в фильтрате, %	
III		Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Ta_2O_5	Nb_2O_5
0,025	0,04	0,040	0,03	Следы	Следы	0,23	0,88

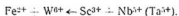
Таким образом, присутствие микровключений тантало-ниобиевых минералов устанавливается различными методами, и проведенные нами исследования дополняют и подтверждают данные В. В. Дистлера (1967), В. Н. Зуева и др. (1967) о двух формах вхождения тантала и ниобия в вольфрамиты. Однако минеральная форма Ta и Nb, представленная в виде микро- и субмикроскопических включений, требует дальнейших уточнений.

Хотя содержания Ta_2O_5 и Nb_2O_5 в вольфрамитах по данным химических анализов довольно велики (Ta_2O_5 до 0,85% и Nb_2O_5 нередко превышают 1,00%), количественный предел их вхождения в виде изоморфной примеси должен считаться значительно ниже и, вероятно, не превышает в сумме 0,5—0,7%.

По экспериментальным данным Гольдшмидта (Goldschmidt, 1960), в пентокиси ниобия может быть растворено до 50% WO_3 с «малым искажением структуры», но в то же время Гольдшмидт обращает внимание на то, что изоморфная емкость вольфрама по отношению к ниобию крайне ограничена.

Изоморфизм ниобия (тантала) и вольфрама возможен вследствие близости их ионных радиусов (Nb^{5+} —0,69, W^{6+} —0,62). Кроме того, оба элемента образуют октаэдрическую координацию в окисных соединениях.

Считают, что изоморфизм тантала и ниобия с вольфрамом происходит по схеме:



Однако вероятнее, что вместо Sc^{3+} участвует Fe^{3+} , которое, как правило, присутствует в вольфрамитах. Это же подтверждается при расчете реакции по потенциалам ионизации. В случае, когда вместе с Nb^{5+} в реакции участвует Sc^{3+} , потенциал ионизации Fe^{2+} 16,24 эв., W^{6+} —61 эв., Sc^{3+} —24,6 эв., Nb^{5+} —49,3 эв. Энергетическая эффективность отрицательная (—3,34). Когда же вместо Sc^{3+} в реакции участвует Fe^{3+} (потенциал ионизации —33 эв.), энергетическая эффективность положительная (+5,06). Из этого следует, что при изоморфизме тантала (ниобия) с вольфрамом компенсирующую роль, вероятнее всего, играет не Sc^{3+} , а Fe^{3+} , и, таким образом, правомочна схема



К таким же выводам пришли Л. Ф. Борисенко (1958), И. Г. Ганеев, Н. П. Сечина (1960) с помощью эксперимента и применения методов математической статистики (метод корреляции), которые также доказали отсутствие связи между ниобием и скандием в вольфрамитах.

При детальном изучении вольфрамитов из месторождений разных формаций не удалось выделить их типоморфные особенности для каждой формации. Установлено, что кристаллохимические (параметры элементарной ячейки) и физические свойства вольфрамитов (отражательная способность, удельный вес,

микротвердость) зависят от химического состава минералов (главным образом содержания железа и марганца), который значительно изменяется не только в пределах формаций, но и в пределах месторождений и даже отдельных монокристаллов.

Гипоморфными элементами для вольфрамитов являются тантал, ниобий, скандий, роль остальных элементов-примесей — индия, бериллия и др. — изучена крайне слабо. Тантал и ниобий наиболее высокие концентрации образуют в вольфрамитах грейзеновой формации, в месторождениях (грейзенового, полевошпат-кварцевого, берилло-кварцевого типов), генетически связанных с редкометальными гранитами. Вольфрамиты из кварцевых жил, генетически связанных с оловоносными гранитами, характеризуются значительно более низкими содержаниями тантала и ниобия. В вольфрамитах из силикатно-касситеритовой формации тантал и ниобий химическими анализами обычно не обнаруживаются.

Отношение $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$, содержащихся в вольфрамитах почти всех типов месторождений, изменяется незначительно и колеблется в пределах 1 : 1,5—1 : 3. Исключениями, по нашим данным, являются оловоносные граниты и кварцевый тип месторождений грейзеновой формации, в вольфрамитах из которых ниобий резко преобладает над танталом при соотношении $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ до 1 : 10—1 : 20.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного изучения физических свойств касситеритов и вольфрамитов из месторождений различных формаций и исследования формы нахождения в них тантала и ниобия можно сделать следующие выводы:

1. Детальное изучение физических свойств касситеритов и вольфрамитов путем количественного измерения дисперсии отражательной способности, микротвердости, удельного веса, инфракрасных спектров поглощения, параметров элементарной ячейки позволило установить взаимосвязь физических свойств с особенностями химического состава. Так, для касситеритов было выявлено, что:

наибольшие значения отражательной способности 13,6 и 13,9% характерны для касситеритов из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций;

микротвердость касситеритов изменяется от 700 до 1600 кгс/мм² и является типоморфным признаком — более низкие значения характерны для высокотемпературных месторождений и более высокие значения — для касситеритов из более низкотемпературных месторождений;

инфракрасные спектры поглощения касситеритов характеризуются несколькими типами кривых. Наиболее разнообразны спектры поглощения у касситеритов из редкометальных грани-

тов и пегматитов. Наиболее стабильны спектры поглощения касситеритов из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций.

Для вольфрамитов: отражательная способность вольфрамитов закономерно изменяется в зависимости от состава; R_g уменьшается от 18,5% для ферберита до 16% у гюбнерита, а R_p соответственно изменяется от 18,3% для ферберита до 16% у гюбнерита.

Твердость вольфрамитов колеблется от 230 до 620 кгс/мм², причем устанавливается сложная зависимость твердости от состава.

Удельный вес вольфрамитов уменьшается незначительно при увеличении содержания $MnWO_4$.

Общая конфигурация кривых инфракрасных спектров поглощения вольфрамитов практически одинакова для всех образцов, несмотря на то, что состав вольфрамитов изменяется от гюбнерита до ферберита. Можно отметить только общее нарастание поглощения к фербериту при переходе в низкочастотную область.

При изучении вольфрамитов также было установлено, что параметры элементарной ячейки вольфрамитов с повышением содержания в минерале $MnWO_4$ увеличиваются: a_0 от 4,741 до 4,829 Å, b_0 от 5,70 до 5,758 Å, c_0 от 4,956 до 4,991 Å. Увеличение параметров элементарной ячейки вольфрамитов не зависит от содержания примесей тантала, ниобия, скандия, а связано только с различным содержанием железа и марганца. Полученные данные позволяют определять состав минералов этого ряда по параметрам элементарной ячейки, главным образом по параметру a_0 .

