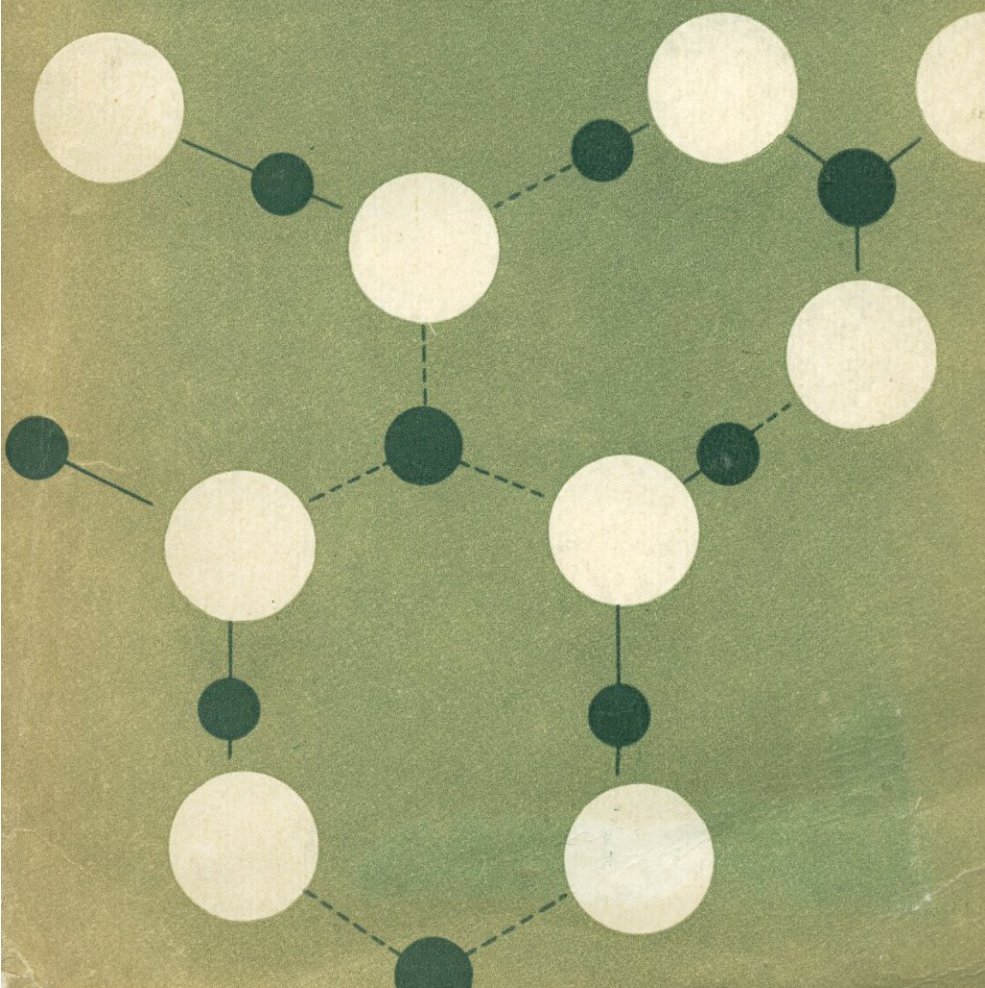


С. М. АЛЕКСАНДРОВ

В. Л. БАРСУКОВ

В. В. ЩЕРБИНА

# Геохимия эндогенного бора



АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА

ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

550.4

С. М. АЛЕКСАНДРОВ

В. Л. БАРСУКОВ

В. В. ЩЕРБИНА

Геохимия  
эндогенного  
бора

766



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА 1968



В монографии рассматриваются вопросы кристаллохимии и минералогии боратов и боросиликатов, распространенность бора и формы нахождения его в рассеянном состоянии и металлогенетической специализации интрузий. Основное внимание обращено на условия мобилизации бора гидротермальными растворами, формы его миграции и условия образования месторождений эндогенных боратов и боросиликатов. Широко освещаются особенности эндогенных и экзогенных изменений первичного боратового и боросиликатового оруденений. На основании изложенного материала приводятся геохимические и оценочные критерии для поиска различных типов эндогенных месторождений бора. Табл. 29. Иллюстраций 59. Библ. 185.

Ответственный редактор

доктор геол.-мин. наук **В. В. ЩЕРБИНА**

Быстрое развитие в последние годы новой техники привело к резкому возрастанию потребности народного хозяйства в целом ряде полезных ископаемых. Весьма существенно возросло и потребление бора. Это в свою очередь обусловило интенсификацию поисково-разведочных работ на бор, поиски новых минеральных источников борного сырья.

В процессе этих работ был выявлен новый для нашей страны перспективный источник бора: боратовые и боросиликатовые скарновые месторождения бора. В литературе последних лет, посвященной описанию месторождений бора, резко доминирующее положение занимают материалы, посвященные именно скарновым месторождениям бора. Но эти разрозненные и иногда противоречивые данные требуют критического рассмотрения и обобщения особенно в области геохимии бора, условий образования боратовых и боросиликатовых скарновых месторождений.

В настоящей работе изложен материал, полученный авторами в процессе многолетнего изучения условий образования скарновых месторождений бора, геохимических особенностей их формирования, а также результаты экспериментальных исследований, моделирующих природные процессы рудообразования. Все это резко отличает предлагаемую работу от недавно опубликованной «Геохимии бора» Хардера (1965), в которой приводятся в основном данные по содержанию бора в различных породах и минералах.

В настоящей монографии рассматриваются данные по минералогии и кристаллохимии боратов, распространенность бора и формы его нахождения в осадочно-метаморфических и магматогенных породах в связи с вопросом металлогенической специали-

зации интрузий. Обращается внимание на вероятные источники бора в гидротермальных растворах. Подробно рассматриваются условия образования месторождений эндогенных боратов и боросиликатов. Освещаются особенности эндогенных и экзогенных изменений первичного боратового и боросиликатового оруденения. На основании изложенного материала приводятся геохимические поисковые признаки эндогенных боратовых и боросиликатовых месторождений.

Изучение скарновых месторождений бора в нашей стране началось практически только десять лет назад, поэтому еще целый ряд вопросов геохимии бора в эндогенных процессах неясен. В связи с этим некоторые высказанные в книге положения носят дискуссионный характер. Но в то же время авторы надеются, что изложенный в монографии материал поможет более правильному пониманию условий образования эндогенных скарновых месторождений бора и целенаправленному проведению поисково-разведочных работ на бор.

Книга в равной степени может быть полезна как для научных работников, аспирантов и студентов, так и для огромной армии инженеров-геологов, ведущих поиски, разведку и изучение скарновых месторождений бора.

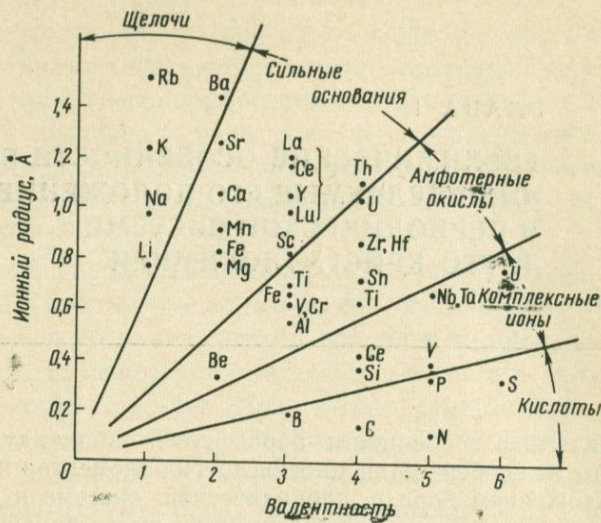
## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БОРА, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ЕГО ПОЛОЖЕНИЕМ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ И ЕГО КРИСТАЛЛОХИМИЕЙ

Геохимические особенности бора весьма индивидуальны — они отличны от особенностей многих других элементов и определяются положением бора в периодической системе и его кристаллохимией. Своеобразие геохимии бора имеет большое практическое значение: бор хорошо обособляется от многих других элементов и поэтому, несмотря на небольшое распространение в земной коре — около 0,007% по Турекьяну и Ведеполу (Turekian, Wedepohl, 1961) или 0,012% по А. П. Виноградову (1962), образует крупные промышленные месторождения своих минералов.

Весьма характерно, что, находясь в третьей группе периодической системы, бор является единственным кислотным элементом и единственным неметаллом в этой группе.

Кислотные свойства бора следуют из сочетания двух факторов: относительно высокой валентности ( $3^+$ ) и очень небольшого размера иона  $B^{3+}$ , равного 0,20 Å (Гольдшмидт, 1938) или 0,23 Å (Ahrens, 1952). При образовании гидроксида  $B(OH)_3$  бор благодаря небольшому размеру своего катиона, т. е. близости отрицательно заряженного кислорода к положительно заряженному ядру (бора), настолько сильно к себе притягивает кислород гидроксила, что отрывает его от водорода, образуя при этом анион  $BO_3^{3-}$  и освобождая  $3H^+$ , которые и обуславливают кислотную реакцию. Слабокислые свойства борной кислоты объясняются неполнотой протекания этого процесса (фиг. 1). Кроме ортоборной кислоты ( $H_3(BO_3)$ ) бор способен, теряя молекулу воды, образовывать метаборную кислоту ( $H(BO_2)$ ) и более сложно построенные диортоборную  $H_4B_2O_5$  и тетраборную  $H_2B_4O_7$  кислоты, а также еще более сложные кислоты, например  $H_4B_6O_{11}$ , которые объединяются под общим названием изополикислот (в отличие от гетерополикислот).

Способностью к образованию изополикислот кроме бора обладают кремний и фосфор, ванадий и хром, ниобий и молибден, тантал, вольфрам и уран, т. е. элементы, располагающиеся по



Фиг. 1. Химический характер элементов в зависимости от соотношения валентности и радиуса иона

крутой диагонали в средней части периодической системы элементов.

По своей способности к образованию изополикислот (углерод и азот образуют только  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{NO}_3^-$ -анионы) бор очень близко аналогичен кремнию. Это проявляется и в образовании  $\text{BF}_4^-$ - и  $\text{SiF}_6^{2-}$ -анионов и в весьма легкой гидролизуемости  $\text{BCl}_3$  и  $\text{SiCl}_4$ , особенно  $\text{B}_2\text{S}_3$  и  $\text{SiS}_2$ , а также в образовании легкорастворимых щелочных боратов и силикатов и в трудной растворимости всех других боратов и силикатов.

Бор как бы имитирует аналог кремния — элемента 4-й группы. Объясняется это тем, что бор, обладая порядковым номером 5, имеет очень просто построенный атом, вокруг ядра которого, несущего пять положительных зарядов, на электронной оболочке  $k$  расположены два невалентных электрона, а на следующей оболочке  $l$  — три валентных электрона бора. И хотя электроны оболочки  $k$  в валентности не участвуют, у элементов с наиболее просто построенными атомами — лития, бериллия, бора — электроны серии  $k$  как бы дополняют атом еще одним электроном, делая эти атомы подобными атомам соседней группы периодической системы. Поэтому плохой растворимостью своей углекислой и фтористой солей литий напоминает магний, бериллий по очень многим свойствам напоминает алюминий, а бор по указанным выше свойствам — кремний. Элементарный бор также по многим признакам сходен с кремнием.

В отличие от соседних элементов — углерода и азота, образующих летучие окислы —  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , — бор образует

$B_2O_3$ , плавящийся при  $577^\circ$  и кипящий при  $1860^\circ$  С. Несмотря на такую высокую температуру плавления,  $B_2O_3$  (соединяясь с водой в борную кислоту) способен перегоняться с парами воды. Это свойство объясняется значительной ковалентностью связи в соединении  $B_2O_3$ .

Простота строения атома бора объясняет большой поперечник захвата его ядра, т. е. высокую способность к ядерным реакциям, приводящим к разрушению атомов бора. Таким образом, бор является одним из «топливных» элементов, расходуемых в качестве «ядерного горючего» в ядерных превращениях химических элементов космоса. Отсюда становится понятным пониженное содержание в космосе бора — 0,23, бериллия — 0,19 и лития — 1, тогда как распространенность углерода выражается величиной 80 000 (за эталон принята распространенность кремния — 10 000). Будучи мало распространенным в космосе, бор, бериллий и литий являются мало распространенными и в земной коре.

Средняя распространенность бора в земной коре (в %):

Автор

0,012	А. П. Виноградов, 1962
0,013	А. П. Виноградов, 1956
0,013	Дж. Грин (Green, 1959)
0,0003	Б. Мэзон (Mason, 1958)
0,013	Ранкама, Сахама (Rankama, Sahama, 1950)

К. К. Турекьян и К. Г. Ведеполь (Turekian, Wedepohl, 1961) дают такие цифры распространенности бора (в  $g/t$ ):

Ультраосновные породы . . . . .	3
Базальт . . . . .	5
Богатые кальцием граниты . . . . .	9
Бедные кальцием граниты . . . . .	10
Сиениты . . . . .	9
Сланцы . . . . .	100
Песчаники . . . . .	35
Карбонаты . . . . .	20

Глубоководные осадки

Глины . . . . .	230
Карбонаты . . . . .	55

Аномально высокое содержание бора в осадочных породах, по сравнению с породами изверженными, обусловлено резко повышенным содержанием бора в воде океанов (6  $g/t$ ), что составляет от привноса с продуктами выветривания горных пород, согласно В. М. Гольдшмидту (1938), около 260%. Это может быть объяснено поступлением в морскую воду очень больших количеств

бора при вулканических извержениях, что подтверждается наличием летучих борных соединений в продуктах современной вулканической деятельности.

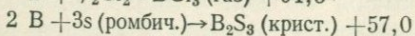
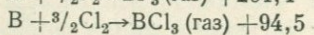
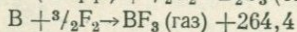
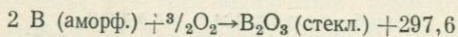
Характер распределения бора в различных типах горных пород представляет практический интерес в связи с относительно малой распространенностью бора в земной коре. По величине атомного веса 10,81 бор относится, по А. Е. Ферсману (1931), к числу элементов, атомный вес которых выражается формулой  $4q+3$  (где  $q$  есть некоторое целое число). Сюда относятся также и такие элементы, как литий (7), фтор (19), натрий (23), алюминий (27), фосфор (31), хлор (25), калий (39), марганец (55), цирконий (91), олово (119), т. е. элементы, накапливающиеся в пегматитах гранитной магмы.

Атомный вес бора складывается из двух изотопов бора с атомными весами 10 и 11. Их относительная распространенность:  $B^{10} = 19,61\%$ ;  $B^{11} = 80,39\%$ , т. е. это тот редкий случай, отмечающийся для небольшого числа химических элементов с нечетными порядковыми номерами (H, Li, B, K, V, La, Ta), когда изотоп с нечетным атомным весом преобладает над изотопом с четным атомным весом.

В настоящее время рядом ученых проводятся исследования изменения изотопных отношений бора в минералах и горных породах различного происхождения. Однако такой четкой картины, как для кислорода, углерода и серы, для бора еще не получено.

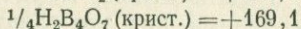
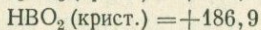
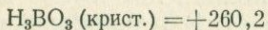
Атомный радиус бора благодаря просто построенному атому очень небольшой — 0,91 Å. Но если легкие неметаллические элементы, такие, как фтор, кислород, азот, образуют состоящие из двух атомов молекулы трудно сжижаемых газов, у бора, как у углерода и кремния, широко проявлена тенденция к полимеризации с образованием «гигантских молекул». В этом также сказывается сходство бора с кремнием. Элементарный бор — чернобурый порошок небольшого удельного веса (2,34) с очень высокой температурой плавления 2075 и кипения 3860°С, во многом сходный с аморфным углеродом и кремнием.

Теплоты образования соединений бора ( $\Delta H^0$ ) с кислородом, фтором, хлором и серой следующие (в ккал/моль):

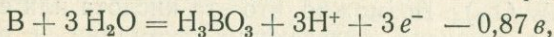


Эти данные показывают, почему в природе бор встречается почти исключительно в виде окисных соединений, редко — в виде фтористых минералов (авогадрит  $\text{KBF}_4$ , ферручит  $\text{NaBF}_4$ ) и не встречается в виде очень легко гидролизуемых хлористых и сернистых соединений.

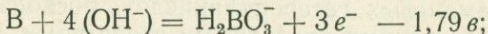
Теплоты образования главнейших борных кислот (в ккал/моль):



Очень большая теплота образования  $\text{B}_2\text{O}_3$  и окислительно-восстановительный потенциал реакции (в кислой среде):



а в щелочной:



характеризуют бор как типичный литофильный элемент, не способный встречаться в природе в самородном состоянии (сходство с кремнием и отличие от углерода).

Литофильный характер бора проявляется и в том, что, отдав три валентных электрона, он образует  $\text{B}^{3+}$ , обладающий внешней (и вообще у него единственной) электронной оболочкой инертного газа (гелия). Этим обстоятельством, слабой экранированностью ядра атома бора электронными оболочками и малым размером иона  $\text{B}^{3+}$  (0,20—0,23 Å) объясняется столь высокая теплота образования  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Литофильность бора определяет его нахождение в природе в виде кислородных (и отчасти фтористых — флюоборит) соединений и в эндогенных образованиях — связь с силикатными породами, но не с сульфидными рудами халькофильных элементов (хотя турмалин и датолит иногда и ассоциируют с сульфидными рудами). Бор в природе сульфидов не образует. Он также не встречается в самородных металлах, платиноидах, никелистом железе или в кобальт-никелевых арсенидах, т. е. халькофильные и сидерофильные тенденции у бора совершенно отсутствуют.

За высокую способность к накоплению в морской воде В. М. Гольдшмидт (1938) назвал бор «талассофильным» элементом.