2. Изучение химического состава касситеритов и вольфрамитов из месторождений различных формаций позволило выяснить, что тантал и ниобий являются основными типоморфными элементами-примесями в этих минералах и подтвердило установленную предыдущими исследователями закономерность о четком распределении тантала и ниобия: касситериты редкометалльных гранитов и оловоносных пегматитов характеризуются наиболее высокими содержаниями тантала и ниобия. Касситериты из месторождений полевошпат-касситеритовой формации также характеризуются хотя и повышенными содержаниями этих элементов, но меньшими по сравнению с касситеритами из редкометалльных гранитов и пегматитов. Касситериты из кварц-касситеритовой формации характеризуются еще более низкими содержаниями тантала и ниобия. Крайне незначительные содержания этих элементов в касситеритах из месторождений силикатно-касситеритовой и сульфидно-касситеритовой формаций.

Наиболее высокие концентрации тантала и ниобия характерны для вольфрамитов из грейзеновых месторождений, а также полевошпат-кварцевых и кварцевых жил, генетически свя-

занных с редкометальными гранитами. В вольфрамитах из кварцевых жил, связанных с оловоносными гранитами, содержание тантала и ниобия резко уменьшается до тысячных — сотых долей процента. В вольфрамитах гидротермальных месторождений силикатно-касситеритовой формации тантал и ниобий отсутствуют или встречаются в крайне незначительных количествах — ниже существующей чувствительности химического анализа (10 г/т).

3. Исследование формы нахождения тантала и ниобия в касситеритах и вольфрамитах оптическими исследованиями при больших увеличениях, электронно-микроскопическими и электронно-рентгеновскими, микроспектральным и микрорентгеноструктурным анализами и фазовым химическим анализом дает основание полагать, что тантал и ниобий в касситеритах и вольфрамитах находятся в двойной форме: в виде микро- и субмикровключений собственных минералов и в виде изоморфной примеси. Изоморфизм тантала и ниобия с оловом в касситеритах, очевидно, крайне ограничен — до первых десятых долей процента суммы пятиокисей тантала и ниобия. В образцах с содержанием Ta_2O_5 и Nb_2O_5 более 0,1%, как правило, электронно-микроскопически постоянно обнаруживаются микро- и субмикровключения собственных минералов тантала и ниобия. Изоморфизм тантала и ниобия с вольфрамом в вольфрамитах также, по-видимому, ограничен — количественный предел изоморфной примеси Ta_2O_5 0,2—0,3%, а Nb_2O_5 точно пока не установлен, но, очевидно, несколько выше. В образцах с содержанием суммы Ta_2O_5 и Nb_2O_5 более 0,5% оптически и электронно-микроскопически обнаруживаются микро- и субмикровключения собственных минералов тантала и ниобия.

Содержание тантала, изоморфно входящего в решетку этих минералов, не превышает десятых долей процента и составляет 25—30% в вольфрамите, а в касситерите, по-видимому, не более 1—5% от общего количества тантала, содержащегося в этих минералах.

4. В связи с тем, что касситериты и вольфрамиты, содержащие высокие концентрации тантала и ниобия, могут служить дополнительным источником получения этих элементов, важные для технологии вопросы формы нахождения элементов-примесей в этих минералах наиболее эффективно могут быть решены только при их комплексном изучении с помощью оптических исследований при больших увеличениях, электронной микроскопии и электронно-рентгеновского микроанализатора и фазового анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алявдин В. Ф. Материалы к генетической классификации эндогенных вольфрамовых рудопоявлений Северо-Востока СССР.— «Бюлл. ВСЕГЕИ», № 3, 1961, с. 42—53.

Арнаутов Н. В., Никитина Е. Я. Применение микроспектрального анализа при изучении аксессуарных минералов.— В кн.: Минеральные микро-включения. М., «Наука», 1965, с. 36—41.

Ахманова М. В. Инфракрасные спектры поглощения минералов.— «Успехи химии», т. XXVIII, 1959, с. 312—320.

Ахманова М. В., АLEXИНА Л. Г. Исследование изоморфизма в минералах методом ИК-спектроскопии.— В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М., «Наука», 1971, с. 267—273.

Бабкин П. В. Об аномалиях оптических свойств касситерита.— В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Северо-Востока СССР. Магаданское книжное издательство, 1960, № 14, с. 53—60.

Барabanов В. Ф. К вопросу об определении состава вольфрамитов по его удельному весу.— «Вестн. ЛГУ, серия геол., геогр.», вып. 2, № 12, 1960, с. 149—151.

Барabanов В. Ф., Сырицо Л. Ф. Влияние ниобия и тантала на удельный вес вольфрамитов.— «Зап. Всесоюз. минер. о-ва», 1966, ч. 95, вып. 5, с. 578—583.

Барabanов В. Ф. Минералогия и генезис вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья.— В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений. Изд-во Ленинградского ун-та, 1967, 715 с.

Барсанов Г. П., Кузнецов К. М. Особенности касситерита из гранитных пегматитов Центрального Кавказа.— «Тр. Минер. музея им. А. Е. Ферсмана», вып. 20, 1971, с. 14—24.

Безсмертная М. С., Соболева Л. Н. Новый теллурид висмута и серебра, установленный новейшими микрометодами.— «Тр. ИМГРЭ», 1963, вып. 18, с. 70—84.

Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии.— «Минер. сб. Львовского геол. о-ва», 1954, № 8, с. 13—40.

Беляева И. Д., Тучкова Г. А. Изучение структурных особенностей изломов метамиктных минералов в электронном микроскопе.— В кн.: Минеральные микровключения. М., «Наука», 1965, с. 26—35.

Беляева И. Д., Тучкова Г. А. Получение угольных реплик с поверхности изломов мелких зерен редкометалльных минералов.— В кн.: Физические свойства редкометалльных минералов и методы их исследования. М., «Наука», 1968, с. 117—121.

Беляева И. Д., Попов Н. М. Исследование метамиктного самарскита в сверхвысоковольтном электронном микроскопе-электронографе.— В кн.: Физические свойства редкометалльных минералов и методы их исследования. М., «Наука», 1968, с. 47—56.

Берзина И. Г., Доломанова Е. И. Ураноносность касситеритов, определенная по следам от осколков деления урана.— «Докл. АН СССР», 1967, № 1, т. 175, с. 171—174.

Беус А. А., Ситни А. А. К геохимии тантала и ниобия в гидротермально-пневматолитическом процессе.— «Геохимия», 1961, № 3, с. 209—214.

Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М., Изд-во АН СССР, 1962, 195 с. Авт.: А. А. Беус, Э. А. Северов, А. А. Ситни, К. Д. Субботин.

Болдырев А. И. Поваренных А. С. Инфракрасные спектры поглощения важнейших окислов.— «Зап. Всесоюзн. минер. о-ва», 1968, ч. 97, вып. 1, с. 3—12.

Болдырева А. М. Зависимость морфологических, физических и химических свойств касситерита от его генезиса.— «Тр. ИГН», минер.-геохим. серия, 1941, вып. 54, № 12, с. 25—61.

Большев Л. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. М., «Наука», 1968, 474 с.

Бонштедт-Куплетская Э. М. Определение удельного веса минералов. М., Изд-во АН СССР, 1951, 126 с.

Борисенко Л. Ф., Лизунов Н. В. К вопросу о распределении скандия в вольфрамитах.— «Геохимия», 1958, № 6, с. 582—586.

Борисенко Л. Ф., Лизунов Н. В. К вопросу о нахождении скандия и некоторых других редких элементов в касситерите.— «Геохимия», 1959, № 1, с. 64—68.

Борисенко Л. Ф., Комиссарова Л. Н. Скандий в минералах группы вольфрамита.— «Докл. АН СССР», 1960, т. 135, № 2, с. 430—433.

Борисенко Л. Ф. Скандий. М., Изд-во АН СССР, 1961, 130 с.

Бочарова Г. И. О цинковых обманках Эльбрусского рудного поля (Кавказ).— «Вестн. МГУ», 1960, № 5, с. 45—50.

Боярская Р. В., Васичев Б. Н. Изучение химического состава микровключений в минералах с помощью электронного микроскопа-микроранализатора.— «Геология рудных месторождений», т. IX, 1967, № 3, с. 88—89.

Вольфрамитовые месторождения — новый источник получения тантала.— «Разведка и охрана недр», 1963, № 7, с. 10—12. Авт.: А. М. Быбочкин, Л. З. Быховский, С. И. Гурвич, И. И. Четырбоцкая.

Быбочкин А. М. Генетические и промышленные типы вольфрамовых месторождений.— «Разведка и охрана недр», 1965, № 3, с. 1—11.

Быбочкин А. М. Месторождения вольфрама и закономерности их размещения. М., «Недра», 1965, 236 с.

Вазбуцкий Г. Л. О первичных и вторичных окрасках касситерита.— «Зап. Всесоюзн. минер. о-ва», 1953, ч. 82, вып. 1, с. 72—75.

Вершковская О. В. Галлий в породах и минералах Хрустального месторождения.— «Тр. ИМГРЭ», 1963, вып. 10, с. 201—208.

Викторова М. Е., Салтыкова В. С. Определение ниобия в касситеритах, вольфрамитах и шеелитах с помощью распределительной хроматографии на бумаге.— В кн.: Экспериментально-методические исследования рудных минералов. М., «Наука», 1965, с. 298—302.

Викторова М. Е., Салтыкова В. С. Определение ниобия и тантала в горных породах методом распределительной хроматографии на бумаге.— В кн.: Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов. М., «Наука», 1967, с. 99—103.

Винокуров В. М. Магнитные свойства минералов группы вольфрамита.— «Научные докл. Высшей школы. Геология и география», 1959, № 2, с. 62—65.

Винчелл А. Н., Винчелл Г. Оптическая минералогия. М., Изд-во иностр. лит., 1953, 561 с.

Власов К. А. Периодический закон и изоморфизм элементов. М., Изд-во ИМГРЭ, 1963, 96 с.

Власов К. А. Периодический закон, изоморфизм и парагенезис элементов.— «Докл. АН СССР», 1964, т. 1955, № 5, с. 1091—1094.

Ганеев И. Г., Сечина Н. А. К геохимическим особенностям вольфрамитов. — «Геохимия», 1960, № 6, с. 518—523.

Генкин А. Д., Королев Н. В. К методике определения небольших зерен минералов в рудах. — «Геология рудных месторождений», 1961, № 5, с. 64—79.

Генкин А. Д., Муравьева И. В. Индит и джалиндит — новые минералы Индии. — «Зап. Всесоюз. минер. о-ва», 1963, ч. 92, вып. 4, с. 445—457.

Геология олова. «Тр. ИГН», 1947, вып. 82, серия рудн. м-ний (№ 8), с. 519.

Геохимия редких элементов. М., «Наука», 1964, 685 с.

Гинзбург А. И. О некоторых особенностях геохимии тантала и типах танталового оруденения. — «Геохимия», 1956, № 3, с. 74—83.

Вольфрам оксидит — разновидность иксюлита. — «Зап. Всесоюз. минер. о-ва», 1969, ч. 98, вып. 1, с. 63—73. Авт.: А. И. Гинзбург, С. А. Горжевская, Г. А. Сидоренко, Т. А. Ухина.

Готман Я. Д. Типоморфные особенности касситерита оловорудных месторождений. — «Тр. ИГН АН СССР», 1941, вып. 46, с. 63—94.

Готман Я. Д., Руб М. Г. Сравнительная характеристика разновозрастных гранитоидов Южного Приморья и некоторых других оловорудных районов. — «Советская геология», 1960, № 2, с. 48—56.

Готман Я. Д., Пудовкина И. А., Солнцева Л. С. К изучению касситерита методом инфракрасной спектроскопии. — В кн.: Вопросы магматизма, метаморфизма и рудообразования, М., Изд-во Госгеолтехиздат, с. 180—187.

Григорьев Ив. Ф. О типоморфных признаках касситерита Ойонской группы оловорудных месторождений Восточного Забайкалья. — «Зап. Всесоюз. минер. о-ва», 1945, ч. 74, вып. 2, с. 155—159.

Григорьев Ив. Ф. Генезис оловянных и олово-вольфрамовых месторождений Забайкалья. — «Изв. АН СССР, серия геол.», 1957, № 8, с. 16—30.