Нахождение бора в природе только в виде трехвалентных соединений указывает на отсутствие у бора окислительно-восстановительных реакций. Это в значительной степени «сокращает» его геохимические проявления и указывает на невозможность концентрации или рассеяния бора в окислительно-восстановительных реакциях земной коры, за исключением случаев, когда восстановленные или окисленные катионы других элементов дают труднорастворимые бораты. Это имеет значение при геологических поисках борных руд.

В отличие от окислительно-восстановительных процессов гораздо большее значение в геохимии бора имеют процессы комплексообразования. Высокая комплексообразующая способность бора определяется небольшим размером его катиона и сравни-

тельно высокой валентностью. При образовании как изополи-кислот, так и гетерополикислот имеют значение координационные числа бора (3 и 4). В гетерополикислотах бор играет роль центрального атома, а силикатные, молибдатные, вольфраматные анионы — роль аддендов, как это следует из состава сирлезита  $\text{Na}(\text{B}(\text{SiO}_3)_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ридмергнерита  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ , а также искусственных соединений типа боровольфрамовой кислоты состава  $\text{H}_5\text{B}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4$ . Возможно, что эта кислота или ее соли присутствуют во флюидах, отлагающих турмалин и вольфрамит. Химический состав сирлезита нельзя объяснить иначе, как с позиции борокремниевых гетерополикислот, поскольку бор обладает слишком большими кислотными свойствами, чтобы образовывать силикаты. Об этом свидетельствует и величина ионного потенциала бора

$$\frac{w}{r_i} = \frac{3}{0,20} = 15, \quad \text{тогда как, по Г. Рамбергу}$$

(Ramberg, 1954), максимальное значение ионного потенциала для катионов, способных образовывать силикаты, имеет бериллий ( $\text{Be}^{2+} = 5,88$ ). У всех других эта величина меньше. Даже  $\text{Ti}^{4+}$ , у которого эта величина много меньше (6,25), чем у бора, не способен соединяться с  $\text{SiO}_2$ : рутил находится в парагенезисе с кварцем. Комплексообразование увеличивает размер небольшого аниона слабой борной кислоты, а кислотность борной гетерополикислоты значительно сильнее. Достаточно напоминания старой химико-аналитической метод объемного определения борной кислоты. Непосредственно титровать щелочью борную кислоту нельзя — она для этого слишком слабая, но если прибавить в раствор глюкозы (не реагирующей со щелочью), то глюкоза в качестве адденда входит в состав комплексного бороглюкозного аниона. Размер аниона становится много крупнее, кислотные свойства возрастают, и становится возможным такую кислоту титровать щелочью. Нечто аналогичное происходит и при образовании в природных условиях борных гетерополикислот, сила которых достигает того, что они приобретают способность разлагать такой устойчивый минерал, как биотит, образуя при этом турмалин. Даже с переходом от  $\text{HBO}_2$  к ее фторзамещенному деривату —  $\text{HBF}_4$  мы наблюдаем заметное усиление кислотных свойств.

Борная кислота ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) является одной из самых слабых минеральных кислот, что характеризуется ее константами диссоциации:

$$K_1 = 5,8 \cdot 10^{-10} \quad (\text{по другим данным } 6,5 \cdot 10^{-10} \text{ и } 7,3 \cdot 10^{-10}),$$

$$K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13},$$

$$K_3 = 1,6 \cdot 10^{-14};$$

для метаборной кислоты ( $\text{HBO}_2$ )

$$K = 7,5 \cdot 10^{-10};$$

для  $\text{H}_2\text{BO}_7^-$

$$K = 10^{-4}.$$

Величина рН 1%-ного раствора  $\text{HBO}_2=4,94$ ; рН 0,1 н. раствора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7=9,18$ .

Для сравнения приведем константы диссоциации других кислот: для угольной кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )

$$K_1 = 3,7 \cdot 10^{-7},$$

$$K_2 = 5,7 \cdot 10^{-11};$$

для сероводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{S}$  в воде)

$$K_1 = 1,2 \cdot 10^{-7},$$

$$K_2 = 1 \cdot 10^{-15};$$

для метакремневой кислоты ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ )

$$K_1 = 1 \cdot 10^{-10};$$

$$K_2 = 2 \cdot 10^{-12}.$$

Эти данные показывают, что в природных растворах, содержащих свободные  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  борная кислота может находиться только в свободном состоянии.

В частности, в fumarолах, в районах современного вулканизма, с парами воды, содержащими  $\text{CO}_2$  и какое-то количество  $\text{H}_2\text{S}$ , выносятся заметные количества свободной борной кислоты.

Степень дегидратации борных кислот выражается уменьшением отношений  $\text{H}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{O}/\text{B}$  (табл. 1).

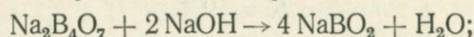
Таблица 1

Степень дегидратации борных кислот

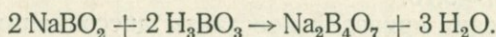
Состав борной кислоты	$\frac{\text{O}}{\text{B}}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{B}_2\text{O}_3}$	Минералы, соответствующие данной кислоте
$\text{H}_3\text{BO}_3$	3	3	Сассолин, еремеевит, ашарит
$\text{HBO}_2$	2	1	Пинноит, бораты Са (нифонтвит и др.)
$\text{H}_{10}\text{B}_{14}\text{O}_{26}$	1,9	0,71	Борацит
$\text{H}_4\text{B}_6\text{O}_{11}$	1,83	0,67	Гидроборацит, колеманит
$\text{H}_3\text{B}_5\text{O}_9$	1,8	0,6	Улексит
$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1,75	0,5	Бура
$\text{H}_{10}\text{B}_{22}\text{O}_{38}$	1,73	0,454	Калиборит
$\text{H}_4\text{B}_{14}\text{O}_{23}$	1,66	0,29	
$\text{B}_2\text{O}_3$	1,5	0	

Отмечается, что начало дегидратации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  происходит при  $85^\circ$ , при  $105^\circ$  образуется  $\text{HBO}_2$  и при  $160^\circ$  образуется  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

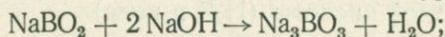
Простейшие щелочные борнокислые соли связаны между собой следующими равновесными реакциями:



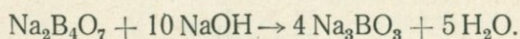
и обратно



Это свидетельствует о том, что если 0,1 н. раствор  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  обладает  $\text{pH}=9,18$ , то  $\text{NaBO}_2$ , образующийся в результате прибавления  $\text{NaOH}$ , и  $\text{NaBO}_2$ , дающий с  $\text{H}_3\text{BO}_3$  буру ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), должен обладать более щелочной реакцией, чем бура:



или



Это указывает на то, что  $\text{Na}_3\text{BO}_3$  обладает еще более щелочными свойствами. Таким образом, мы приходим к весьма важному выводу, касающемуся химии боратов: строение и состав боратного аниона зависят от степени щелочности или кислотности среды и от химической природы того катиона, с которым образуется данный борат (Валяшко, Годэ, 1960).

Очень интересны исследования, проведенные Шефером и Зивертсом (Schäfer, Sieverts, 1941). Ими было обнаружено, что по мере прибавления хлорида щелочного и особенно щелочноземельного металла кислотные свойства борной кислоты значительно возрастают; в порядке возрастания кислотных свойств эти компоненты располагаются следующим образом:  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ . Еще сильнее действует  $\text{CaBr}_2$ . Исходя из представлений об ионном потенциале и относительной гидратации (число молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на ион), авторы обнаружили закономерное возрастание кислотных свойств борной кислоты, определяемых кажущейся «константой диссоциации» борной кислоты в двумольном солевом растворе хлоридов (табл. 2).

Таблица 2

«Константы диссоциации» борной кислоты

Катион хлоридов	$K_x \cdot 10^9$	Ионный потенциал $\theta = \frac{w_e}{r_i}$	Относительная гидратация
K	0,9	0,0361	7,4
Na	2,2	0,0490	16,2
Li	5,0	0,0616	22,4
Ba	58	0,0672	25,1
Sr	110	0,0757	29,1
Ca	295	0,0907	33,4

Эти данные проливают свет на изменение кислотности боратного иона в хлоридных растворах. В хлоркальциевых растворах, достаточно широко распространенных в глубинных водах, кислотные свойства борной кислоты сильно возрастают.

М. Г. Валяшко (1953) отмечает, что Са и Mg могут рассматриваться как ионы-осадители для борат-ионов. Однако избыток хлоридов этих металлов удерживает бор в растворе, образуя, надо думать, комплексные соединения.

Так как борацит, калиборит и другие боратные минералы приурочиваются к пласту сильвинита, влияние хлоридов на повышение кислотности борной кислоты будет минимальным, а сам процесс, видимо, обусловлен тенденцией бора к накоплению в остаточных рассолах, одновременно обогащенных более растворимыми калиевыми солями по сравнению с натриевыми.

Из всех борных кислот летучестью в парах воды обладает только  $H_3BO_3$ , что может быть объяснено сходством состава  $B(OH)_3$  с  $BF_3$  (пл.  $-128^\circ$ , кип.  $-100^\circ C$ ) и  $BCl_3$  (пл.  $-108^\circ$ , кип.  $+18^\circ C$ ). Таким образом, граница летучести галогенидов проходит между бором и бериллием и бором и алюминием, а летучесть окислов проходит между летучими  $CO_2$ ,  $NO_2$  и нелетучим бором.

Летучесть галогенидов бора и летучесть борной кислоты в парах воды определяются ковалентностью связи в борных соединениях, обусловленной малыми размерами и относительно высокой валентностью  $B^{3+}$ .

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ  
ЭНДОГЕННЫХ БОРАТОВ

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ БОРА

Кристаллохимия бора в его природных соединениях (боратах) определяется малым размером иона  $0,20 \text{ \AA}$  (Pauling, 1927) или  $0,23 \text{ \AA}$  (Ahrens, 1952) при сравнительно высокой валентности бора, равной 3. А это значит, что анион кислорода очень близко подходит к высоковалентному иону бора, который в силу этого в значительной степени утрачивает свою ионность, и борокислородные соединения имеют существенно ковалентный характер, образуя борокислородные анионы. Отношение валентности бора к ионному радиусу («ионный потенциал») составляет 15 (по Полингу) или 13 (по Аренсу), что превышает число 10, выше которого в секторе диаграммы ионных потенциалов все элементы (Si, P, S, C, N и др.) находятся только в форме оксианионов.

Однако в отличие от  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ -анионов (ионные потенциалы более 15), не способных к полимеризации с образованием изополикислот, бор занимает в периодической системе верхнее положение диагонального ряда элементов, образующих изополикислоты:

III	IV	V	VI
B			
	Si	P	
	(Ti)	V	Cr
		Nb	Mo
		Ta	W
		Pa	U

По величине катион-кислородного отношения (по Гольдшмидту  $0,20 : 1,32 = 0,151$ ; по Аренсу —  $0,174$ ) бор располагается у нижнего предела координационного числа 3 ( $\geq 0,15 \leq 0,22$ ), т. е. он может образовывать с кислородом только треугольники на плоскости. Но вследствие значительной ковалентности химической связи бора, его поляризующего действия по отношению к кислороду у бора проявляется способность привлечения к себе

еще одного иона кислорода с образованием борокислородного тетраэдра, в котором координационное число бора становится равным 4.

Однако для бора все же более типичными являются треугольники, чем тетраэдры. «Термохимический» радиус  $\text{BO}_3^{3-} = 1,91 \text{ \AA}$  (Яцимирский, 1951). Борокислородные расстояния: в треугольнике — 1,37  $\text{ \AA}$ , в стеклах — 1,39, в цепочечных метаборатах — 1,36, в кольцевых — 1,33 и в тетраэдре — 1,48  $\text{ \AA}$ . Ребро  $\text{BO}_3(\text{OH})$ -тетраэдра  $\sim 2,45 \text{ \AA}$  (Павлов, Белов, 1959). Некогда существовавшие предположения, что борокислородные тетраэдры характерны только для эндогенных минералов, были опровергнуты обнаружением тетраэдров в очень многих боратах осадочного происхождения (бура, терчит, пробертит, борацит и др.).

Определяющим является не генезис борного минерала, а отношение окислов основания к  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Если на один  $\text{B}_2\text{O}_3$  приходится более одного  $\text{M—O}$ , то бор будет находиться только в треугольниках.

Дж. Эдвардс, Г. Моррисон, В. Росс и И. Шульц (Edwards а. о., 1955) изучили структуру боратного иона в водных растворах, которая на основании рентгенометрических измерений и исследований в инфракрасном свете, Раман-спектров и т. д. определена в виде  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , т. е. в виде ортоборной кислоты, присоединившей к себе ион гидроксила  $\text{OH}^-$ , следовательно, и в данном случае у бора проявляется тенденция к четверной координации.

Из борокислородных треугольников слагаются следующие структурные единицы природных боратов:

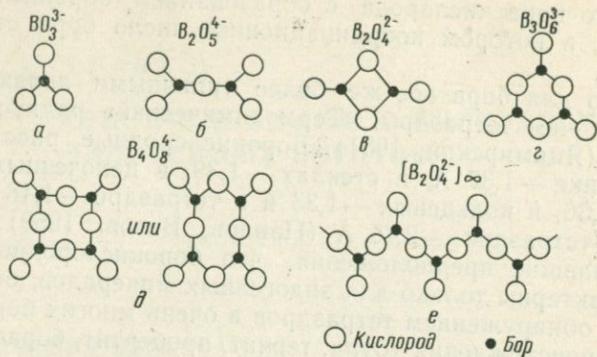
1) изолированные (свободные) треугольники существуют в ортоборатах  $\text{BO}_3^{3-}$  (фиг. 2, а), например, котоит  $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ ;

2) два треугольника с общим атомом кислорода —  $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$  — пиробораты (см. фиг. 2, б), например, суанит  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ;

3) два треугольника, обобщившие два кислородных атома —  $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$  — метабораты (см. фиг. 2, в), которые могут образовывать трехчленные (см. фиг. 2, г) и четырехчленные кольца (см. фиг. 2, д) или даже бесконечные цепочки метаборатного состава (см. фиг. 2, е), напоминающие пироксеновые цепочки в силикатах.

Борокислородные тетраэдры могут слагаться не только кислородом, но при меньшей насыщенности основаниями также и группой  $(\text{OH})^-$ , образуя  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . В качестве примера борных минералов, содержащих только тетраэдры, могут быть названы: сингалит  $\text{MgAlBO}_4$ , бегьерит  $(\text{Ta}, \text{Nb})\text{BO}_4$ , а из боросиликатов — данбурит  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Многочисленные борные минералы имеют в своей структуре как треугольники, так и тетраэдры. Так, индерит, курнаковит и мейергофферит содержат один треугольник и два тетраэдра, бура состоит из двух треугольников и двух тетраэдров, а эскур-



Фиг. 2. Типы боро-кислородных сочленений

*a* — изолированный треугольник  $BO_3$  (ортобораты); *б* — двоянный треугольник (пироборатный анион); *в* — двоянный треугольник с двойной связью (метабораты); *г* — трехчленное боратное кольцо (метабораты); *д* — четырехчленное боратное кольцо (метабораты); *е* — бесконечная (пироксенонидная) метаборатная цепочка

рит соответственно из трех и двух, улексит — из двух и трех, пандермит — из одного и четырех и борацит — из четырех треугольников и одного тетраэдра. И треугольники и тетраэдры могут сочленяться с посторонними анионами, например, при наличии треугольников присутствует кислородный анион — в лювигите  $(Mg, Fe)_2Fe^{3+}(O_2)VO_3$ , фтор — в ноцерине  $Mg_3(F_3)VO_3$ ,  $PO_4^{3-}$ -анион — в симаните  $Mn_3(PO_4)VO_3 \cdot 3H_2O$ . При наличии тетраэдров посторонние анионы устанавливаются в типлите. Построенные из тетраэдров и треугольников структуры также могут содержать посторонние анионы, как, например, гильгардит с хлором; гейдронит с сульфатной группой и т. д.

По аналогии с кристаллохимической систематикой силикатов дается систематика и для боратов, например, в работе Х. Теннисон (Tennynson, 1963):

1. Незобораты содержат обособленные  $B(O, OH)_3$  или тетраэдрические комплексы.

2. Соробораты треугольники или тетраэдры, которые путем сочленения через общие атомы кислорода превращаются в более крупные, но конечные структуры.

3. Инобораты — одномерно-бесконечные цепочки, состоящие из треугольников и (или) тетраэдров.

4. Филлобораты — бесконечные слои, состоящие из треугольников и тетраэдров.

5. Тектобораты — бесконечные каркасы, сочлененные в трех измерениях треугольниками и тетраэдрами борокислородных анионов.

К числу незоборатов относятся такие борные минералы, как ашарит (ссайбелиит), норденшельдин, еремеевит, котоит и джимбоит, пинакиолит, людвигит, ноцерин, флюоборит, сингалит и др.; соробораты: суанит, люнебургит, ноблеит, бура, индерит, улесит, пандермит, калиборит и др.; инобораты: моноклинная метаборная кислота, витчит, колеманит, кернит, преображенскит и др.; филлбораты: фабианит, гильгардит; тектобораты: гамбергит, родицит, борацит и др.

Особо должны быть рассмотрены борсодержащие силикаты. Силикаты с  $\text{VO}_3$ -треугольниками: турмалин, дюмортьерит, стилвеллит, тритомит, капеленит. Силикат с  $\text{VO}_3$ -треугольниками и  $\text{VO}_4$ -тетраэдрами: говлит. Силикаты с  $\text{VO}_4$ -тетраэдрами: аксинит, корнерупин, датолит, гомилит.

Филлосиликат со слюдяной структурой: манандонит.

Тектосиликаты: данбурит, ридмергнерит.