Григорьев Ив. Ф., Доломанова Е. И. Новые данные по кристаллохимии и типоморфным особенностям касситерита разного генезиса. — «Тр. Минер. музея АН СССР», 1951, вып. 3, с. 73—92.

Григорьев Ив. Ф., Доломанова Е. И. Генетические типы оловянных месторождений Забайкалья. — «Тр. МГРИ», 1956, № 29, с. 38—51.

Грицаенко Г. С., Рудницкая Е. С., Горшков А. И. Электронная микроскопия минералов. М., Изд-во АН СССР, 1961, 132 с.

Грицаенко Г. С., Боярская Р. В. Применение реплик с извлечением к изучению микро неоднородности рудных минералов. — «Геология рудных месторождений», 1965, т. VII, № 6, с. 79—86.

Методы электронной микроскопии минералов. М., «Наука», 1969, 311 с. Авт.: Г. С. Грицаенко, Б. Б. Звягин, Р. В. Боярская, А. И. Горшков, Н. Д. Самотон, К. Е. Фролова.

Денисенко В. К. О зависимости состава минералов изоморфного ряда ферберит — гюбнерит от парагенезиса. — В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений СССР. Изд-во Ленинградского ун-та, 1971, с. 269—274.

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, с. 52—64.

Дистлер В. В., Батырев В. А. Изучение редких элементов в вольфрамите рентгеновским микроанализатором. — «Геология рудных месторождений», 1967, т. IX, № 1, с. 92—96.

Дистлер В. В. К геохимии вольфрамитов высокотемпературных редкометалльных месторождений. — В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений. Изд-во Ленинградского ун-та, 1967, с. 72—85.

Доломанова Е. И., Лидер В. В., Рожанский В. Н. Состав микроминералов, включенных в касситерит по данным точечного рентгеноспектрального анализа. — «Зап. Всесоюз. минер. о-ва», 1966, вып. 2, ч. 95, с. 214—221.

Доломанова Е. И., Рудницкая Е. С. Инфракрасные спектры поглощения касситеритов и деревянистого олова из месторождений разных формаций.— «Изв. АН СССР, серия геол.», 1969, № 1, с. 145—148.

Касситерит и его типоморфные особенности. Типоморфизм минералов. М., «Наука», 1969, с. 128—184. Авт.: Е. И. Доломанова, Р. В. Боярская, А. Д. Ражеев, Т. А. Яковлевская.

Дудыкина А. С. Парагенетические ассоциации элементов-примесей в касситеритах различных генетических типов оловорудных месторождений.— «Тр. ИГЕМ». Изд-во АН СССР, 1959, вып. 28, с. 111—121.

Жариков В. А. Парагенезис минералов, фации и формации.— «Зап. Всесоюз. минер. о-ва», 1968, ч. 97, вып. 4, с. 510—514.

Жилинский Г. Б. Типоморфные особенности касситеритов Центрального Казахстана. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1955, 55 с.

Жилинский Г. Б. Основные результаты исследований по синтезу минералов и моделирование процессов эндогенного рудообразования.— «Изв. АН КазССР, серия геол.», 1962, № 2, с. 80—89.

Зильберман А. В. Геология и генезис Иультинского оловянно-вольфрамового месторождения. М., «Наука», 1966, 191 с.

Зубков Л. Б., Галицкий Л. С. О ниобо-танталоносном касситерите из коренных пород северо-западной части Украинского кристаллического щита.— «Докл. АН СССР», 1966, т. 169, № 3, с. 660—663.

Зубков Л. Б. О формах нахождения элементов-примесей в касситеритах. Научн. тр. Научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности, 1971, т. 35, с. 41—69.

Новые данные о формах нахождения тантала и ниобия в вольфрамите.— «Докл. АН СССР, серия геол.», 1966, № 1, с. 194—197. Авт.: В. Н. Зуев, Л. Б. Зубков, К. Б. Зубынина, Т. Ф. Уткина, Л. Б. Чистов.

Зуев В. Н., Зубков Л. Б., Чистов Л. Б. О формах нахождения тантала и ниобия в грейзенизированных вольфрамитоносных гранитах и вольфрамитах одного из месторождений СССР.— В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений. Изд-во Ленинградского ун-та, 1967, с. 21—23.

Иванова Г. Ф. О поведении вольфрама в процессе грейзенизации.— В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений. Изд-во Ленинградского ун-та, 1967, с. 85—91.

Иванова Г. Ф., Максимюк И. Е. Зависимость состава вольфрамитов от ряда геолого-минералогических и физико-химических факторов.— «Геохимия», 1971, № 9, с. 1110—1121.

Иванова Г. Ф., Максимюк И. Е. Тантал и ниобий в вольфрамитах Монголии.— «Геология рудных месторождений», 1972, т. XIV, № 2, с. 67—77.

Иванова Г. Ф. Геохимические условия образования вольфрамитовых месторождений. М., «Наука», 1972, 150 с.

Иванов В. В. О некоторых особенностях поведения индия в месторождениях различного возраста.— «Изв. АН СССР, серия геол.», 1960, № 8, с. 94—97.

Иванов В. В. Минералого-геохимические черты и индиенность оловорудных месторождений Якутии. М., «Наука», 1964, 251 с.

Иванов В. В. Геохимия рассеянных элементов Ga, Ge, Cd, In, Tl в гидротермальных месторождениях. М., «Недра», 1966, 387 с.

Иванов В. В., Тархов Ю. А., Максимюк И. Е. Редкие элементы в некоторых оловорудных месторождениях СССР.— В кн.: Формы нахождения и особенности распределения редких элементов в некоторых типах гидротермальных месторождений. М., «Наука», 1967, с. 52—75.

Иванов В. В., Максимюк И. Е. Оценка средних содержаний некоторых элементов-примесей в касситерите.— В кн.: Средние содержания элементов-примесей в минералах. М., «Недра», 1973, с. 81—90.

Ильин Н. П., Иванова Г. Ф. Рентгеноспектральный микроанализ мусковитов из вольфрамоворудных зон.— «Геохимия», 1972, № 3, с. 288—296.

Кига́й И. Н. О пульсационной теории, стадиях гидротермального минералообразования и зональности оруденения.— В кн.: Вопросы генезиса и закономерности размещения эндогенных месторождений. М., «Наука», 1966, с. 60—87.

Киркинский В. А. К вопросу о предельном различии ионных радиусов для изоморфных замещений.— В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т. IV. Новосибирск, «Наука», 1966, с. 163—171.