Фторобораты представлены двумя минералами, содержащими обособленные  $\text{BF}_4^-$ -тетраэдры: авогадрит  $\text{KBF}_4$ ; ромбо-дипирамидальный  $D_{2h}^{16}$  — *Pnma*; ферручит  $\text{NaBF}_4$ ; также ромбо-дипирамидальный, но относящийся к  $D_{2h}^{17}$  — *Ccmm*;  $a=6,209$ ;  $b=6,825$ ;  $c=6,808$  Å;  $Z=4$ . Тетраэдры  $\text{BF}_4^-$  и ионы натрия образуют решетку типа NaCl. Изоструктурен с ангидритом и  $\text{NaClO}_4$  («Минералы», т. II, вып. 1, 1963, стр. 14 и 15).

В отличие от ферручита авогадрит  $\text{KBF}_4$  образует искаженную решетку типа NaCl, а ионы калия, в отличие от ферручита, имеют координационное число не 6, а 12. Параметры решетки:  $a=8,10$ ;  $b=5,18$ ;  $c=6,64$  Å;  $Z=4$ . Изоструктурен с баритом.

$\text{B}_2\text{O}_3$  — борный ангидрид, в природе не встречается, потому что с водой образует борную кислоту в виде минерала сассолина, встречающегося в продуктах фумарольной деятельности.  $\text{B}_2\text{O}_3$  интересен как простейшее соединение бора, являющееся обязательным компонентом боратов и долгое время считавшееся только стеклообразным.

Структура  $\text{B}_2\text{O}_3$  изучена С. В. Бергером (Berger, 1952). Параметры ячейки:  $a=4,325$ ;  $c=8,317$  Å;  $Z=3$ . Пространственная группа  $C_3^2$  — *P3<sub>1</sub>* и  $C_3^3$  — *P3<sub>2</sub>*. Структура  $\text{B}_2\text{O}_3$  строится двумя сериями тетраэдров  $\text{BO}_4^{5-}$ . Три вершины каждого тетраэдра являются общими для трех соседних тетраэдров и одна вершина для  $2(\text{B}_2\text{O}_3 = \text{BO}_{3/2} + \text{O}_{1/2})$ .

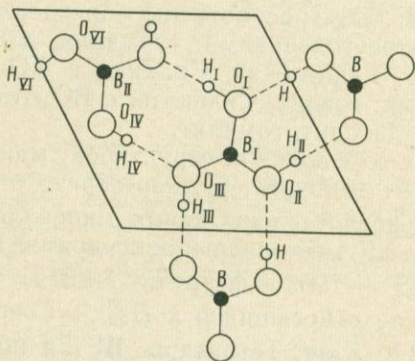
Расстояние O—O в тетраэдрах колеблется от 2,36 до 3,05, а B—O от 1,31 до 2,12 Å. Структура напоминает собою структуры  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварца.

Структура сассолина,  $\text{B}(\text{OH})_3$  — ортоборной кислоты, изучена В. Г. Захариасеном (Zachariasen, 1954). Триклинный, пинакоидальный  $C_1^1$  — *P1*;  $a=7,04$ ;  $b=7,05$ ;  $c=6,58$  Å;  $\alpha=92^\circ 35'$ ;  $\beta=101^\circ 10'$ ;  $\gamma=119^\circ 50'$ ;  $Z=4$ . Расстояния B—O = 1,361; O...O =

$=2,720$ ;  $O-H=0,88$ ;  $O...H=1,84$  Å.  $B-O\Delta OH...O=113,9^\circ$ ;  $B-O\Delta O...H-O=126,1^\circ$ . Структура слоя ортоборной кислоты показана на фиг. 3.

Ортоборатные минералы, как указывалось выше, характеризуются присутствием свободных плоских треугольников  $BO_3^{3-}$ .

Из эндогенных боратов наибольший интерес из этой группы представляют следующие минералы.



Фиг. 3. Структура слоя ортоборной ( $H_3BO_3$ ) кислоты (с водородными «мостиками»), по В. Г. Захарьясену (Zachariasen, 1954)

Людовигит  $(Mg, Fe)_2Fe^{3+}O_2[BO_3]$ , ромбо-дипирамидальный,  $D_{2h}^9$  —  $Pbam$ ;  $a=9,14$ ;  $b=3,05$ ;  $c=12,45$  Å;  $Z=4$ . Структура изучена Такеучи, Ватанабе и Ито (Takeuchi a. a., 1950).

Котоит  $Mg_3[BO_3]_2$ , ромбо-дипирамидальный,  $D_{2h}^{12}$  —  $Pnmm$ ;  $a=5,42$ ;  $b=8,44$ ;  $c=4,52$  Å. Изучен Р. Саданага (Sadanaga, 1948).

Норденшельдин  $CaSn[BO_3]_2$ , ромбоэдрический,  $C_{2v}^2$  —  $R\bar{3}$ , со структурой доломита;  $a=4,86$ ;  $c=15,95$  Å.

Флюоборит  $Mg_3BO_3(F, OH)_3$ , гексагонально-дипирамидальный,  $C_{6h}^2$  —  $P 6_3/m$ ;  $a=9,06$ ;  $c=3,06$  Å;  $Z=2$ . Изучен Такеучи (Takeuchi, 1950).

Сингалит  $MgAlBO_4$ , характеризуется наличием в его структуре  $BO_4$ -тетраэдров. Ромбический,  $D_{2h}^{18}$  —  $Pbnm$ , изоструктурен с оливином;  $a=4,33$ ;  $b=9,88$ ;  $c=5,68$  Å;  $Z=4$ . Межатомные расстояния:  $Al-O=1,90$ ;  $Mg-O=2,10$ ;  $B-O=1,49$  Å. Изучен кларингбуллом и Геем (Claringbulle, Heu, 1952).

Суанит  $Mg_2B_2O_5$  — из группы сороборатов; призматический, моноклинный,  $C_{2h}^5$  —  $P 2_1/a$ ;  $a=12,10$ ;  $b=3,12$ ;  $c=9,36$  Å;  $\beta=104^\circ 20'$ ;  $Z=4$ . Изучен Т. Ватанабе (Watanabe, 1953) и Такеучи (Takeuchi, 1952).

К числу минералов с  $\text{VO}_4$ -тетраэдрами относится боросиликат кальция данбурит,  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Ромбо-дипирамидальный,  $D_{2h}^{16}$  —  $Pbmm$ ,  $a=8,77$ ;  $b=8,03$ ;  $c=7,74$  Å;  $Z=4$ . Обладает счетверенными упорядоченными кольцами, состоящими из  $\text{RO}_4$  — подобно полевым шпатам (Штрунц, 1962). Структура изучена В. В. Бакакиным, В. Б. Кравченко, Н. В. Беловым (1959).

Датолит  $\text{Ca}[\text{BSiO}_4](\text{OH})$ , моноклинно-призматический,  $C_{2h}^5$  —  $P2_1/a$ ;  $a=9,66$ ;  $b=7,64$ ;  $c=4,83$  Å;  $\beta=90^\circ 09'$ ;  $Z=4$ . Бор и кремний образуют общие тетраэдрические слои. Структура изучена П. В. Павловым и Н. В. Беловым (1959).

Аксинит  $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_2[\text{BO}_3\text{OH}(\text{Si}_4\text{O}_{12})]$ , триклинный, пинакоидальный,  $C_1^1 - \bar{P}1$ ;  $a=7,15$ ;  $b=9,16$ ;  $c=8,96$  Å;  $\alpha=88^\circ 04'$ ;  $\beta=81^\circ 36'$ ;  $\gamma=77^\circ 42'$ ;  $Z=2$ . Изучен Т. Ито и И. Такеучи (Ito, Takeuchi, 1952).

Турмалин  $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{Al}_3[(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH}, \text{F})_3]$ , дитригонально-пирамидальный,  $C_{3v}^5 - R3m$ ;  $a_h=15,84-16,03$ ;  $c_h=7,10-7,15$  Å;  $Z=3$ . Структура изучена Н. В. Беловым и Е. Н. Беловой (1949).

## МИНЕРАЛОГИЯ ЭНДОГЕННЫХ БОРАТОВ

В магнезиально- и известково-скарновых месторождениях бора широко распространен комплекс борсодержащих минералов: боратов, карбонато-боратов, боросиликатов и бороалюмосиликатов, многие из которых являются минералами переменного состава. Некоторые из них хорошо изучены (турмалин, аксинит, данбурит, датолит), но ряд минералов, главным образом магнезиально-железистые, магнезиальные и кальциевые бораты и карбонато-бораты, изучены или обнаружены недавно, и их описания отсутствуют в справочной литературе. Часть из них (людвигит, суанит, котоит и флюоборит) слагают промышленно ценные месторождения бора. Настоящее описание преследует цель восполнить этот пробел, вследствие чего нами не рассматриваются вопросы минералогии бороалюмосиликатов (турмалина, аксинита и серендибита) и боросиликатов (данбурита и датолита), достаточно полно описанных в имеющейся справочной литературе.

### Магнезиально-железистые бораты

Магнезиально-железистые бораты серии людвигита — вонсенита наиболее распространены в скарновых месторождениях бора, слагают самостоятельные месторождения и являются наиболее легко диагностируемыми спутниками котоитового, суанитового и некоторых других типов боратового оруденения. В настоящее время известно около 130 месторождений и рудопрояв-

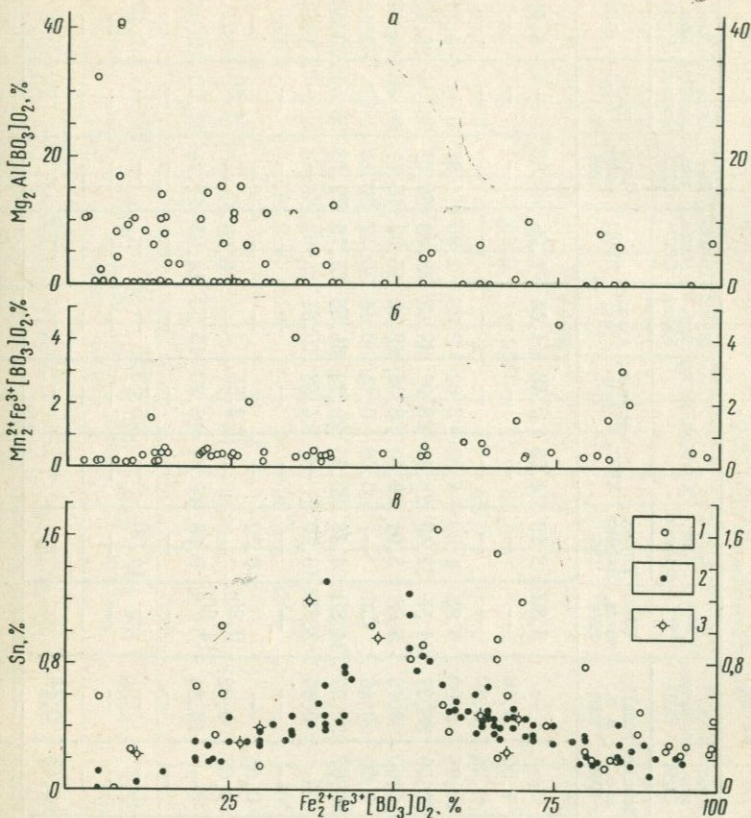
лений рассматриваемых боратов, расположенных в СССР, КНР, США, КНДР, Японии, РСР, ГДР и в ряде других стран.

Этой минеральной серии посвящена обширная литература, но многие вопросы зависимости свойств и структуры от состава боратов исследованы в настоящее время (Schaller, 1911<sub>1, 2</sub>; Niggli, Faesy, 1924; Takeuchi, а. о., 1950; Александров, 1961, 1968; Леонард а. о., 1961, 1962; Бровкин и др., 1963; Александров и др., 1965), равно как и анализ парагенезисов, проведение гидротермального синтеза различных по составу магнезиально-железистых боратов (Tsusue, 1959; Маракушев, 1960; Григорьев и др., 1963; Александров, 1964, 1966; Хитаров, 1965). Совокупность имеющихся данных позволяет с большей степенью детальности рассмотреть минералогию магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита. В этом же разделе представляется рациональным рассмотреть особенности составов и диагностики варвикита, гулсита, пинакиолита и ортопинакиолита, встречающихся с магнезиально-железистыми боратами или близких им по структуре или составу.

### Минералы серии людвигита — вонсенита

Состав магнезиально-железистых боратов этой серии охарактеризован 112 химическими анализами, что позволяет утверждать наличие непрерывного изоморфного ряда от собственно магнезиального ( $Mg_2Fe^{3+}[BO_3]O_2$ ) до собственно железистого ( $Fe^{2+}+Fe^{3+}[BO_3]O_2$ ) членов (табл. 3, фиг. 4). Кроме того, химическими и спектральными анализами в разностях промежуточного состава обнаруживается почти постоянное присутствие алюминия, марганца, олова и титана, вариации содержаний которых отражены графически (см. фиг. 4). Наибольшие количества алюминия, изоморфно замещающего трехвалентное железо (Александров и др., 1965), а не бор (Shannon, 1921; Маракушев, 1960), содержатся в разностях магнезиолюдвигитового состава ( $f=0—25\%$ ). Аномально высокие содержания глинозема (7—12%) определены в магнезиолюдвигитах Северо-Востока СССР (Перцев, Александров, 1964), на месторождении Крестмор, Калифорния, США (Schaller, Vlisidis, 1961) и в Центральном Забайкалье, СССР (Канищев, 1965), в которых 31—41% трехвалентного железа замещен алюминием. Марганец в боратах изоморфен с двухвалентным железом, и его содержание редко превышает 0,2—0,5%  $MnO$ , но иногда, главным образом в высокожелезистых разностях вонсенитового состава ( $f=75—100\%$ ), достигает и 3%.

Особого внимания заслуживает факт почти постоянного присутствия олова в минералах серии людвигита — вонсенита. Спектральным анализом установлено, что во всех пробах содержание олова соответствует или превышает тысячные доли процента, а



Фиг. 4. Состав минералов серии людвигита — вонсенита и содержания в них минералов  $Mg_2Al[BO_3]O_2$  (а),  $Mn^{2+}Fe^{3+}[BO_3]O_2$  (б) и олова (в). Содержания олова приведены по данным автора (1), И. Я. Некрасова (Некрасов и др., 1965) (2) и Б. Леонарда и др. (Leonard a. o., 1962) (3)

в отдельных случаях достигает 0,3—1,65% и лишь в вонсените с Алтая снижается до 0,000n%.

На графике (см. фиг. 4) показаны вариации содержаний олова в магнезиально-железистых боратах серии людвигита — вонсенита на основании наших данных и данных других исследователей (Leonard a. o., 1962; Некрасов и др., 1965). Приведенные данные показывают, что наибольшие количества олова, за редкими исключениями, обнаруживаются в разностях собственно людвигитового состава ( $f=25-75\%$ ) и особенно в боратах с железистостью 50—65%. Олово входит в состав людвигитов в четырехвалентном состоянии и замещает трехвалентное железо.

Таблица 3

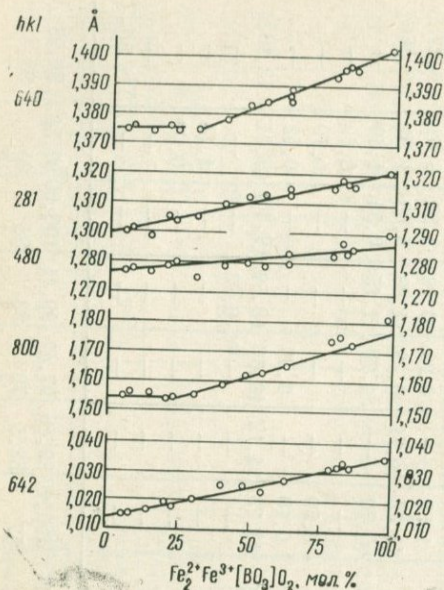
Результаты химических анализов минералов серии людовигита — вонсенита

Компоненты	Магнезиолюдвигит (f=0—25%)														
	Забайкалье			Северо-Восток, СССР	Крест-мор, США	Рэд. Вашингтон, США	Яули, Перу	Коста-бонн, Франция	Хол-Кол, Корея		Хутан-коу, Китай	Забай-калье, СССР	Яку-тия, СССР	Окна де-фер, Ру-мыния	Хол-Кол, Корея
	Кани-щев, 1965	Алек-санд-ров, 1961	Бровкин и др., 1964	Перцев и др., 1964	Schaller а. о., 1961	Schaller а. о., 1962	Ed-wards, 1924	Гитар, Лаффит, 1961	ХК-01	Harada, 1938	Asano, 1943	Ш-011	Мара-кушев, 1959	Koch, 1960	С-59
SiO <sub>2</sub>	2,80	0,37	—	1,19	—	—	3,80	3,19	4,58	0,46	1,64	1,26	0,60 <sup>3</sup>	—	8,11
TiO <sub>2</sub>	3,2	0,06	—	0,11	1,50	0,10	—	—	—	—	—	0,16	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,24	0,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,28	0,47	0,71	11,14	10,97	2,00	0,92	1,90	4,30	3,02	2,36	2,90	1,26	—	4,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,65	34,64	32,37	25,88	22,59	36,77	34,55	22,49	28,40	28,92	32,02	33,83	39,05	36,06	26,43
FeO	3,23	3,32	3,84	4,74	5,60	8,16	5,28	5,01	9,42	8,52	13,22	15,32	15,17	16,39	14,97
MnO	0,06	0,04	—	0,10	0,02	0,16	Сл.	—	0,06	0,14	0,11	0,42	0,24	Сл.	0,12
MgO	41,03	35,24	26,52	40,13	40,67	35,77	34,80	24,48	35,75	29,69	31,55	27,76	29,03	28,55	30,56
CaO	—	5,09	12,19	—	—	0,14	3,75	18,40	—	4,48	0,31	—	—	—	1,52
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	—	—	—	0,05	—	—	0,30	—	—	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	0,30	0,27	0,12	0,07	0,02	0,25	—	—	2,55	—	—	—	1,50	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,45	15,91	12,33	16,89	—	16,84	14,00	9,98	14,94	16,30	15,52	14,05	17,74	17,50	12,04
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>	—	4,00	10,63	—	—	—	—	14,30	—	5,53	—	—	—	—	—
S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,19
F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H. ост.	—	—	—	—	0,48	0,10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	99,77	99,27	99,06	100,20	100,34	100,26	97,34	100,01	97,45	99,61	96,73	96,00	99,09	100,00	99,25
Fe <sub>2</sub> FeBO <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (f)	4,6	5	7,5	7,5	7,5	11,5	9	12,5	14	14	20	21	23,5	24,5	26
Mg <sub>2</sub> AlBO <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (g)	32	2	4	40	40,5	8	?	0	10	14	10	14	6	0	15