Комарова Г. Н., Новороссова Л. Е. Индий в коллоидном касситерите.— «Тр. ИМГРЭ», вып. 18, 1963, с. 25—29.

Константинов Р. М., Макеева И. Т. Исследования по геологии магматогенных месторождений олова, вольфрама и молибдена.— В кн.: Рудные месторождения. М., 1970, с. 7—82. М., (ВИНИТИ итоги науки).

Корнетова В. А. Об особенностях касситерита из пегматитовой жилы Восточного Забайкалья.— «Тр. Минер. музея АН СССР», 1961, вып. 12, с. 218—222.

Королев Н. В. Способ спектрального анализа металлографических и минералогических шлифов. Авт. свид. № 89519 с приоритетом от 20/VIII 1949 г.

Королев Н. В. Установка для эмиссионного спектрального анализа.— «Заводская лаборатория», т. XXI, 1959, № 8, с. 1014—1016.

Костерин А. В. Геохимические особенности элементов в парах цирконий-гафний и ниобий-тантал. Сообщ. Дальневосточного фил. Сиб. отд. АН СССР, Владивосток, 1963, вып. 18, с. 17—21.

Костерин А. В., Кизюра В. Е., Кочановский В. М. Цирконий и гафний в касситеритах некоторых дальневосточных месторождений.— В кн.: Геохимия и минералогия магматогенных образований. АН СССР, Дальневосточный фил. Сиб. отд. Владивосток, 1966, с. 38—39.

Крамбейн У., Грейбилл Ж. Статистические модели в геологии. М., «Мир», 1969, 397 с.

Кузьменко М. В. К геохимии тантала и ниобия.— «Тр. ИМГРЭ», 1959, вып. 3, с. 3—25.

Кузьменко М. В. Генетические типы месторождений и рудопроявлений ниобия и тантала.— «Тр. ИМГРЭ», 1960, вып. 4, с. 142—173.

Кузьменко М. В. Закономерности распределения тантала и ниобия в слабо дифференцированных редкометальных гранитных пегматитах и особенности их генезиса.— «Тр. ИМГРЭ», 1963, вып. 16, с. 27—75.

Кузьменко М. В. Тантал.— В кн.: Геохимия редких элементов. М., «Наука», 1964, с. 373—403.

Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Тантал и ниобий. М., «Наука», 1968, 338 с.

Кузьмина И. П., Литвян Б. Н. Кристаллизация касситерита (SnO_2) в гидротермальных условиях.— «Кристаллография», 1963, т. 8, вып. 3, с. 478—480.

Кэмерон Ю. Н. Рудная микроскопия. М., «Мир», 1966, 308 с.

Лаптев С. Ф. Изучение вхождения Fe^{2+} в кристаллическую структуру касситерита.— «Уч. зап. Центр. науч.-исслед. ин-та оловянной промышленности», 1965, № 2, с. 3—8.

Лебедева С. И., Разенкова Н. И. Исследование микротвердости минералов изоморфного ряда колумбит—танталит.— «Тр. ИМГРЭ», 1961, вып. 7, с. 113—117.

Лебедева С. И., Прохорова Г. Г. Опыт применения одного из методов определения удельного веса минералов из микронавески.— «Тр. ИМГРЭ», 1963, вып. 18, с. 133—138.

Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. М., «Наука», 1963, 123 с.

Лебедева С. И., Мейтув Г. М., Александрова Р. А. Способ извлечения микропробы минерала из аншлифа.— В кн.: Минеральные микровключения. М., «Наука», 1965, с. 58—65.

Лебедева С. И. Исследование микротвердости минералов в зависимости от их состава как метод физико-химического анализа природных минера-

льных систем. — В кн.: Редкометалльные месторождения, их генезис и методы исследования. М., «Недра», 1972, с. 247—252.

Лебедев В. И. Орбитальные размеры атомов — новая система радиусов — и закономерности, определяющие межатомные расстояния и изоморфизм. «Вестн. ЛГУ, серия геол., географ.», 1967, № 6, вып. 1, с. 43—61.

Лебедев В. И. Энергетические и размерные закономерности изоморфизма в минералах. — В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. М., «Наука», 1967, с. 44—60.

Левицкий О. Д., Аристов В. В. и др. Этыкинское оловорудное месторождение Восточного Забайкалья. М., Изд-во АН СССР. — «Тр. ИГЕМ», 1963, вып. 100, 123 с.

Лугов С. Ф. Генетические типы олово-вольфрамового оруденения Чукотки и их промышленное значение. — «Советская геология», 1963, № 4, с. 85—98.

Ляхович В. В., Брусницына Н. В., Максимюк И. Е. Акцессорные минералы оловоносных гранитов Чукотки и Приморья. — В кн.: Акцессорные минералы в решении вопросов металлогении и происхождения магматических комплексов. М., Изд-во ИМГРЭ, 1968, с. 81—95.

Макаровичи Б. А. О некоторых химических особенностях касситерита. — «Изв. вузов, серия «Геология и разведка», 1968, с. 149—151.

Максимюк И. Е. Применение новейших методов исследования для изучения форм нахождения тантала и ниобия в касситеритах. — В кн.: Второе совещание по новым методам исследования минералов и горных пород. МОИП, тезисы докладов, 1967, с. 49—51.

Максимюк И. Е., Лебедева С. И. Изучение физических свойств касситеритов с целью выяснения форм нахождения в них тантала и ниобия. — В кн.: Физические свойства редкометалльных минералов и методы их исследования. М., «Наука», 1968, с. 31—43.

Максимюк И. Е. Зависимость физических свойств вольфрамитов от их химического состава. — В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Изд-во Ленинград. ун-та, 1971, с. 275—280.

Максимюк И. Е., Иванова Г. Ф. Физические свойства вольфрамитов Монголии. — В кн.: Третье совещание по минералогии, геохимии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР. Изд-во Ленинградского ун-та, 1971, с. 106—107.

Максимюк И. Е., Иванов В. В. Оценка содержаний некоторых элементов-примесей в вольфрамите. — В кн.: Средние содержания элементов-примесей в минералах. М., «Недра», 1973, с. 90—95.

Максимюк И. Е., Власова Е. В. Исследование инфракрасных спектров поглощения касситеритов и вольфрамитов из месторождений различных генетических типов. — В кн.: Исследования в области рудной микроскопии. М., «Наука», 1973.