Таблица 3 (продолжение)

Компоненты	Людвигит (f = 25—75%)							Вонсенит (f = 75—100%)					
	Северо-Восток, СССР	Якутия, СССР	Северо-Восток, СССР	Якутия, СССР	Саяны, СССР	Северо-Восток, СССР		Риверсайд, США	Алтай, СССР	Северо-Восток, СССР		Камэши, Япония	Джейвилл, Нью-Йорк, США
	Волосатов, 1947	Маракушев и др., 1965	Бровкин и др., 1964	Мельницкий, 1957	361-0229	Александров, 1961	5D-64	Еакле, 1920	Александров, 1961	Бровкин и др., 1964	В-0257	Watanabe а. о., 1954	Leonard а. о., 1961
SiO <sub>2</sub>	0,23	0,46	0,54	1,49	1,20	4,62	1,66	—	—	5,14	1,40	1,16	—
TiO <sub>2</sub>	—	1,21	—	—	—	—	0,16	—	—	0,12	0,15	0,11	0,13
SnO <sub>2</sub>	0,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	15,19	3,46	0,61	—	1,28	0,66	—	—	—	3,51	—	1,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37,67	26,00	32,79	36,89	38,69	31,06	36,01	34,82	35,57	32,59	33,55	29,84	29,59
FeO	20,73	16,76	19,89	24,93	22,32	29,76	31,27	39,75	40,92	44,55	43,14	48,72	53,06
MnO	—	0,30	0,15	—	0,20	0,55	1,57	—	0,23	0,16	3,25	0,62	0,27
MgO	27,0	36,35	25,69	24,45	16,04	20,14	13,72	10,71	6,29	4,98	5,08	1,51	0,55
CaO	—	0,06	0,40	0,23	4,99	—	0,70	—	1,70	1,15	0,54	1,60	—
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,29	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—	0,52	—	—	—	—	0,59	—	—	—	—	0,70	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,10	—	—	—	—	—	0,10	—	0,09	—	—	0,52	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,80	12,93	16,71	13,92	9,58	13,11	13,73	14,12	12,67	10,59	(9,38)	13,24	13,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	0,08	—	—	—	—	—	—	—	0,03	—	—	—
CO <sub>2</sub>	—	—	0,41	—	3,91	—	—	—	—	—	—	1,14	—
S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,09	—
F	—	—	—	0,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H. ост.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,80

Сумма	98,43	99,86	100,04	99,79	96,93	100,29	100,17	99,40	97,47	99,31	100,00	99,54	99,98
Fe <sub>2</sub> FeBO <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (f)	27	30	35	40	40	54	57	62,5	79	83	84	95	98
Mg <sub>2</sub> AlBO <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (g)	0	11	0	<2	0	4	3	0	0	0	7	0	7



Фиг. 5. Зависимость величин межплоскостных расстояний от состава (железистости) минералов серии людвигита — вонсенита

Содержание титана в рассматриваемых боратах низкое и редко превышает 0,2—0,5%  $TiO_2$ , не обнаруживая при этом каких-либо четких закономерностей.

На основании приведенного материала общая формула минерала серии людвигита — вонсенита представляется в следующем виде:  $(Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg)_2 (Ti^{4+}, Al, Fe^{3+}) [BO_3]O_2$ .

При анализе зависимости структуры и свойств от состава минералов этой серии необходимо учитывать

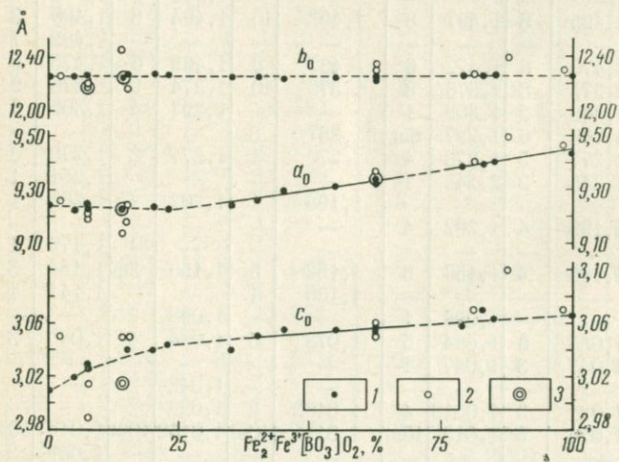
не только различие в железистости ( $f$ ) природных их разновидностей, но и степень замещения трехвалентного железа алюминием ( $q$ ) в борате. Последняя нередко достигает 15 и даже 40%, что не может не сказываться на количественных характеристиках параметров элементарной ячейки и свойствах боратов (Бровкин и др., 1963; Александров и др., 1965; Александров, 1968). Изоморфное вхождение в состав боратов марганца, олова и титана в приведенных количествах не вызывает заметного изменения их упомянутых свойств.

Структура боратов серии людвигита — вонсенита для отдельных природных и синтетических разновидностей изучалась многими исследователями (Takeuchi а. о., 1950; Bertaut, 1950; Takeuchi, 1956; Leonard а. о., 1961), что позволило подтвердить мнение В. Т. Шаллера (Дэна и др., 1953) об изоструктурности магнезиолюдвигита, людвигита и вонсенита и однозначно установить их принадлежность к ромбической сингонии с пространственной группой  $Pbam D_{2h}^9$ . Количественное выражение зависимости межплоскостных расстояний по данным рентгенограмм (табл. 4, фиг. 5) и параметров элементарной ячейки от состава боратов (табл. 5, фиг. 6) оказалось возможным выяснить на основании исследований Б. Ф. Леонарда (Leonard а. о., 1962) и А. А. Бровкина (Бровкин и др., 1963). Исследования Берто (Bertaut, 1950) доказали существование двух структурных типов бороферритов  $2R^{2+}O \cdot FeBO_3$  и  $R^{2+}O \cdot FeBO_3$  (где  $R^{2+}$  —  $Fe^{2+}$ ,  $Mg$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cu$ , но не  $Zn$ ), относящихся к ромбической сингонии, но принадлежащих к разным пространственным группам  $Pbam D_{2h}^9$  и  $Pnam D_{2h}^{16}$

соответственно. Бороферриты первой группы изоструктурны с минералами серии людвигита — вонсенита, а второй — с варвикитом. Берто высказал предположение о возможности существования в природе соединения  $MgO \cdot FeBO_3$ , так как его кристаллографическая форма близка к таковой, описанной Гротом (Дэна и др., 1953) на месторождении Окна де Фер в Румынии, но данные химических анализов людвигитов из этого и других месторождений не подтверждают его предположение.

Сопоставление данных рентгенограмм магнезиально-железистых боратов позволяет установить, что отражениям от одних и тех же плоских сеток различных по составу минералов серии людвигита — вонсенита соответствуют различные величины межплоскостных расстояний (см. табл. 4, фиг. 5), увеличивающиеся с ростом железистости, при сохранении общего мотива расположения линий у всех разновидностей этой минеральной серии (Бропки и др., 1963; Leonard a. o., 1962). Наибольшее изменение претерпевает угловое расстояние  $\Delta\theta$  между линиями 531 и 171, уменьшающееся с увеличением железистости боратов (фиг. 7); интенсивность отражения 131 увеличивается, а соотношение интенсивности отражений 640 и 281 уменьшается с увеличением железистости минералов рассматриваемой серии. Эти различия положены в основу рентгенометрической диагностики составов описываемых минералов.

Значения параметров элементарной ячейки рассматриваемых боратов (см. табл. 5, фиг. 6) показывают, что их зависимость от



Фиг. 6. Зависимость параметров элементарной ячейки от состава (железистости) минералов серии людвигита — вонсенита

1 — данные авторов; 2 — литературные данные; 3 — совпадение результатов

Таблица 4

## Данные рентгенограмм минералов серии людвигита — вонсенита

Регион	Забайкалье, СССР, Б-2		Забайкалье, СССР, Б-1		Северо-Восток, СССР, В-195		Хол-Кол, Корея, ХК-01		Забайкалье, СССР, П-02		Забайкалье, СССР, ЖС-65-03		
	$f=5, q=2$		$f=7,5, q=4$		$f=7,5 q=40$		$f=14, q=19$		$f=20, q=0$		$f=23, q=15$		
Состав (f, q, %)	hkl	d изм.	l	d изм.	l	d изм.	l	d изм.	l	d изм.	l	d изм.	l
120	5,12	10	5,13	10	5,13	10	5,10	9	—	—	—	—	—
001,230	3,01	4	—	—	3,010	3	3,02	1	3,02	3	3,03	3	3
021,230	2,761	2	—	—	—	—	2,720	2	—	—	2,729	2	2
240	2,557	10	2,552	10	2,547	10ш	2,552	10	2,556	10	2,556	10ш	10ш
201	2,527	5	2,530	5	—	—	2,532	3	2,532	5	—	—	—
131	2,345	2	2,342	2	2,335	3	2,341	1	2,371	2	2,344	2	2
400	—	—	—	—	—	—	2,267	2	—	—	—	—	—
250	2,169	7	2,170	6	2,157	7	2,162	7	2,167	5	2,168	5	5
321	2,034	6	2,034	7	2,029	7	2,030	6	2,041	7	2,043	7	7
160	1,998	4	1,998	3	—	—	1,997	4	—	—	2,008	2	2
241	1,952	3	1,947	2	—	—	1,948	1	—	—	1,961	2	2
331,350	1,907	5	1,907	5	1,902	8	1,908	5	1,914	5	1,915	6	6
260	—	—	—	—	—	—	1,867	1	1,870	1	—	—	—
520,421	1,767	4	1,768	3	1,765	4	1,762	4	1,771	5	1,768	4	4
170	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
161	1,660	4	1,662	5	—	—	—	—	1,671	3	1,673	3	3
351	1,616	4	1,622	2	—	—	—	—	1,619	2	1,624	6	6
441	1,574	8	1,575	9	1,569	8	1,572	9	1,578	6	1,580	6	6
080	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
521	1,530	6	1,528	5	1,524	5	1,529	6	1,531	4	1,530	4	4
002	—	—	—	—	—	—	1,506	8	1,518	6	1,517	7	7
171	1,495	8	1,497	8	1,492	10	1,494	8	1,496	3	1,499	4	4
361	—	—	—	—	—	—	—	—	1,482	7	1,486	8	8
531	1,470	6	1,472	6	1,467	6	1,469	6	1,475	5	1,476	5	5
640	1,375	8	1,376	8	1,372	10	1,374	9	1,376	9	1,374	9	9
281; 242	1,308	2	1,309	1	—	—	1,297	4	1,306	6	1,304	7	7
332	1,296	6	1,297	6ш	1,287	6	—	—	—	—	—	—	—
480	1,277	5	1,278	4	1,270	1	1,277	2	1,279	3	1,280	4	4
390	1,245	2	1,248	1	—	—	—	—	1,251	1	1,249	1	1
162	—	—	—	—	1,198	1	1,202	2	1,206	1	1,208	3	3
291	1,199	4	1,202	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
481	—	—	—	—	—	—	—	—	1,179	1	1,178	2	2
800	1,155	4	1,156	5	1,152	6	1,156	3ш	1,154	5	1,154	5	5
3.10.0	—	—	—	—	1,136	1	—	—	1,141	1	—	—	—
581	—	—	1,099	1	—	—	1,098	2	—	—	—	—	—
4.10.0	1,083	6	1,084	5	1,078	5	1,084	4	1,085	3	1,084	2	2
3,11.0	1,047	3	1,047	1	—	—	—	—	—	—	1,047	3	3
—	—	—	—	—	—	—	1,042	2	—	—	—	—	—
642	1,021	3	1,0218	4	1,0162	2	1,022	2	—	—	—	—	—
—	1,014	6	1,015	10ш	1,0111	10ш	1,0160	10ш	1,0187	10ш	1,0172	10ш	10ш
—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0095	2	—	—	—
—	1,0032	2	—	—	—	—	—	—	0,9994	2	—	—	—
771	0,9941	10ш	0,9941	10ш	0,9913	10ш	0,9938	8ш	0,9960	5ш	0,9955	5ш	5ш
652	0,9871	3ш	—	—	—	—	—	—	0,9876	4ш	—	—	—
722	0,9830	2ш	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9850	3	3

Северо-Восток, СССР, А-1		Северо-Восток, СССР, 4в		Северо-Восток, СССР, КЮ-01		Северо-Восток, СССР, В-12		Северо-Восток, СССР, 4б	
$f = 30,$ $q = 14$		$f = 40,$ $q = 12$		$f = 48,$ $q = 0$		$f = 55,$ $q = 5$		$f = 62,5,$ $q = 7$	
$p$ изм.	$l$	$d$ изм.	$l$	$d$ изм.	$l$	$d$ изм.	$l$	$d$ изм.	$l$
5,09	6	5,10	8	5,12	8	5,10	5	5,15	5
3,020	6	3,05	1	3,02	2	3,060	1	—	—
2,729	1	—	—	—	—	2,753	3	—	—
2,547	10	2,548	10	2,557	10	2,557	10	2,559	10
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,350	3	2,345	1	2,366	4	2,371	4	2,368	4
2,26	1	—	—	—	—	1,327	1	—	—
2,165	5	2,161	5	2,166	5	1,168	5	2,169	5
2,037	7	2,041	7	2,047	6	2,053	5	2,054	6
1,995	3	1,995	3	—	—	1,995	1	1,999	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,909	6	1,918	7	1,921	7	1,922	5	1,925	6
1,869	3	1,867	2	1,877	1	1,876	1	—	—
1,767	4	1,771	5	1,774	1	1,773	4	1,780	3
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,579	7	1,579	6	1,584	4	1,585	5	1,589	5
—	—	1,535	6	1,529	5	1,530	5	1,531	8
1,529	5	1,533	4	1,538	5	—	—	—	—
1,518	5	1,529	5	—	—	—	—	—	—
1,497	5	1,499	6	1,498	7	1,499	6ш	1,501	8ш
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,474	4	1,478	7	1,480	6	1,482	5	1,484	4
1,375	6	1,378	8	1,383	8	1,384	6	1,386	5
1,305	5	1,310	6	1,312	7	1,312	5	1,315	8
—	—	1,294	1	—	—	—	—	—	—
1,275	2	1,279	4	1,280	3	1,278	4	1,284	4
1,245	3	1,246	1	1,252	1	1,247	1	—	—
—	—	1,212	2	—	—	1,210	1	—	—
—	—	1,196	2	—	—	—	—	—	—
1,177	1	1,179	1	1,180	1	1,180	1	—	—
1,155	2	1,159	5	1,162	5	1,163	1	—	—
1,139	2	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	1,100	1	—	—	—	—	1,143	1
1,084	4	1,083	5	1,085	6	1,084	5	1,085	3
—	—	1,049	2	—	—	1,050	2	—	—
1,0418	3	1,015	2	1,042	2	1,042	2	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,0193	10ш	1,0229	10ш	1,0251	10ш	1,023	10ш	1,0256	8ш
—	—	1,0140	1	—	—	—	—	—	—
—	—	1,0046	1	—	—	—	—	—	—
0,9966	5ш	0,9980	8ш	1,0005	8ш	0,9980	3ш	1,0017	4ш
0,9891	4ш	0,9928	4ш	—	—	0,9927	3ш	—	—
—	—	—	—	0,9906	5	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

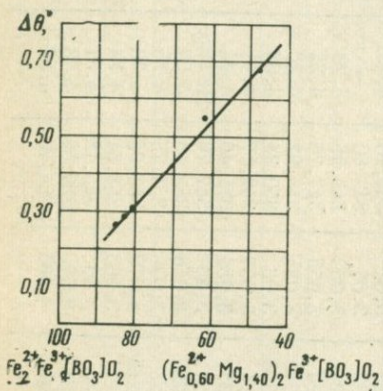
Таблица 4 (окончание)

Риверсайд, Калифорния, США, РК-01		Алтай, СССР, ИН-01		Северо-Восток, СССР, 7в		Северо-Восток, СССР, 33/7		Северо-Восток, СССР, В-206	
$f=62,5, q=0$		$f=79, q=0$		$f=81, q=8$		$f=83,5 q=0$		$f=85, q=0$	
<i>d</i> изм.	<i>l</i>	<i>d</i> изм.	<i>l</i>	<i>d</i> изм.	<i>l</i>	<i>d</i> изм.	<i>l</i>	<i>d</i> изм.	<i>l</i>
5,17	6	5,14	5	5,18	7	5,08	4	5,14	6
3,050	2	—	—	3,090	2	—	—	3,061	1
2,730	3	2,751	4	2,763	2	2,74	1	2,742	2
2,554	10	2,568	10	2,576	10	2,561	10	2,570	10
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,362	6	2,371	5	2,384	5	2,370	5	2,371	5
—	—	—	—	—	—	2,350	3	—	—
2,170	7	2,174	7	2,180	6	2,171	6	2,170	6
2,053	7	2,058	6	2,069	6	2,065	6	2,064	6
2,004	2	2,007	1	2,009	3	1,999	1	1,998	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,926	8	1,931	8	1,935	6	1,929	6	1,934	7
1,872	1	1,869	2	1,876	3	—	—	—	—
1,777	5	1,785	4	1,790	2	1,790	2	1,786	4
—	—	—	—	—	—	1,727	4	1,725	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,586	7	1,593	8	1,598	8	1,594	8	1,594	7
1,528	8	1,533	8	1,535	8	1,533	8	1,533	8
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,500	8	1,499	8	1,505	7	1,501	8	1,501	6
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,483	6	1,491	5	1,494	4	1,493	4	1,493	5
1,385	6	1,393	6	1,395	5	1,396	6	1,395	6
1,313	9	1,315	8	1,318	8	1,317	8	1,316	8
—	—	—	—	—	—	—	—	1,285	5
1,280	4	1,283	4	1,287	4	1,283	4	1,258	2
1,250	3ш	1,252	2	1,260	1	—	—	1,218	1
1,215	3	—	—	—	—	—	—	—	—
1,197	1	—	—	—	—	—	—	1,182	3
1,180	2	—	—	1,184	1	—	—	1,173	3
1,165	4ш	1,174	3	1,176	1	—	—	1,140	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1,086	4
1,084	6	1,086	4	1,086	2	1,088	6	1,051	2
1,050	2	—	—	—	—	—	—	1,043	3
1,041	3	—	—	1,042	2	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1,0312	10ш
1,025	10ш	1,032	10ш	1,0316	5ш	1,0337	9ш	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	1,0061	5ш
1,0010	8ш	1,0071	4ш	—	—	1,0081	4	0,9989	5ш
0,9939	6ш	0,9995	2ш	—	—	0,9940	3ш	0,9950	4ш
—	—	0,9952	2	—	—	—	—	0,9843	4ш
0,9812	7ш	0,9864	3	—	—	—	—	—	—

## Параметры элементарной ячейки минералов серии людвигита — вонсенита

Регион	№ образца	$f, \%$	$q, \%$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$d$ опр., $g/cm^3$	Автор
Виллис, Монтана, США	—	2,5	5	9,26	12,26	3,05	346,26	—	Leonard a. o., 1962
Забайкалье, СССР	Б-2	5	2	9,23	12,27	3,02	342,02	Не опр.	Бровкин и др., 1963
» »	Б-1	7,5	4	9,24	12,275	3,025	343,10	» »	» »
Северо-Восток, СССР	В-195	7,5	40	9,21	12,195	3,015	338,82	3,62	» »
» »	В-195	7,5	40	9,19	12,17	2,99	334,41	3,62	Перцев и др., 1964
Крестмор, США	—	7,5	40	9,25	12,21	2,988	337,47	3,64	Schaller a. o., 1961
Хол-Кол, Корея	ХК-01	14	19	9,235	12,26	3,015	341,36	Не опр.	Бровкин и др., 1963
» » »	—	14	10	9,14	12,45	3,05	347,0	3,86	Takeuchi a. o., 1950
Нейчи, Япония	—	10—14	?	9,179	12,17	3,039	339,48	Не опр.	Watanabe a. o., 1963 <sub>2</sub>
Забайкалье, СССР	П-02	20	0	9,24	12,275	3,04	344,8	» »	Бровкин и др., 1963
Урал, СССР	К-01	22	0	9,25	12,28	3,05	346,43	3,84	» »
Забайкалье, СССР	ЖС-65	22,8	15	9,23	12,275	3,045	344,99	3,74	» »
Северо-Восток, СССР	А-1	30	14	9,24	12,25	3,04	344,10	4,38	» »
Горман, Калифорния, США	—	37,5	5	9,29	12,23	3,07	348,70	—	Leonard a. o., 1962
Северо-Восток, СССР	4в	40	12	9,26	12,25	3,050	345,98	4,20	Бровкин и др., 1963
» » »	КЮ-01	48	0	9,30	12,24	3,055	347,76	4,22	» »
» » »	В-12	55	5	9,31	12,245	3,055	348,92	4,26	» »
» » »	4б	62,5	7	9,34	12,250	3,06	350,34	4,33	» »
Риверсайд, США	РК-01	62,5	0	9,34	12,24	3,057	348,17	4,41	» »
» » »	—	62,5	0	9,370	12,357	3,055	331,46	4,24	Takeuchi, 1958
» » »	—	62,5	0	9,30	12,22	3,06	347,76	Не опр.	Leonard a. o., 1962
Алтай, СССР	ИН-01	78,5	0	9,39	12,265	3,058	352,18	4,57	Бровкин и др., 1963
Северо-Восток, СССР	7в	81	8	9,41	12,28	3,07	354,75	4,55	» »
» » »	33/7	83,5	0	9,400	12,265	3,070	353,94	4,70	» »
» » »	В-206	85	0	9,406	12,271	3,063	353,54	4,64	» »
Вулкано, Италия	—	87,5	?	9,50	12,40	3,10	365,18	4,57	Federico, 1957, 1958
Джейвилл, США	—	98	6	9,47	12,31	3,07	257,89	4,78	Leonard a. o., 1961
Синтетический	—	100	0	9,44	12,26	3,065	354,70	4,80	Bertaut, 1950

железистости бората не является линейной для всей серии в целом, что находит отражение и в данных порошковых рентгенограмм. Но изменение параметров однотипно для разностей магнезиолюдвигитового ( $f=0-25\%$ ), людвигитового ( $f=25-75\%$ ) и вонсенитового состава ( $f=75-100\%$ ) в отношении  $a$  и  $c$ , но не параметра  $b$ . Вхождение алюминия в решетку боратов с замещением трехвалентного железа (более  $15-20\%$ ) вызывает заметное изменение параметров  $a$  и  $b$ , но не  $c$  по сравнению с



Фиг. 7. Зависимость углового расстояния  $\Delta\theta$  между линиями (531) и (171) от состава (железистости) минералов серии людвигита — вонсенита

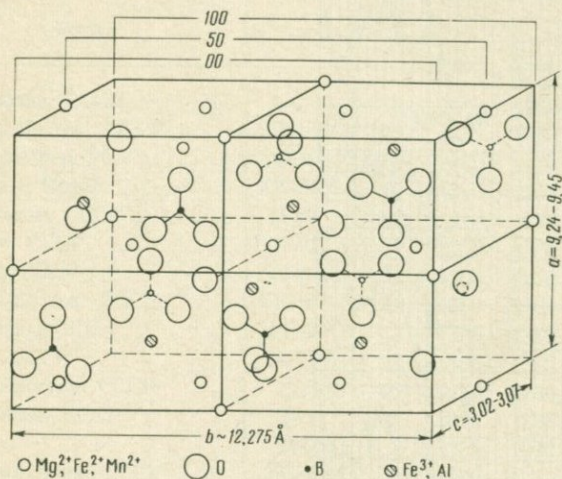
безалюминиевыми разностями. Изменение указанных параметров для алюмолюдвигита ( $f=7,5$  и  $q=40\%$ ) составляет соответственно 0,2 и 6,0 Å по сравнению с людвигитом аналогичной железистости.

Элементарная ячейка магнезиально-железистых боратов содержит четыре молекулы  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2 \cdot \text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]_2\text{O}_2$ ; бор находится в центре почти правильного треугольника, а катионы располагаются в октаэдрах. Двухвалентные катионы распределены в структуре по трем системам точек с кратностью 2, 4, 2 (фиг. 8). Некоторые исследователи (Silva а. о., 1955; Takeuchi, 1956) допускают возможность статистического харак-

тера замещения ионов магния двухвалентным железом, но отсутствие линейной зависимости изменения межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки от состава для всей серии в целом позволяет считать более правильным предположение, что замена ионов магния ионами железа происходит закономерно и последовательно по трем системам точек. В магнезиолюдвигите ( $f=0-25\%$ ) ионы железа замещают ионы магния, находящиеся в положении  $(00 \frac{1}{2})$ , в людвигите ( $f=25-75\%$ ) аналогичное замещение происходит в отношении ионов магния, находящихся в четырехкратном положении, а в вонсените ( $f=75-100\%$ ) замещение испытывают ионы магния в положении  $(\frac{1}{2} 00)$ , что согласуется с характером изменения параметров элементарной ячейки в каждой из названных подгрупп рассматриваемой серии боратов.

Указанная закономерность отчетливее проявляется в случае применения методов инфракрасной спектроскопии (Александров и др., 1965). Однозначно установлено, что бораты серии людвигита — вонсенита являются безводными ортоборатами магния и

железа (Schaller, 1911<sub>2</sub>; Shannon, 1921), в которых алюминий замещает только трехвалентное железо, но не бор (Shannon, 1921; Маракушев, 1960).



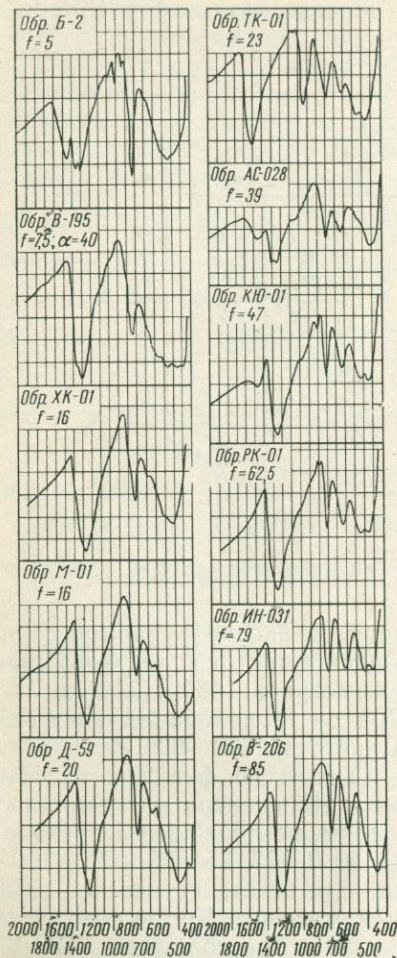
Фиг. 8. Элементарная ячейка минералов серии людвигита — вонсенита

Зависимость ИК-спектров минералов рассматриваемой серии от их состава четко проявляется в сдвиге частот валентного (частоты 1280—1230 с плечом или асимметрией 1330—1310  $см^{-1}$ ) и деформационного (частоты 730—705  $см^{-1}$ ) колебаний треугольника  $(BO_3)^{3-}$  и в поглощении на частотах 630—605  $см^{-1}$ , обусловленных проявлением связи Fe—O (табл. 6, фиг. 9, а, б). Четкий ступенчатый характер изменения ИК-спектра магнезиально-железистых боратов для серии в целом, но линейный в пределах подгрупп с железистостью в пределах 0—25, 25—75 и 75—100% позволяет утверждать упорядоченное, а не статистическое замещение ионов магна двухвалентным железом. Кроме того, установлено, что симметричность плоского треугольника  $(BO_3)^{3-}$  возрастает одновременно с увеличением железистости боратов и проявляется в уменьшении раздвоения спектра поглощения в области 1350—1230  $см^{-1}$ .

Таким образом, представляется рациональным выделять в серии людвигита — вонсенита подгруппы магнезиолюдвигита ( $f = 0—25$ ), людвигита ( $f = 25—75$ ) и вонсенита ( $f = 75—100\%$ ) и разности алюмолюдвигита ( $q > 20\%$ ) тем более, что подобное подразделение имеет и генетическое значение (Александров, 1961).

Наличие в минеральной серии людвигита — вонсенита трех структурно различных подгрупп является уникальной чертой магнезиально-железистых боратов, и в настоящее время аналогичные примеры в практике минералогии не известны.

а



Фиг. 9. Инфракрасные спектры поглощения минералов серии лудwigита — вонсенита

а — изменение в зависимости от железистости; б — то же для полосы поглощения 1280—1200  $\text{cm}^{-1}$ .

б

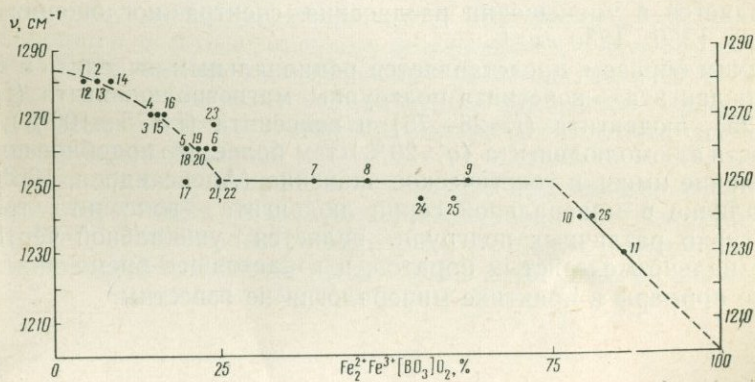


Таблица 6

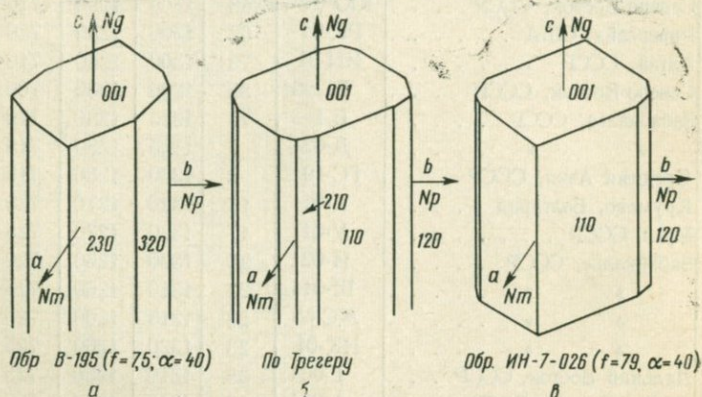
## Инфракрасные спектры поглощения минералов серии людвигита — вонсенита

№ на фиг. 9, б	Регион	№ образца	f. %	v, см <sup>-1</sup>			
1	Забайкалье, СССР . . . . .	Б-2	5	1330	1280	725	660
2	Северо-Восток, СССР . . . . .	В-195	75	1325	1280	725	660
3	Окна де Фер, РСР . . . . .	М-01	16	1310	1270	725	650
4	Хол-Кол, Корея . . . . .	ХК-01	16	1310	1270	725	650
5	Забайкалье, СССР . . . . .	Д-59	20	1310	1270	725	650
6	Якутия, СССР . . . . .	ТК-01	23	1300	1260	725	645
7	Саяны, СССР . . . . .	АС-0228	39	1300	1250	715	640
8	Северо-Восток, СССР . . . . .	КЮ-01	48	1300	1250	715	630
9	Риверсайд, США . . . . .	РК-01	62	1300	1250	720	625
10	Алтай, СССР . . . . .	ИН-01	79	1300	1240	710	610
11	Северо-Восток, СССР . . . . .	В-206	85	1290	1230	700	610
12	Забайкалье, СССР . . . . .	Б-1	75	1325	1280	720	660
	» » . . . . .	Д-024	7	1325	1280	715	660
13	Средняя Азия, СССР . . . . .	ГС-19	9	1330	1280	715	660
14	Крумово, Болгария . . . . .	К-01	16	1320	1270	725	650
15	Урал, СССР . . . . .	У-01	17	1320	1270	725	650
16	Забайкалье, СССР . . . . .	И-021	20	1320	1260	720	650
17	» » . . . . .	Ш-011	22	1310	1260	725	650
18	» » . . . . .	ЖС-65	23	1315	1260	725	650
19	» » . . . . .	НК-01	23	1320	1260	725	650
20	Дальний Восток, СССР . . . . .	Г-001	25	1310	1250	725	650
21	Северо-Восток, СССР . . . . .	А-001	25	1315	1265	730	650
22	» » » . . . . .	Б-12	45	1300	1250	720	630
23	» » » . . . . .	СТ-01	55	1300	1245	720	630
24	Саяны, СССР . . . . .	БГ-024	60	1300	1245	710	630
25	Северо-Восток, СССР . . . . .	7в	81	1300	1240	700	610
26	Сино-Корейский щит . . . . .	СК-01	56	1300	1245	710	625

Магнезиально-железистые бораты встречаются в виде радиальнолучистых и сноповидных агрегатов из призматических кристаллов. Реже наблюдаются кристаллы короткопризматического облика, слагающие зернистые массы или вкрапленности. Последняя наиболее характерна для способа нахождения алюмолюдвигита (Перцев и др., 1964; Schaller, Vlisidis, 1961; Канищев, 1965). Зависимости габитуса кристаллов от химического состава в целом не обнаруживается. Данные А. Кодарчи, А. Кислинга и М. Кислинг (Codarcea a. o., 1957) о связи форм кристаллов людвигита с его составом справедливы для месторождения Окна де Фер (РСР), но возможно, что в этом случае имеет место наличие нескольких генераций людвигита, различающихся по времени и условиям образования. Аналогично на ряде рудопроявлений Забайкалья, Средней Азии и некоторых районов США (Schal-

ler, Butler, 1917) обнаруживается несколько генераций людвигита, из которых ранние представлены агрегатами призматических кристаллов с железистостью около 12%, в то время как поздние, практически безжелезистые разновидности имеют спутанноволокнистое и сферолитовое строение агрегатов, состоящих из тончайших призматических кристаллов.

Отдельные, хорошо ограненные кристаллы боратов редки. Установление и описание форм магнезиально-железистых боратов проведено на материале ряда месторождений США, СССР и на синтетических продуктах (Дэна и др., 1953; Тререр, 1958; Leonard, Vlisidis, 1961; Schaller, Vlisidis, 1962; Перцев, Александров, 1964; Александров, 1968; Chevalier, а. о., 1948). Из совокупности данных следует, что кристаллы рассматриваемых боратов



Фиг. 10. Формы кристаллов алюмолюдвигита (а), людвигита (б) и вонсенита (в)

характеризуются наличием призматического облика, вытянуты по  $[001]$  и не имеют концевых граней. Поперечное сечение чаще всего представляет собой сочетание двух ромбических призм, реже ромбической призмы и пинакоида (фиг. 10). Тупой угол наиболее развитой призмы (230) и (230) равен  $104^{\circ}40'$  (Chevalier, а. о., 1948). Несколько иной облик у кристаллов алюмолюдвигита с Северо-Востока СССР (см. фиг. 10), у которых наибольшее развитие получают призмы (120) и реже (110). Комбинация этих и других призм обуславливает штриховку на гранях кристаллов. Спайность у природных разновидностей любого состава несовершенная и перпендикулярна длине кристаллов, либо отсутствует. Наблюдается отдельность. В агрегатах длиннопризматического строения нередко проявлены сферические поверхности временных остановок роста кристаллов. Кристаллы хрупкие, излом раковистый или неровный, вязкие спутанноволокнистые массы.