Электронно-микроскопическое исследование структур спинодального распада вольфрамитов. — «Геохимия», 1972, № 5, с. 623—628. Авт.: И. Е. Максимюк, В. С. Урусов, Н. Р. Хисина, Г. Ф. Иванова.

Матвеев В. Т. О вольфрамовом оруденении Северо-Востока СССР. — «Геология рудных месторождений», 1959, № 2, с. 31—49.

Матвеев В. Т., Шаталов Е. Т. Основные закономерности размещения оловянного оруденения на Северо-Востоке СССР. — «Геология рудных месторождений», 1962, № 2, с. 46—61.

Материков М. П. Генетические группы и формации оловорудных месторождений. «Советская геология», № 11, 1964, с. 36—47.

Мещеряков С. С. Один из приемов количественной оценки элементов-примесей в касситеритах различных генетических типов. — «Зап. Весоюз. минер. о-ва», 1967, вып. 4, с. 465—468.

Миллер Р., Кан Ж. Статистический анализ в геологических науках. М., «Мир», 1965, 482 с.

Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957, 868 с.

Мозгова Н. Н. Об отражательной способности, микротвердости и термоэде галенита в связи с изоморфными примесями серебра и висмута. — «Геология рудных месторождений», 1966, т. 8, № 3, с. 63—71.

Наумов В. Б., Балицкий В. С., Хетчиков Л. Н. О соотношении температур образования, гомогенизации и декрепитации газовой-жидких включений. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 171, № 1, с. 183—185.

Наумов В. Б., Сущевская Т. М. Температурные условия формирования оловорудных месторождений Мяо-Чана. — В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. М., «Наука», 1966, с. 285—289.

Наумов В. Б., Иванова Г. Ф. Температуры образования вольфрамовых месторождений грейзенового типа в Восточном Забайкалье. — В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений. Изд-во Ленинградского ун-та, 1967, с. 153—158.

Некрасов И. Я. Основные черты минерализации Депутатского оловорудного месторождения. «Тр. Ин-та геологии Якутск. филиала Сиб. отд. АН СССР», вып. 7, 1961, с. 58—72.

Нестерова Ю. С., Арапова Г. А. Методы химического анализа касситерита. — В кн.: Методы химического анализа минералов. «Тр. ИГЕМ», вып. 81, сб. 2. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 23—35.

Никитин В. Д., Рундквист Д. В. Влияние динамики тектонических движений на процессы гидротермального минералообразования. — «Зап. Всесоюз. минер. о-ва», 1967, ч. 96, вып. 5, с. 597—607.

Некоторые особенности состава вольфрамитов Горного Алтая. — В кн.: Рудные формации и генезис эндогенных месторождений Алтае-Саянской области. М., «Наука», 1968, с. 230—244. Авт.: Е. И. Никитина, В. И. Сотников, Г. А. Голубова, Г. М. Рылов.

Никуллин Н. Н. Распределение индия, ниобия и скандия в касситеритах Хинганского месторождения. — «Вестн. ЛГУ», 1967, № 6, вып. 1, с. 81—87.

Новые данные о физических свойствах и составе минералов группы колумбита—танталита и иксолита из пегматитов Алтая. — В кн.: Физические свойства редкометаллических минералов и методы их исследования. М., «Наука», 1968, с. 11—31. Авт.: С. И. Лебедева, И. Д. Беляева, Г. В. Любомилова, Л. Е. Новороссова, Л. А. Черняев.

Применение новых методов исследования для исследования форм нахождения редких элементов. — В кн.: Редкометаллические месторождения, их генезис и методы исследования. М., «Недра», 1973, с. 50—60. Авт.: С. И. Лебедева, О. Е. Юшко-Захарова, И. Д. Беляева, И. Е. Максимюк.

Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М., Изд-во МГУ, 1967, 188 с.

Плюснина И. И., Зайцева Л. А. Исследования синтетических и природных вольфрамовых и молибденовых методом инфракрасной спектроскопии. — «Вестн. МГУ, серия геология», 1969, № 4, с. 110—115.

Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, «Наукова думка», 1966, 547 с.

Поваренных А. С. О магнитных свойствах минералов. — «Минерал. сборник», Изд-во Львовск. ун-та, 1957, № 11, с. 52—68.

Повилайтис М. М. Основные черты минералогии Джидинского молибдено-вольфрамового месторождения. — «Тр. ИГЕМ АН СССР», 1960, вып. 24, с. 167.

Попова Н. Н., Нечелюстов Г. Н., Разина И. С. Редкие элементы в молибдено-вольфрамовых месторождениях Центрального Казахстана. — В кн.: Формы нахождения и особенности распределения редких элементов в некоторых типах гидротермальных месторождений. М., «Наука», 1967, с. 5—51.

Попов С. Д. Роль геоэнергетических показателей Th, Nb, Zr, W и Ti при изоморфных замещениях в кристаллических решетках сфена и касситерита.

та.— В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., «Наука», 1966, с. 39—51.

Пудовкина И. А., Рябева Е. Г., Аксенова Е. К. Количественные методы изучения свойств рудных минералов и их применение.— В кн.: Минеральное сырье. М., «Недра», 1966, вып. 12, с. 5—52.

Пудовкина И. А., Пудовкина З. В., Солищева Л. С. Об изучении вольфрамовых по кривым поглощения в инфракрасной области спектра.— «Минер. сборник». Изд-во Львовск. ун-та, 1961, № 15, с. 120—128.

Радкевич Е. А. К вопросу о классификации оловорудных месторождений СССР.— «Изв. АН СССР, серия геол.», 1956, № 5, с. 58—69.

Радкевич Е. А. Оловорудные формации и их практическое значение.— «Советская геология», 1968, № 1, с. 14—24.

Ракчеев А. Д. Новая спектрофотометрическая установка для исследования микрокристаллов.— «Докл. АН СССР, нов. серия», 1960, т. 130, № 4, с. 758—761.

Ракчеев А. Д. Измерение дисперсии отражательной способности рудных минералов.— «Геология рудных месторождений», № 3, 1960, с. 118—120.

Ракчеев А. Д. К методике получения эталонных значений отражательной способности рудных минералов.— «Геология рудных месторождений», т. VI, 1964, № 1, с. 88—92.

Родионов Д. А. Функции распределения содержания элементов и минералов в изверженных горных породах. М., «Наука», 1964, с. 102.