Удельный вес минералов серии людвигита — вонсенита линейно возрастает с увеличением железистости бората, подчиняясь

формуле  $d_f = 3,75 + 0,0105f$ , где  $f$  — железистость бората. Удельный вес безалюминиевых разностей изменяется от 3,75 (при  $f=0$ ) до 4,80 г/см<sup>3</sup> (при  $f=100\%$ ).

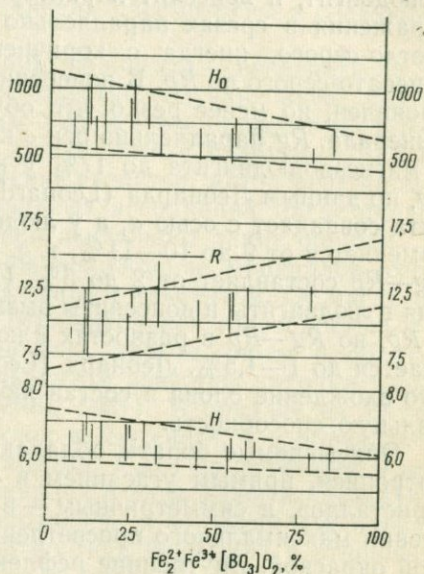
Твердость рассматриваемых боратов уменьшается с увеличением их железистости (фиг. 11), что, возможно, обусловлено увеличением объема элементарной ячейки и различием ионных радиусов двухвалентного железа ( $r_i = 0,80 \text{ \AA}$ ) и магния ( $r_i = 0,74 \text{ \AA}$ ). Но вхождение алюминия ( $r_i = 0,57 \text{ \AA}$ ) в состав бората с замещением трехвалентного железа ( $r_i = 0,67 \text{ \AA}$ ) вызывает некоторое увеличение твердости. Различия в минимальных и максимальных значениях твердости в различных сечениях кристаллов описываемых боратов свидетельствуют об ее анизотропии, но для количественной оценки ее по кристаллографическим направлениям имеющихся данных еще недостаточно.

Блеск минералов описываемой серии также изменяется в зависимости от состава: у прозрачных разностей (до  $f=12\%$ ) — шелковистый до стеклянного, у полупрозрачных (до  $f=25\%$ ) — жирный и у более железистых разностей — металлический, почти алмазный.

Прозрачность, цвет и отражательная способность являются важным диагностическим признаком магнезиально-железистых боратов в целом и в особенности для подгруппы магнезиолюдвигита ( $f=0—25\%$ ). Макроскопически окраска штуфа почти безжелезистых разностей зеленая с желтоватым оттенком. Интенсивность окраски быстро возрастает, и разности с железистостью более 7,5% имеют черную окраску, но темно-зеленую черту. Цвет черты у людвигита и вонсенита черный.

Магнезиолюдвигиты с железистостью менее 12% прозрачны в шлифах нормальной толщины, а более железистые (до  $f=23—25\%$ ) полупрозрачны или почти непрозрачны.

Исследования Ларсена показывают, что магнезиолюдвигит



Фиг. 11. Зависимость абсолютной ( $H_0$  кг/мм<sup>2</sup>) и относительной ( $H$ , по шкале Мооса) твердости и отражательной способности ( $R$ , %) от состава (железистости) минералов серии людвигита — вонсенита

оптически положителен, слабо двуосен, имеет положительное удлинение и высокое двупреломление. Характерно наличие плеохроизма желтовато-бурой до черной окраски вдоль удлинения (по  $N_g$ ) и светло-зеленой до густо-зеленой окраски перпендикулярно удлинению (по  $N_p$  и  $N_m$ ).

Людвициты и вонсениты непрозрачны, и их оптическая диагностика возможна только в отраженном свете. Отражательная способность минералов этой серии в целом возрастает с увеличением их железистости (см. фиг. 11). В поляризованном свете и людвицит, и вонсенит характеризуются четким плеохроизмом отражения в срезах параллельно длинной оси кристаллов от светло-серого, иногда с коричневатым оттенком по  $R_g$ , но до синевато-серого по  $R_p$ . В поперечных сечениях плеохроизм также проявлен, но менее резко, что обусловлено слабой двуосностью минерала.  $R_g$  параллельно оси  $c$  кристаллов и варьирует от 11% у магнезиолюдвигита до 17% у крайне железистого вонсенита.  $R_p$ , по данным Леонарда (Leonard a. o., 1962), у магнезиолюдвигита совпадает с осью  $a$ , а у людвигита и вонсенита с осью  $b$  и изменяется от 9 до 10—11%, т. е. изменяется в меньшей степени.  $R_g-R_p$  составляет от 2 до 5%. Изоморфное вхождение алюминия в людвициты и вонсениты вызывает некоторое увеличение  $R_g$  и  $R_p$ , но  $R_g-R_p$  в разностях алюмолюдвигитового состава снижается до 1—1,5%. Леонард (Leonard a. o., 1962) предполагает, что вхождение олова в состав людвигита повышает его отражательную способность.

Описываемые бораты обладают в шлифах очень резкой анизотропией, прямым угасанием в сечениях, параллельных длине кристаллов, и симметричным — в поперечных сечениях. В положении максимального просветления они обладают ярко-оранжевой окраской. Внутренние рефлексии отсутствуют. Камероном и Грином (Cameron, Green, 1950) разработана новая методика диагностики оптических свойств рудных минералов, применение которой в отношении магнезиально-железистых боратов может оказаться плодотворным (Leonard a. o., 1962; Carpenter, Cameron, 1963). Так, Карпинтером и Камероном установлено, что вращательные свойства ( $Ar$ ) убывают с увеличением железистости боратов (для образца из Риверсайда, Калифорния,  $Ar=4,95^\circ$  при  $f=63\%$ , а для образца из Джейвилла, Нью-Йорк,  $Ar=3,12^\circ$  при  $f=98\%$  при  $\lambda=589$  мк).

Рассматриваемые бораты парамагнитны. Качественное изучение показало, что наиболее магнитными являются разности с железистостью около 25%. Количественные данные известны только для синтетического вонсенита (Chevalier a. o., 1948).

Исследованиями Г. П. Барсанова и В. А. Шевелевой (1954) по люминесценции природных боратов установлено отсутствие этого эффекта у минералов серии людвигита — вонсенита.

Диагностическое травление стандартными реактивами пока-

зывает положительный эффект при взаимодействии описываемых боратов с соляной кислотой и царской водкой. Аналогичные результаты получены П. Рамдором (1961) и Леонардом (Leonard, Vlisidis, 1961).

Приведенные данные существенно дополняют материал, имеющийся в справочной литературе. Вопросы синтеза и моделирования природных парагенезисов магнезиально-железистых боратов, геохимические условия их образования и пострудных эндогенных и гипергенных изменений рассмотрены в следующих главах книги.

Диагностика минералов серии людвигита — вонсенита не вызывает особых трудностей, но известны случаи, когда бораты отождествлялись с железистым пироксеном, ильваитом, турмалином, роговыми обманками, мушкетовитом и другими минералами. Описанные выше физические свойства, метод рентгенометрии и знание типичных минеральных ассоциаций магнезиально-железистых боратов практически исключают такие ошибки. Заслуживает внимания совместное нахождение минералов серии людвигита с магнетитом, турмалином и ильваитом. От магнетита людвигит отличается меньшей отражательной способностью, а от турмалина — большей магнитностью, цветом черты и обликом кристаллов. В ассоциации с ильваитом известны находки только вонсенита (Шабынин, 1961<sub>2</sub>; Wolf, 1961). В образце из Якутии ильваит слагает тонкий прожилок в вонсените, а в образцах из рудника Сан-Христоф, Брайтенбрунн, ГДР, присутствует в вонсенитсодержащих салитовых скарнах в виде зерен и прожилков. В обоих случаях вонсенит непрозрачен, в то время как ильваит полупрозрачен. Ошибочная диагностика возможна в отношении магнезиолюдвигита, но в отличие от последнего ильваиту присущ обратный характер плеохроизма: вдоль удлинения (по  $N_g$ ) черно-зеленая окраска, поперек удлинения бурая. Вопросу различия ильваита и людвигита посвящено исследование Б. Ф. Леонарда и его коллег (Leonard а. о., 1962).

В литературе о магнезиально-железистых боратах высокомагнезиальные разности называются магнезиолюдвигитом, людвигитом и редко коллбранитом, среднежелезистые — людвигитом и ферролюдвигитом, а железистые — ферролюдвигитом, пайгейтом, вонсенитом, а в итальянской литературе — брейслакитом. Исследования состава и структуры боратов показали, что пайгейт не изоструктурен с описанными боратами (Leonard а. о., 1962) и что рационально всю серию в целом называть серией людвигита — вонсенита с выделением подгрупп магнезиолюдвигита ( $f=0-25$ ), собственно людвигита ( $f=25-75$ ) и вонсенита ( $f=75-100\%$ ) и алюмосодержащих, оловосодержащих и марганцовистых разностей (Александров, 1961; Бровкин и др., 1963; Перцев, Александров, 1964; Александров и др., 1965; Александров, 1968).

Таблица 7

## Рентгенограммы пинакиолита, ортопинакиолита, гулсита и варвикита

Пинакиолит								Ортопинакиолит							
Лонгбан, Швеция (Randmets, 1961)								Лонгбан, Швеция (Randmets, 1961)							
<i>hkl</i>	<i>d</i> изм.	<i>d</i> выч.	<i>l</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> изм.	<i>d</i> выч.	<i>l</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> изм.	<i>d</i> выч.	<i>l</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> изм.	<i>d</i> выч.	<i>l</i>
101	5,39	5,35	8	410	1,504	1,504	4	101	5,90	5,76	2	135	1,659	1,640	1
102	4,94	5,00	2	141		1,440		111	5,17	5,25	9	080		1,587	
003		3,66	2	231		1,434	2	411	3,52	3,53	2	180		1,582	5
101	3,61	3,66		142		1,432		002		3,03		153		1,576	
020	3,00	2,99	4	0.1.10		1,432		331	3,01	3,02	7	172	1,567	1,552	2
102	2,88	2,89	4					610		3,00		281		1,538	
210		2,76						521		2,82		120.0	1,523	1,537	8
004	2,70	2,75	10					212	2,79	2,81	6	181		1,531	
105		2,55	8					141		2,78		004	1,512	1,517	4
201	2,50	2,54						710	2,59	2,58	10	114		1,501	
103		2,35						341		2,56		214		1,486	
115		2,34						531		2,53		124		1,470	
211		2,34	3					621	2,52	2,52	9	314	1,468	1,463	3
121	2,31	2,32						150		2,52		163		1,458	
200		2,31						412	2,49	2,49	4	134		1,423	
214		2,30						701	2,37	2,42		091	1,376	1,375	
016	2,24	2,27	2					711		2,37		191		1,371	4
005		2,20						151		2,32		140.0	1,307	1,317	6
113		2,19	7					800		2,31					
124	2,16	2,17						512	2,29	2,30	3				
122		2,12						631		2,30					
201	2,07	2,06	3					251		2,27					
031		1,975						721		2,26					
104		1,965						351	2,20	2,19	8				
310	1,990	1,957	7					142		2,18					
211		1,950						612		2,13					
132		1,886						811		2,13					
131	1,837	1,868	3					910	2,12	2,12	1				
006		1,831						060		2,11					
107	1,807	1,786	2					160		2,10					
301		1,646						731	2,08	2,10	1				
124	1,631	1,643	6					821	2,03	2,04	9				
132		1,641						103		2,01					
108	1,548	1,547	4					911	1,916	1,920	7				
300		1,542						123		1,916					
127		1,534						931	1,763	1,765	4				
218	1,520	1,530	6					912		1,684					
133		1,521						613	1,675	1,675	2				
								371		1,673					



## Ортопинакиолит и пинакиолит

Оба минерала представляют собой соответственно ромбическую и моноклинную модификации  $(Mg_{0,75}Mn_{0,25}^{2-})_2Mn^{3+}VO_3O_2$ , описанные Бакстромом (Bäckström, 1895) и Флинком (Дэна и др., 1953) на материале из месторождения Лонгбан, Швеция. Другие местонахождения этих минералов неизвестны.

Пинакиолит кристаллизуется в виде тонких табличек по (010), с пинакоидом по (100) прямоугольных очертаний. Отмечается наличие двойников по (011) и крестообразных сростаний. Отношения осей  $a : b : c = 0,83385 : 1 : 0,58807$ .

Для ортопинакиолита характерен игольчатый габитус кристаллов, отсутствие конечных граней и угол призмы в поперечном сечении, равный  $68^{\circ}36'$ . Отношение осей  $a : b : c = 0,6828 : 1 : ?$ . Двойникования не наблюдается. Спайность отсутствует. В остальных свойствах подобен пинакиолиту.

Изучение структуры пинакиолита проведено И. Такеучи, Т. Ватанабе и Дж. Ито (Takeuchi a. o., 1950). Ими установлено, что минерал моноклинный, принадлежит к пространственной группе  $C_{2h}^2 - P2_1/m$ ; параметры элементарной ячейки:  $a = 5,36$ ;  $b = 5,98$ ;  $c = 12,73$  Å;  $\beta = 120^{\circ}34'$ ;  $Z = 4$ .

Рентгеноструктурные исследования (Randmets, 1961) позволили установить наличие его ромбической модификации — ортопинакиолита и дать рентгенометрические характеристики обеих модификаций (табл. 7). Новая разновидность принадлежит к ромбической сингонии с пространственной группой  $D_{2h}^{12} - Pnnm$ . Параметры элементарной ячейки:  $a = 18,45$ ;  $b = 6,07$ ;  $c = 12,70$  Å;  $Z = 16$ .

Из сравнения параметров элементарной ячейки магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита и ортопинакиолита следует, что параметры  $a$  и  $c$  последнего близки соответствующим параметрам магнезиолюдвигита с железистостью 25% и что эти минералы являются структурными аналогами.

Пинакиолит и ортопинакиолит хрупкие, твердость — 6 (по Моосу). Удельный вес несколько различен и соответственно равен 3,88 и 3,95. Цвет черный, черта коричневато-серая, блеск металлический. Непрозрачны.

В проходящем свете пинакиолит обладает темным красновато-коричневым цветом. По данным Ларсена,  $Ng = 2,065$ ;  $Nm = 2,05$ ;  $Np = 1,908$ . Плеохроирует от красновато-желтоватого по  $Ng$ , почти непрозрачного по  $Nm$  и темно-красно-коричневого по  $Np$ . Минерал двуосный, отрицательный,  $2V = -32^{\circ}$ ;  $r < v$  (?) средняя. Минералы встречены в контактово-измененных доломитовых породах докембрия в идентичных ассоциациях с гаусманитом, тефроитом, берцелитом и манганofilлитом в кальцифирах. Совместного нахождения пинакиолита и ортопинакиолита не обнаружено (Randmets, 1961).

Единственная в настоящее время находка этого минерала описана А. Кнопфом и В. Т. Шаллером (Schaller, Knoopf, 1908) в контактово-метасоматических породах горы Брукс на Аляске. Более подробное исследование этого минерала и обнаружение в нем высоких содержаний олова проведено В. Т. Шаллером (Schaller, 1911<sub>1</sub>).

Минерал встречается в виде мелких кристаллов прямоугольной формы с неровными и тусклыми гранями или в виде таблитчатых масс. Призматические кристаллы образованы либо тремя пинакоидами, либо ромбической призмой и базальным пинакоидом. Угол между плоскостями (100) и (110) равен  $57^{\circ}38'$ , соотношение  $a : b : c = 0,550 : 1 : ?$ ; обнаруженные формы:  $a \{100\}$ ,  $b \{010\}$ ,  $c \{001\}$ ,  $m \{110\}$ . Многие кристаллы sdвойникованы по (001), при этом индивидуумы повернуты относительно друг друга на  $120^{\circ}$ . Спайность хорошая по (110), твердость около 3, удельный вес 4,31. Цвет минерала и его порошка черный, блеск полуметаллический.

По химическому составу гулсит близок к вонсениту и является безводным ортоборатом железа и магния, но трехвалентное железо в значительной мере (до 20%) замещено оловом. Имеющиеся анализы, приведенные В. Т. Шаллером (Schaller, 1911<sub>1</sub>; Дэна и др., 1953), недостаточно точны, и приблизительную формулу минерала можно выразить так:  $(\text{Mg}_{0,10-0,28}\text{Fe}^{2+}_{0,90-0,72})_2 \times (\text{Sn}^{4+}_{0,20} \cdot \text{Fe}^{3+}_{0,80})[\text{VO}_3]_2\text{O}_2$ . Из формулы следует, что в анализированных разностях имеет место изоморфизм магния и закисного железа.

Исследование структуры гулсита, проведенное Ж. Кларк (Clark, 1965), показало, что описываемый минерал является моноклинным и принадлежит к пространственной группе  $P2$  (или  $P2/m$ ). Параметры элементарной ячейки ( $\text{Fe}^{2+}$ , Mg,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ) $_3\text{VO}_3/\text{O}_2$ :  $a = 10,684$ ;  $b = 3,099$ ;  $c = 5,438$  Å;  $\beta = 94^{\circ}8'$ ;  $Z = 2$ . Данные рентгенограммы порошка гулсита приведены в табл. 7. В работе Ж. Кларк указывается также, что В. Т. Шаллер и его коллеги ведут новое всестороннее исследование этого минерала и других железистых боратов.

Гулсит ассоциирует с борсодержащим везувианом, гранатом, магнетитом и флюоритом. Вероятно, возникновение указанной ассоциации имеет место при замещении магнезиальных скарнов известковыми скарнами в условиях гипабиссальной фации. Это предположение основано на фактическом материале с Северо-Востока СССР, где известны аналогичные ассоциации боратов. Возможно, что в указанном регионе может быть обнаружен и гулсит.