Розенбит А. О. К минералогии касситеритово-сульфидных месторождений.— В кн.: Материалы к минералогии месторождений полезных ископаемых. Гостоптехиздат, т. I, 1959, с. 43—55.

Руб М. Г. Гранитоиды Приханкайского района и основные черты их металлогенности. М., «Наука», 1960, 359 с.

Руб М. Г., Онихимовский В. В. Гранитоиды Мяо-Чанского района и связанные с ними постмагматические образования. «Тр. ИГЕМ», вып. 62. М., Изд-во АН СССР, 1962, 169 с.

Руденко Н. И., Василевский М. М. Упрощенный способ определения удельных весов минералов.— «Зап. Всесоюз. минер. о-ва», 1957, ч. 86, № 1, с. 131—134.

Рундквист Д. В. О комплексных двойниках касситерита.— «Зап. Всесоюз. минер. о-ва», 1959, ч. 88, вып. 3, с. 225—233.

Рябов В. К. Температурные условия кристаллизации касситерита в оловорудных месторождениях Д. Востока по данным термозвукового метода.— «Геология рудных месторождений», т. 8, № 3, с. 101—104.

Сергеев А. С., Федорова Л. Г. Спектры поглощения пирохлоров в инфракрасной области и некоторые особенности состава этих минералов.— «Тр. Минер. музея АН СССР», 1962, вып. 3, с. 102—107.

Смелянская Г. А., Добровольская Н. В. Об особенностях состава вольфрамитов в связи с его физическими свойствами и условиями образования.— В кн.: Третье совещание по минералогии, геохимии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР. Изд-во Ленинградского ун-та, 1971, с. 121—122.

Смелянская Г. А., Добровольская Н. В. О зависимости магнитных свойств касситеритов от их состава и условий образования.— В кн.: Новые данные о минералах СССР.— «Тр. Минер. музея им. А. Е. Фермана», 1971, вып. 20, с. 155—160.

Смирнов С. С. Некоторые замечания о сульфидно-касситеритовых месторождениях.— «Изв. АН СССР», 1937, № 5, с. 853—862.

Смирнов С. С. Об олово-вольфрамовом оруденении Востока СССР.— «Изв. АН СССР», 1945, № 6, с. 47—56.

Солищева Л. С. Спектры поглощения некоторых танталонитов.— «Минеральное сырье», 1961, вып. 3, с. 83—90.

Солодов Н. А. Некоторые иллюстрации влияния потенциала ионизации редких элементов на их поведение в пегматитовом процессе.— «Вестн. ЛГУ», 1967, № 6, вып. 1, с. 74—80.

Соседко Т. А. О структурных различиях в ряду гюбнерит — ферберит.— В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Изд-во Ленинградского ун-та, 1971, с. 281—286.

Строкова Г. С. Вольфрамит из Барун-Шивенинского месторождения (В. Забайкалье) и некоторые вопросы зависимости удельного веса от химического состава.— В кн.: Вопросы генезиса и закономерности размещения эндогенных месторождений. М. «Наука», 1966, с. 180—190.

Сырцо Л. Ф., Иванова Н. А. К вопросу об определении состава вольфрамита по его твердости.— «Вестник ЛГУ», № 24, серия геол. и геогр., вып. 4, 1963, с. 136—139.

Сырцо Л. Ф. Вольфрамовая минерализация одного из редкометалловых месторождений Забайкалья.— В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений. Изд-во Ленинградского ун-та, 1967, с. 41—55.

Флеров Б. Л. Парагенезисы минералов олова из месторождений касситерито-сульфидной формации.— «Геология рудных месторождений», 1969, № 1, т. 11, с. 58—66.

Хисина Н. Р., Урусов В. С. О спинодальном механизме распада изоморфных смесей минералов.— «Геохимия», 1972, № 7, с. 775—789.

Шадрин Т. Н. О международном коллоквиуме по проблеме минеральных парагенезисов.— «Геология рудных месторождений», 1967, т. IX, № 1, с. 117—118.

Ширкевич М. Г. Рентгенографические исследования касситеритов месторождений Северо-Востока СССР.— Тр. ВНИИ-1, Магадан, 1969, т. XXIX, 1969, с. 35—41.

Ширкевич М. Г. О параметрах элементарной ячейки касситеритов.— «Кольма», 1971, № 10, с. 45—46.

Шумская Н. И. Зависимость отражательной способности минералов группы вольфрамита от их химического состава.— «Зап. Всесоюз. минер. о-ва», 1971, ч. 100, вып. 5, с. 629—635.

Шеглов А. Д. Об эндогенных месторождениях активизированных складчатых областей.— «Тр. Всесоюз. научно-исслед. геол. ин-та», 1964, т. 103, с. 11—23.

Щерба Г. Н. Грейзеновые месторождения.— В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1968, с. 378—442.

Щербина В. В. Причины ограничения изоморфизма.— «Геохимия», 1969, № 11, с. 1302—1305.

Щербина В. В. Химия природных соединений олова.— «Геохимия», 1972, № 4, с. 437—446.

Четырбоцкая И. И. Танталоносность вольфрамитов и касситеритов.— «Геология рудных месторождений», 1966, т. VII, № 3, с. 15—30.

Четырбоцкая И. И. Особенности распределения тантала, ниобия и скандия в вольфрамитах.— В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений. Изд-во Ленинградского ун-та, 1967, с. 112—130.

Четырбоцкая И. И. Вольфрамит как индикатор и новый источник танталового сырья. М., «Недра», 1972, 131 с.

Чуриков В. С. Некоторые особенности химического состава вольфрамитов.— В кн.: Материалы по геологии рудных месторождений, минералогии, петрографии и геохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 235—250.

Юшкин Н. П., Бушуева Е. Б. Инфракрасные спектры минералов из групп вольфрамитов, молибдатов и сложных окислов, содержащих вольфрам (молибден) — кислородные группировки.— В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев, «Наукова думка», 1971, с. 28—39.

Диагностические таблицы рудных минералов. М., «Недра», 1969, с. 214. Авт.: С. А. Юшко, О. Е. Юшко-Захарова, С. И. Лебедева, И. Е. Максимюк.

Юшко С. А. Методы лабораторного исследования руд. М., «Недра», 1971, 344 с.

Achide Sakichi. Crystal forms and lattice constants of cassiterites from Miyoshi, Itani—*Journ. Japan, Assoc. miner., petr. and ec. geol.* 1960, v. 44, N 5.