Совместно с гулситом А. Кнопфом и В. Т. Шаллером (Schaller, Knoopf, 1908; Schaller, 1911<sub>1</sub>) обнаружен и пайгеит, также яв-

ляющийся химическим аналогом вонсенита и долгое время из-за идентичности свойств считавшийся крайнежелезистым аналогом людвигита (Дэна и др., 1953). Б. Леонард со ссылкой на В. Т. Шаллера указывает на структурное различие пайгеита и вонсенита (Leopard a. o., 1962), но не приводит никаких количественных данных. В связи с этим в настоящей работе не дается описания пайгеита.

## Варвикит

Варвикит также относительно редок, но в незначительных количествах обнаружен в мраморах Варвика, США (Дэна и др., 1953), в месторождениях Хол-Кола, КНДР (Watanabe, 1954), Якутии, СССР (Шабынин, Перцев, 1956), на месторождении Чхянгхчен, КНДР (Маракушев и др., 1960), на руднике Каминэ, Япония (Watanabe a. o., 1963<sub>2</sub>) и в ряде рудопроявлений СССР.

Варвикит ( $Mg_{0,75}Fe_{0,25}^{2+}$ )<sub>3</sub>Ti[BO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> принадлежит к ромбическим ортоборатам с параметрами элементарной ячейки:  $a=9,20$ ;  $b=9,45$ ;  $c=3,01$  Å;  $Z=4$  (Takeuchi a. o., 1950). Изоструктурные с варвикитом бороферриты синтезированы и изучены Берто (Vertaut, 1950). Исследования Х. С. Мамедова и Н. В. Белова (1964) показали, что варвикит по структуре аналогичен диортосиликату купсидину. Данные порошковых рентгенограмм варвикита приведены в табл. 7.

Минерал встречается в виде призматических кристаллов (Дэна и др., 1953; Маракушев и др., 1960) и в виде зерен неправильной формы, обрастающих кристаллы людвигита (Шабынин, Перцев, 1956). Варвикит обладает спайностью по (100) (Дэна и др., 1953) или по призме (102) и двум пинакоидам (100) и (001) (Шабынин, Перцев, 1956; Маракушев и др., 1960). Излом минерала неровный, хрупкий, твердость около 4. Удельный вес 3,35. Блеск стеклянный. Цвет темно-коричневый почти до черного. В шлифах нормальной толщины прозрачен и плеохроирует:  $Ng$  — бурый;  $Nm$  — красновато-бурый;  $Np$  — темный коричнево-бурый; абсорбция  $Np > Nm > Ng$ . Оптические свойства варвикита обнаруживают зависимость от его железистости, которая в природных разностях варьирует от 10 до 20%.

Химические анализы варвикита известны для разностей из Эденвилла, Варвик, США (Дэна и др., 1953), и из мраморов Кореи (Маракушев и др., 1960) и показывают, что его состав может быть выражен формулой  $(Mg_{0,9-0,8}Fe_{0,1-0,2}^{2+})_3Ti[BO_3]O_2$ .

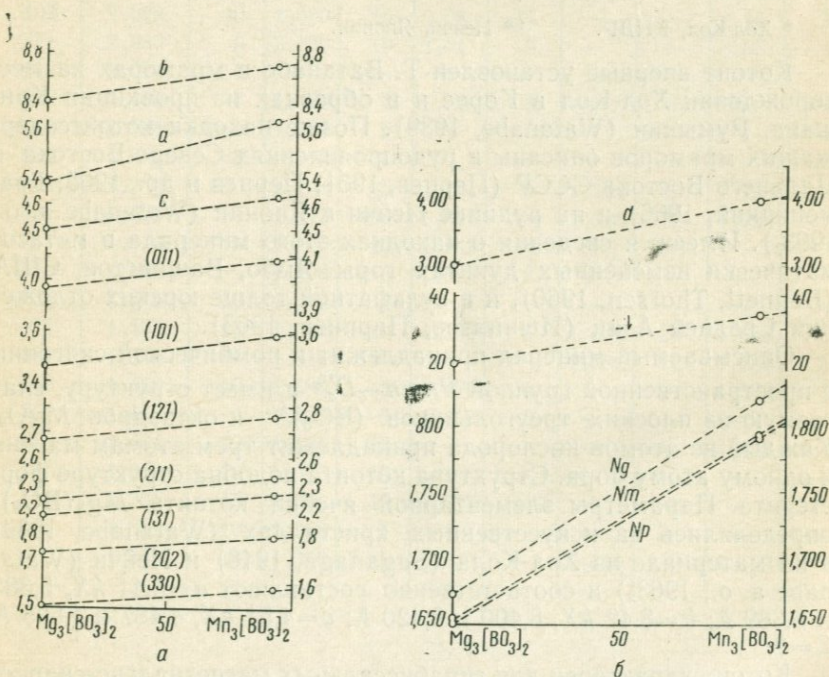
Во всех известных случаях варвикит обнаружен в кальцификациях магнезиально-скарновых ореолов гранитных интрузий в ассоциации с людвигитом, сингалитом, котоитом, форстеритом, гумитом, флогопитом, магнетитом, шпинелью, гейкелитом и другими минералами.

## Магнезиальные бораты

Магнезиальные бораты распространены несколько меньше, чем минералы серии людвигита — вонсенита, но некоторые из них (котоит, суанит, ссайбелиит и редко флюоборит) слагают крупные промышленноценные концентрации. Для котоита и ссайбелиита известны их марганцевые аналоги, вследствие чего рационально рассматривать их как минеральные серии котоита — джимбоита и ссайбелиита — суссекита, равно как и группу флюоборита, в которой наблюдается изоморфизм фтора и гидроксил-иона в широких пределах. Здесь же, кроме указанных боратов, будут рассмотрены и карбонатобораты и близкий им по составу харкерит, слагающие крупные рудные тела.

### Минералы серии котоита — джимбоита

Оба минерала — безводные ортобораты магния и марганца соответственно и, вероятно, являются крайними членами одной минеральной серии (табл. 8—10, фиг. 12, а, б).



Фиг. 12. Зависимость структурных данных и физических свойств от состава минералов серии котоита — джимбоита

а — межплоскостных расстояний и параметров элементарной ячейки; б — оптических свойств и удельного веса

## Физические свойства котоита и джимбоита

Физические свойства	Котоит	Джимбоит	Физические свойства	Котоит	Джимбоит
Плоскость двойникования	{101}	{101}	$Np = a$	1,652	1,792
Спайность совершенная	{110}	{110}	$Nm = b$	1,653	1,794
Отдельность	{101}	{101}	$Ng = c$	1,674	1,821
Твердость	6,5	5,5	$Ng - Np$	0,022	0,029
Блеск	Стекло- ный	Стекло- ный	(+)2V	20—21°	35°
Цвет	Бесцвет- ный	Коричне- вый	Дисперсия	$r > v$	$r > v$
в шлифе	То же	Почти бесцветен	$d_{опр.}$	3,06	3,98
			$d_{выч.}$	3,12	4,09
			$a$	5,398 *	5,401 **
			$b$	8,426	8,428
			$c$	4,510	4,510

\* Хол-Кол, КНДР.

\*\* Нейчи, Япония.

Котоит впервые установлен Т. Ватанабе в мраморах на месторождении Хол-Кол в Корее и в образцах из провинции Кришана, Румыния (Watanabe, 1939). Позже находки котоитсодержащих мраморов описаны в рудопроявлениях Северо-Востока и Дальнего Востока СССР (Перцев, 1961; Перцев и др., 1965; Граменицкий, 1966) и на руднике Нейчи в Японии (Watanabe а. о., 1963<sub>2</sub>). Имеются сведения о находках этого минерала в метасоматически измененных дунитах горы Ямбо, Вашингтон, США (Bennett, Thorsen, 1960), и в сульфатной толще юрских отложений Средней Азии (Ишниязов, Парпиев, 1963).

Описываемый минерал принадлежит к ромбической сингонии с пространственной группой  $Rnmn - D_{2h}^{12}$  и имеет структуру, слогаемую из плоских треугольников  $(\text{VO}_3)^{3-}$  и октаэдров  $\text{MgO}_6$ . Каждый из атомов кислорода принадлежит трем атомам магния и одному атому бора. Структура котоита подобна структуре форстерита. Параметры элементарной ячейки котоита  $\text{Mg}_3(\text{VO}_3)_2$  определялись на искусственных кристаллах (Watanabe, 1939) и на материале из Хол-Кола (Saganaga, 1948) и Нейчи (Watanabe а. о., 1963<sub>2</sub>) и соответственно составляют  $a = 5,41 \text{ kX}$ , 5,385 и 5,389 Å;  $b = 8,42 \text{ kX}$ , 8,400 и 8,420 Å;  $c = 4,51 \text{ kX}$ , 4,487 и 4,505 Å;  $Z = 2$ .

Котоит характерен для гипабиссальных магнезиально-скарновых месторождений и наиболее часто находится в виде вкрапленности в мраморах контактовых ореолов гранитных интрузий. Следует особо отметить характерную особенность котоита — он развивается в мраморах с образованием объемных дендритов,

Таблица 9

## Данные рентгенограмм котоита и джимбоита

<i>hkl</i>	Котоит						Джимбоит			
	Кол-Хол, Корея		Нейчи, Япония		Синтетический		Касо, Япония		Синтетический	
	Watanabe a. o., 1963 <sub>2</sub>				Александров, 1966		Watanabe a. o., 1963 <sub>1</sub>		Александров, 1966	
	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
020	4,211	20	4,207	80	4,23	6	—	—	4,36	2
011	3,974	15	3,974	10	3,97	3	4,09	70	4,11	5
101	3,463	50	3,462	40	3,48	7	3,59	60	3,60	4
111	3,209	10	3,204	10	3,19	5	—	—	—	—
121	2,675	60	2,675	80	2,69	10	2,77	90	2,77	10
130	2,489	25	2,491	20	2,48	6	2,59	50	2,58	6
031	2,383	5	2,384	5	—	—	2,47	10	2,47	1
201	2,314	40	2,317	60	2,32	7	2,42	10	2,41	2
220	2,271	20	2,272	45	—	—	2,37	30	2,37	1
241	2,235	90	2,233	80	2,25	9	2,33	100	2,33	7
131	2,179	80	2,182	50	2,19	9	2,26	30	2,26	6
102	2,079	30	2,080	15	2,08	4	—	—	2,14	1
221	2,030	5	2,030	10	2,04	3	—	—	2,05	1
112	2,026	5	—	—	—	—	—	—	—	—
022	1,988	5	1,988	5	1,988	3	—	—	—	—
141	1,798	10	1,800	5	—	—	—	—	—	—
231	1,789	5	1,788	5	—	—	—	—	—	—
202	1,730	100	1,731	45	1,734	9	1,791	50	1,790	6
132	1,672	30	1,672	100	1,677	10	1,725	30	1,725	7
311	1,639	5	1,640	10	1,645	1	—	—	—	—
150	1,610	5	1,608	5	1,614	2	—	—	—	—
051	1,579	10	1,579	5	—	—	—	—	—	—
321	1,555	15	1,554	20	1,560	5	1,616	20	1,618	3
330	1,515	60	1,516	40	—	—	1,580	70	1,581	5
013	1,480	10	1,480	5	1,479	4	—	—	1,523	3
331	1,438	5	1,437	5	1,442	3	—	—	—	—
060	1,404	10	1,405	10	—	—	—	—	1,448	3
123	1,369	10	1,370	10	—	—	—	—	—	—
251	1,364	15	1,364	10	1,367	0,5	—	—	—	—
160	1,359	10	1,360	5	—	—	—	—	—	—
400	1,349	10	1,350	5	—	—	1,410	20	1,439	6

Таблица 10

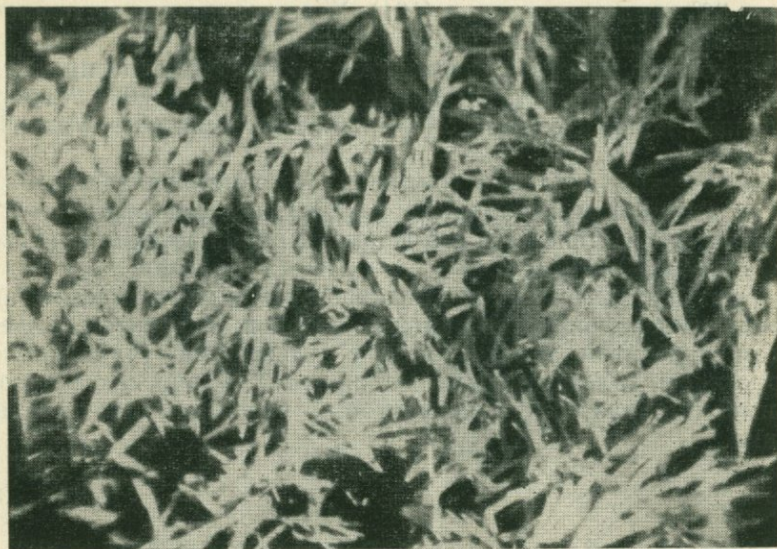
Результаты химических анализов котоита и джимбонта

Компоненты	Котоит		Джимбонт
	Хол-Кол, Корея (Watanabe, 1939)	Нейчи, Япония (Watanabe а. о., 1963 <sub>2</sub> )	Касо, Япония (Watanabe а. о., 1963 <sub>1</sub> )
SiO <sub>2</sub>	1,32	0,31	3,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26	0,02	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,02	—
FeO	0,61	2,07	1,6
MnO	Не опр.	0,45	65,3
MgO	62,78	60,85	3,3
CaO	0,18	0,02	0,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,20	36,21	18,6
CO <sub>2</sub>	—	—	6,1
H <sub>2</sub> O	0,05	0,52	0,1
Н. ост.	—	—	1,4
Сумма	100,60	100,43	100,3
Mg <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , %	~100	97,73	7,8
Mn <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , %	?	0,40	90,0
Fe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , %	<1	1,87	2,2

состоящих из кристаллов, сросшихся друг с другом в одинаково ориентированном положении. Наличием таких дендритов обусловливается одновременное угасание групп зерен, наблюдаемое в шлифах котоитсодержащих мраморов. Дендриты, аналогичные наблюдаемым в природе (фиг. 13), получены и при экспериментальном моделировании процесса образования котоита (Александров, 1964, 1966).

Для котоита характерна совершенная спайность по (110) под углом 65° и отдельность по (101). В ряде случаев отмечаются полисинтетические двойники по плоскости (101). Для этих двойников характерно пересечение двойниковых полос под углом 82° в сечениях, параллельных плоскости оптических осей, в иных сечениях двойниковые полосы похожи на таковые в клиногумите (Шабьнин и др., 1964).

Котоит макроскопически бесцветный; с легким розоватым или желтоватым оттенком, в шлифах бесцветен. Характеризуется показателями преломления  $N_g=1,674$ ;  $N_m=1,653$ ;  $N_p=1,652$ ;  $N_g-N_p=0,022$ . Минерал двусосный, положительный,  $2V=+20-21^\circ$ , дисперсия  $r>v$ . Твердость котоита 6,5. Удельный вес 3,06.



Фиг. 13. Дендритообразные сростки синтетического котоита

Химическим анализом (см. табл. 10) устанавливается наличие незначительных примесей железистого ( $\sim 2\%$ ) и марганцевого ( $< 1\%$ ) миналов в котоите, вследствие чего его общая формула может быть представлена как  $(\text{Mg}_{0,98}\text{Fe}_{0,02}^{2+}\text{Mn}_{0,01})_3(\text{BO}_3)_2$ .

Котоит ассоциирует с доломитом, кальцитом, форстеритом, минералами группы гумита, магнезиолюдвигитом, суанитом, варвикитом и другими более поздними минералами. В эндогенных условиях замещается людвигитом, сахаитом, боркаритом, бруситом и ссайбелинитом. Запрещенными ассоциациями являются ассоциации с магнетитом и, вероятно, со шпинелью вследствие реакции с образованием или магнезиолюдвигита или глиноземистого магнезиолюдвигита соответственно.

Джимбоит  $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_2$  является марганцевым аналогом котоита (см. табл. 8, 9, 10, фиг. 12, а, б), изоструктурен с ним и также принадлежит к ромбической сингонии с пространственной группой  $Pn\bar{m}n-D_{2h}^{12}$ . Параметры элементарной ячейки:  $a=5,640$ ;  $b=8,715$ ;  $c=4,637$  Å;  $Z=2$ .

Минерал обнаружен Ватанабе в метасоматически измененных марганцевых рудах месторождения Касо, Япония (Watanabe а. о., 1963<sub>1</sub>). Джимбоит имеет макроскопически розовато-коричневый или серовато-коричневый цвет, в шлифах бесцветен. Кристаллы плохо образованы; спайность совершенная по (110) под

углом  $66^\circ$  и отдельностью по (101). Характерно наличие полисинтетических двойников по (101).

От котоита джимбоит отличается и по показателям преломления:  $N_g = 1,821$ ;  $N_m = 1,794$ ;  $N_p = 1,792$ ;  $N_g - N_p = 0,029$ . Минерал двусосный, положительный,  $2V = +35^\circ$ , дисперсия  $r > v$ . Удельный вес 3,98.

Химическим анализом (см. табл. 10) устанавливается наличие в джимбоите котоитового ( $\sim 8\%$ ) и железистого ( $\sim 2\%$ ) миналов, вследствие чего его формула выражается как  $(\text{Mn}_{0,90}, \text{Fe}_{0,02}^{2+}, \text{Mg}_{0,08})_3 (\text{VO}_3)_2$ .

Джимбоит ассоциирует с родохрозитом и марганцевыми аналогами минералов магнезиальных скарнов: тефроитом, аллеганитом, якобитом, галакситом и с сульфидами (алабандином, пирротином, галенитом и халькопиритом). Равно как и котоит, джимбоит образуется в контактовых ореолах гипабиссальной фации.