Bailly R. Utilisation des radiations infrarouges dans les recherches minéralogiques et en particulier pour la détermination des minéraux opaques.—*Bull. Soc. franc. mineral.* 1947, t. LXX, N 1—6.

Baherze C. and oth. Analyse ponctuelle d'une cassiterite zoncée.—*Bull. Soc. franc. Miner. Crist.* 1961, t. 84, N 3.

Beugnies A. Contribution à l'étude des wolframites.—*Ann. Soc. Géologique de Belgique*, 1966—1967, t. 90, bull. 2, c. 173—184.

Burke E. A. J., Kieft C., Felius R. O., Adusumili M. S. Staringite, a new Sn—Ta mineral from north—eastern Brasil.—*Mineralogical Magazine*, 1969, v. 37, N 288.

Dincer Ul. Untersuchungen zur Kristallstruktur und magnetischen Struktur des Ferberites $FeWO_4$.—*Z. Kristallog* 1967, 124, N 3.

Doucet S. Synthèse de la wolframite, de la cassiterite et de l'anatase à basse température.—*Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.* XC, 1967.

Gasperin H., Madeleine. Synthèse et identification de deux oxydes doubles de tantale de l'étain.—*Comptes Rendus Acad. Sci. Paris*, 1955, t. 240, N 24.

Gasperin H. Contribution à l'étude de quelques oxydes doubles que forme le tantale avec l'étain l'uranium et le calcium.—*Bull. Soc. fran. min.* 1960, t. 83, N 1—3.

Goldschmidt H. I. An x—ray investigation of system between Niobium pentoxide and certain additional oxides.—*Metallurgi.* 1960, v. 62, N 379.

Henriques A. Ferriferous rutile and ferriferous cassiterite.—*Ark. min. geol.* 1963, 3, H. 4.

Kue T. S. A variety cassiterite in pegmatites.—*Scientia Sinica*, v. 11, N 6, 1962.

Lawrence L. G. Crystal habit of wolframite as an indication of relative temperature of formation.—*N. J. Miner. Monatshefte*, H. 11/12, 1961.

Leutwein F. Die Wolframitgruppen Mineralagerstättenkundliche Untersuchungen.—*Freiberger Forschungsh.* 8, 1951.

Little W. M. Inclusions in cassiterite and associated minerals.—*Econ. geol.* 1960, v. 55, N 3.

Newhaus A., Noll W. Zur Kristallchemie des Zinnsteins.—*Naturwissenschaften*, 36, H. 1, 1949.

Noll W. Zur Kristallchemie des Zinnsteins.—*Heidelb. Veir. Mineral. Petrogr.* 1, H. 5—6, 1949.

Ofstedall J. Contribution to the geochemistry of tungsten.—*Bull. geol. Inst. Univ. Uppsala*, v. 40, 1966.

Ram d'ohr P. Magnetische Cassiterite.—*Bull. Comm. geol. Finland*, N 196, 1961.

Rible P. H., Halle M. R. Microprobe cathodeluminescence and X—ray emission studies of cassiterite.—*Geol. Soc. America, Spec. Papers*, N 87, 1966.

Sasaku A. Variation of unit cell parameters in wolframite series.—*Miner. Journ.* 1959, v. 2, N. 6.

Schröcke H. Präzisions gi Herkonsten—hefte Bestimmung von SnO_2 .—*Neues Jb. Miner. Eh. Stuttgart*, 1959, H. 5, 1.

Schröcke H. Isomorphiebeziehungen in der Wolframitgruppe.—*Beitr. Mineral u. Petrogr.* Bd. 7, Hft. 3, 1960.

Strunz H. *Mineralogische Tabellen*, 3 Aufl. Leipzig, 1957.

Takano, Kotoyo. The relation between lattice constants and chemical components in wolframite series.—*Journ. Japan association miner. petrogr. a oc. geml.*, 1957, v. 41, N 1.

Taylor R. G., Hosking K. F. G. Manganese—Iron Ratios in Wolframite, South Crofty Mine, Cornwall.—*Economic Geology*, v. 63, 1970.

Toubeau G. Propriétés optique des wolframites un diascopie infrarouge.—*Ann. Soc. Geol. Nord.*, t. 84, 1964.

Young B. B., Millman A. P. Microhardness and deformation characteristics of ore minerals. — Bull. Inst. Min. Met. Trans. 73, 1964.

Williams F. A., Mehan J. A., Paulo K. L., John T. U., Rush-ton H. Y. Economic geology of the decomposed columbite-bearing granites, Jos Plateau, Nigeria. — Econ. Geol. N 4, 1956.

Vorma A., Siivola J. Sukulaite — $Ta_2Sn_2O_7$ and wodginite as inclusions in cassiterite in the granite pegmatite in Sikula, Tammela in SW Finland. — Bull. de la Commission Geologique de Finlande, N 220, 1967.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	3
I. Касситериты	5
Глава I. Минеральные парагенетические ассоциации касситеритовых руд	5
Глава II. Особенности химического состава касситеритов	14
Глава III. Кристаллохимические и физические свойства касситеритов	26
Глава IV. Форма нахождения примесей тантала и ниобия в касситеритах	52
Глава V. Типоморфные особенности касситеритов из месторождений различных оловорудных формаций	69
II. Вольфрамиты	77
Глава VI. Минеральные парагенетические ассоциации вольфрамитовых руд	77
Глава VII. Особенности химического состава вольфрамитов	79
Глава VIII. Кристаллохимические и физические свойства вольфрамитов	88
Глава IX. Форма нахождения примесей тантала и ниобия в вольфрамитах	110
Заключение	121
Список литературы	124

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
М-ВО ГЕОЛОГИИ СССР

ИН-Т МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И
КРИСТАЛЛОХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Инна Евгеньевна Максимиук

КАССИТЕРИТЫ И ВОЛЬФРАМИТЫ

Редактор издательства Л. С. Цаплина
Технический редактор В. В. Соколова
Корректор Э. И. Капульская

Сдано в набор 6/II 1973 г. Подписано в печать 12/VI 1973 г. Т-09933. Формат 60×90^{1/16}. Бумага № 1. Печ. л. 8,50. Уч.-изд. л. 8,27. Тираж 1000 экз. Заказ № 92/11-156—14. Цена 83 коп.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, 1/19.
Ленинградская картографическая фабрика объединения «Аэрогеология»