## Суанит

Минерал описан впервые Т. Ватанабе (Watanabe, 1953) на материале из месторождения Хол-Кол, Корея, и затем обнаружен тем же исследователем на месторождении Нейчи, Япония (Watanabe a. o., 1963<sub>2</sub>). Е. И. Нефедовым (1961) суанит был описан как магниоборит (Шабынин, 1961<sub>3</sub>; Mroze, Fleischer, 1963). В настоящее время суанит известен в ряде месторождений КНР и СССР и нередко слагает промышленноценные концентрации бора (Шабынин, Перцев, 1963; Лисицын, Жаров, 1964).

Химическими анализами (табл. 11) устанавливается, что суанит является пироборатом магния,  $\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_5]$ , но в его состав входит некоторое количество двухвалентных марганца и железа, последнее достигает 3% FeO и обуславливает некоторое изменение оптических свойств.

Изучение структуры суанита показало, что минерал является моноклинным и принадлежит к пространственной группе  $C_{2h}^5 - P2_1/a$ .

Параметры элементарной ячейки:  $a = 12,10$ ;  $b = 3,12$ ;  $c = 9,36 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 104^\circ 20'$ ;  $Z = 4$  (Takeuchi, 1952). Данные порошковой рентгенограммы суанита приведены в табл. 12. Морфология кристаллов суанита довольно сложна. Кроме призматических и игольчатых кристаллов, описанных Т. Ватанабе, широко распространены клиновидные, бутылкообразные, брусковидные и чечевицеобразные формы, установленные Л. И. Шабыниным и Н. Н. Перцевым. Для суанита характерно наличие сложных двойниковых кристаллов и полисинтетических двойников давления, обуславливающих разнообразие форм его кристаллов. Нередко простые двойники sdвойникованы еще и полисинтетически, при этом имеет место по меньшей мере две системы полисинте-

гических двойников. Ось  $Np$  оптической индикатрисы является общей для всех индивидов сложного сростка. Спайность несовершенная и проявлена в нескольких направлениях, одно из которых совпадает с сечением  $NmNp$ , имеется совершенная спайность, почти перпендикулярная  $Np$ .

Т а б л и ц а 11

Результаты химических анализов суанита и сингалита

Компоненты	Суанит <sub>1</sub>		Сингалит
	(Шабынин, Перцев, 1963)		(Шабынин, 1956)
	Сино-Корейский цит	Хол-Кол, Корея	СССР
SiO <sub>2</sub>	0,46	0,80	2,60
TiO <sub>2</sub>	Сл.	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,39	0,63	55,60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24	—	—
FeO	3,07	—	7,38
MgO	50,93	50,64	27,24
MnO	0,16	—	—
CaO	Сл.	1,52	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,10	42,28	7,68
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,80	3,87	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,18	0,19	—
С у м м а	100,37	99,93	100,50

Суанит белый, с зеленоватым, розоватым или желтоватым оттенком, в шлифе бесцветный, блеск стеклянный или перламутровый, твердость 5,5, удельный вес 2,91—2,92.

Минерал из Хол-Кола, Корея, отвечающий по составу собственно магнезиальной разновидности, характеризуется показателями преломления  $Ng=1,670$ ;  $Nm=1,639$ ;  $Np=1,596$ ;  $Ng - Np=0,074$ ;  $2V=-70^\circ$ , дисперсия  $r > v$  слабая,  $Np \parallel b$ , удлинение отрицательное параллельно 010. Для суанита Сино-Корейского цита, содержащего 3% FeO:  $Ng=1,680$ ;  $Np=1,606$ ;  $Ng - Np=0,074$ ;  $2V=-70-72^\circ$ , дисперсия слабая  $r > v$ .

Суанит распространен в магнезиальных скарнах абиссальной и гипабиссальной фаций, развиваясь как в кальцифирах, так и в скарнах (форстеритовых и пироксеновых). В эндогенных условиях замещается ссайбелиитом с сохранением облика кристаллов и их двойников (см. фиг. 35).

Таблица 12

## Данные рентгенограмм магнезиальных боратов

Суант						Сингалит								
Шабьнин, 1956		Watanabe, 1953		Александров, 1966		Шабьнин, 1959								
Сино-Корейский щит		Хол-Кол, Корея		Синтетический		СССР						Цейлон		
<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
4,98	4	4,91	5	5,02	1	020	4,96; 481	1дв	114	1,348	5	020	4,93	7
4,41	9	4,48	9	4,53	6	—	—	—	330	—	—	—	—	—
4,08	5	4,09	5	4,08	2	110	3,97	1	—	—	—	110	3,97	5
3,01	7	2,98	8	—	—	021	3,72	2	—	—	—	021	3,73	2
2,80	9	2,82	9	2,81	10	111β	—	—	—	1,284	2	111β	—	—
2,54	10	2,44	10	2,48	5	101	—	—	—	1,252	4	101	3,43	1
2,22	5	2,21	5	2,24	5	111, 120	3,28	5	—	1,242	2	111, 120	3,24	8
2,15	7	2,14	6	2,13	5	002, 121	2,87	6	—	1,188	1	002, 121	2,82	1
2,01	9	2,00	8	2,04	4	130	2,64	7дв	—	—	—	130	2,62	8
1,916	9	1,911	8	1,956	5	112β	—	—	—	—	—	112β	—	—
1,845	5	1,835	5	1,844	4	022, 004	2,45	7	—	—	—	022, 004	2,46	2
1,812	4	1,807	5	—	—	102, 131	2,39	6	—	1,137	2	102, 131	2,38	7
1,712	7	1,709	5	1,701	9	112	2,33	6	—	—	—	112	2,30	7
1,590	6	1,594	6	—	—	041	2,24	—	—	—	—	041	—	—
1,560	8	1,556	6	1,566	1	200, 210	2,15	10	—	1,084	5	200, 210	2,14	10
1,533	6	—	—	1,535	8	122, 140	—	—	—	—	—	122, 140	—	—
1,497	9дв	1,509	7	—	—	—	2,03	6	—	1,073	5	—	—	—
1,475	9	1,493	7	1,497	6	132	—	—	—	1,057	8	132	1,93	2
1,425	7	1,473	4	1,419	7	221, 042	—	—	—	—	—	221, 042	1,868	2

Таблица 12 (продолжение)

Суанит						Сингалит								
Шабьнин, 1956		Watanabe, 1953		Александров, 1966		Шабьнин, 1959								
Сино-Корейский щит		Хол-Кол, Корея		Синтетический		СССР						Цейлон		
d	l	d	l	d	l	hkl	d	l	hkl	d	l	hkl	d	l
1,364	7	1,422	5	1,361	5	230	1,807	5				230	1,801	1
1,344	7	1,362	5	1,336	5	023	—					023	1,764	1
1,289	8	1,342	5	—		—	—					—	—	
1,235	8	1,283	6	—	—	112, 142, 151	1,720	3				113, 142, 151	1,705	4—3
1,216	8	1,229	5	1,210	2	—	—					—	—	
1,150	6	1,212	6	1,149	1	222, 240	1,631	10				222, 240	1,621	9
1,118	8	1,146	4	1,118	5	061	—					061		
1,094	7	1,116	6	1,094	4	241	1,567	8				241	1,576	ш
1,048	7	1,091	6	—	—	133, 160	1,543	2				133, 160		
1,028	8	1,046	4	1,044	3	232	1,527	2				232	1,534	3—4
1,022	9	1,025	4	1,029	6	152	—					152	1,514	4—3
1,016	7	1,020	5	1,021	5	310	—					310	—	
1,012	8	1,018	5	1,017	4	203	1,430	10				203	1,420	7
1,005	7	1,009	5	1,014	3	320, 311	1,386	3				320, 311	1,384	2
0,995	10	1,007	3	1,009	2	223, 024	—					223, 024	1,360	1
		0,993	7	1,09983	1	104, 321						104, 321		
												114	1,340	3—4
												330	1,320	1

Таблица 12 (окончание)

Сайбелит					Флюоборит							
Шабьнин, Митюшина, 1964					Перцев, Никитина, 1959,							
Дуглас-Лейк			СССР		Якутия, СССР				Карелия, СССР			
<i>hkl</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>
—	—	—	—	—	—	—	8,94	4	1,472	10	1,475	10
020	6,497	100	6,25	50	7,61	8	7,71	10	1,452	2	1,451	4
200	5,165	51	5,18	40	—	—	5,46	3	1,378	5	1,375	7
220	3,966	8	—	—	4,79	1	4,87	7	1,333	5	1,329	7
310	3,240	17	3,25	60	4,45	10	4,40	10	1,316	4	1,315	5
320	3,020	41	2,96	70	—	—	3,18	7	1,258	5	1,260	7
240	2,657	75	2,67	100	2,89	7	2,87	9	—	—	1,252	7
330					2,65	3	2,66	9	—	—	1,228	4
400	2,586	30	2,54	90	2,54	10	2,55	10	1,212	2	1,201	5
150	2,424	75	2,44	90	2,40	10	2,40	10	1,184	1	1,183	4
340	2,313	32	2,32	90	2,35	1	2,34	7	1,168	4	1,164	7ДВ
321	2,202	77	2,21	90	—	—	2,21	4	1,140	3	1,138	7
060	2,079	62	2,09	90	2,12	10	2,11	10	—	—	1,109	4
440	1,992	26	1,998	80	1,995	1	1,988	7	1,099	1	1,096	4
411					1,917	3	1,922	7	—	—	1,078	2
					1,802	9	1,802	10	1,070	2	1,069	4
					1,761	8	1,759	8	1,064	7	1,065	9
					—	—	1,709	4	—	—	1,043	5
					1,680	4	1,667	4	—	—	1,029	9
					1,631	6	1,629	8	—	—	1,015	2
					1,558	7	1,548	8	—	—	1,005	9
					1,537	7	1,530	8	—	—	0,996	7

## Сингалит

Редкий минерал, обнаружен в кальцифирах на Цейлоне, а затем в штате Нью-Йорк, США, в СССР и в Бирме (Claringbulle, Heu, 1952; Schaller, 1955; Шабынин, 1956; Payne, 1958). Кристаллическая структура цейлонского образца детально изучена в 1965 г. (Fang, Newnham, 1965).

Сингалит  $\text{AlMgVO}_4$  изоструктурен с оливином и хризобериллом, является орторомбическим минералом и принадлежит к пространственной группе  $Pbnm$ . Элементарная ячейка сингалита с Цейлона имеет параметры:  $a=9,878$ ;  $b=5,675$ ;  $c=4,328$  Å;  $Z=4$ . Алюминий, магний и изоморфное с ними железо в структуре минерала находятся в октаэдрической координации, а бор — в несколько искаженных тетрадрах.

Описаны хорошо образованные кристаллы сингалита из Магока, Бирма, они характеризуются призматическим обликом с концевыми гранями и наличием базальных пинакоидов. Чаше встречаются зернистые агрегаты минерала или каймы замещения вокруг зерен шпинели. Спайность плохая, двойники не известны (Шабынин и др., 1964). Удельный вес 3,494 соответствует составу  $\text{Al}(\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05})\text{VO}_4$ . Твердость 5. Окраска варьирует от коричневой с зеленоватым оттенком (Цейлон, Бирма) до бесцветной с легким зеленоватым оттенком (США, СССР). Плоскость оптических осей параллельна (001), острая биссектриса параллельна  $b$ . В образцах с Цейлона проявлен плеохроизм:  $N_g$  — зеленовато-коричневый,  $N_g$  — светло-коричневый;  $N_p$  — коричневый, схема абсорбции  $N_g > N_m > N_p$ .

Химические анализы сингалита, известные для образцов с месторождений Цейлона и СССР, указывают на возможное изоморфное вхождение железа в его состав, что отражается на оптических свойствах и дифракционной картине описываемого минерала (см. табл. 11, 12).

Все находки сингалита сделаны в магнезиальных скарнах контактовых ореолов гранитных интрузий абиссальной фации, где он ассоциирует со шпинелью, форстеритом, карбонатами, минералами серии гумита, людвигитом, варвикитом и суанитом в кальцифирах и со шпинелью, салитом, серендибитом, флогопитом и др. в скарнах (Шабынин и др., 1964).

## Флюоборит

Под этим названием объединяется группа ортоборатов магния с общей формулой  $\text{Mg}_3\text{BO}_3(\text{F},\text{OH})_3$ , содержания фтора и гидроксила в которых варьируют в широких пределах, вследствие чего в природе известны как высоко гидроксилсодержащие, так и собственно фтористые разновидности (табл. 13, 14).

## Результаты химических анализов флюоборита

Компоненты	Швеция, Норберг (Geijer, 1926)	США, Калифорния, Крестнер (Segnit, Lancuchi, 1963)	СССР, Средняя Азия (Едовин, Угехин, 1962)	США, Нью-Джерси, Стерлинг-Хилл, (Baueg, Bergman, 1929)	СССР, Питкварнта (Eskola а. о., 1953)	США, Калифорния, Сан-Бернардино, (Chessterman, Bowen, 1958)	Малайя, Зелемби, Беатриса-Майл (John- ston, Pilleu, 1940)	СССР, Якутия (Пер- цев, Никитина, 1959,)
SiO <sub>2</sub>	0,45	3,7	0,63	—	—	—	0,88	1,20
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	—	0,05	—	—	—	0,92	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81	—	0,18	—	0,24	—	0,36	
FeO	—	—	—	—	0,93	—	1,16	—
MnO	0,05	—	—	1,93	0,14	—	—	—
MgO	61,65	64,0	64,82	60,07	64,17	64,7	62,02	63,20
CaO	—	—	0,10	1,19	—	—	0,56	—
ZnO	—	—	—	2,14	—	—	—	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,90	18,5	18,46	17,25	18,47	18,6	17,67	17,3
CO <sub>2</sub>	1,36	—	—	1,23	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	10,78	(6,1)	6,04	5,22	4,66	4,4	3,23	3,41
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	—	0,50	—	—	—	—	0,30
F	9,30	14,7	16,15	17,60	19,20	21,1	20,94	22,73
Сумма	103,20	107,1	106,93	106,90	107,81	108,8	107,72	109,23
—F <sub>2</sub> =O	3,92	6,2	6,80	7,41	8,08	8,8	8,82	9,97
Сумма	99,28	100,9	100,13	99,49	99,73	100,00	98,92	99,26
Mg <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> , %	70	48	43	38	34	30	24	23
Mg <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>3</sub> , %	30	52	57	62	66	70	76	77

Все разности флюоборита Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>) (F,OH)<sub>3</sub> являются гексогональными и принадлежат к пространственной группе C<sub>6h</sub><sup>2</sup>—P6<sub>3</sub>/m. Структура флюоборита из Таллгрувана, Швеция, изучена Такеучи (Takeuchi, 1950). Исследования Х. С. Мамедова и Н. В. Белова (1964) показали, что флюоборит по структуре в плане повторяет мотив структуры диортосиликатов типа TSH, но вместо вписанных в тригональные призмы двухэтажных групп Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> во флюоборите в основании этих пустующих призм находятся параллельные треугольники BO<sub>3</sub>. Параметры элементарной ячейки определены для разностей, фтористость которых составляет 30% (Geijer, 1926; Takeuchi, 1950), 52% (Segnit, Lancuchi, 1963) и 100% (Brisi, Eitel, 1957) и соответственно равны: a=9,05 кХ; 9,06; 8,924 и 8,82 А; c=3,09 кХ; 3,06; 3,115 и 3,10 А;

$Z=2$ . Их сопоставление указывает на тенденцию к резкому уменьшению параметра  $a$  с увеличением фтористости бората, но малое увеличение, фактическую неизменность параметра  $c$ .

Флюоборит встречается в виде гексагональных игольчато-призматических кристаллов, образующих радиальнолучистые сростки и агрегаты; реже — в виде зернистых и таблитчатых масс. Спайность неясная по {0001}. Твердость около 3,5. Удельный вес изменяется от 2,76 (для гидроксилсодержащих разностей) до 2,96 (для собственно фтористой разности), обнаруживая зависимость от состава (см. табл. 14). Цвет минерала промежуточных составов: белый с легкими оттенками желтовато-зеленоватого, розоватого и фиолетового цветов. Собственно фтористая разность (ночерит) иногда имеет и коричневый цвет. Блеск стеклянный.

В шлифах прозрачен, бесцветен; одноосный, оптически отрицательный. С удлинением совпадает  $No$ . Обнаруживается зависимость показателей преломления и двупреломления от состава бората (соотношения фтора и гидроксила), значения которых убывают с увеличением фтористости флюоборита (см. табл. 14).

Флюоборит встречается в бороносных магнезиальных скалах, кальцифирах и магнетитовых рудах всех фаций глубинности и ассоциирует с клиногумитом, флогопитом, карбонатами, сульфидами, эндогенными магнезиальными боратами (людвигитом, котоитом, суанитом, ссайбелинитом), флюоритом, серпентином и другими минералами (Дэна и др., 1953; Шабынин и др., 1964). Е. Н. Граменицким (1966) установлена прямая зависимость увеличения фтористости флюоборита от железистости людвигита, с которым он ассоциирует, и проведен анализ парагенезисов флюоборита с эндогенными боратами в зависимости от рН и концентрации фтора в гидротермальных растворах.

### Минералы серии ссайбелиита — суссексита

Минералы этой серии широко распространены в месторождениях эндогенного и экзогенного происхождения. В подавляющем большинстве случаев они представлены собственно магнезиальными разностями, называемыми ссайбелинитом (или асаритом); находки высокомарганцовистых разностей (магнезиосуссексита и суссексита) редки.

Химическими анализами, некоторые из которых приведены в табл. 15, устанавливается наличие изоморфного ряда от  $MgHVO_3$  до  $MnHVO_3$  и частичный изоморфизм магния и двухвалентного железа в природных разностях описываемых минералов (Schaller, 1942; Шабынин, Митюшина, 1964). Данные о существовании в природе алюмоферроашарита (Сердюченко, 1956, 1965) не подтверждены дополнительным исследованием Л. И. Шабынина (Шабынин, Митюшина, 1964). Общая формула

## Оптические свойства флюоборита

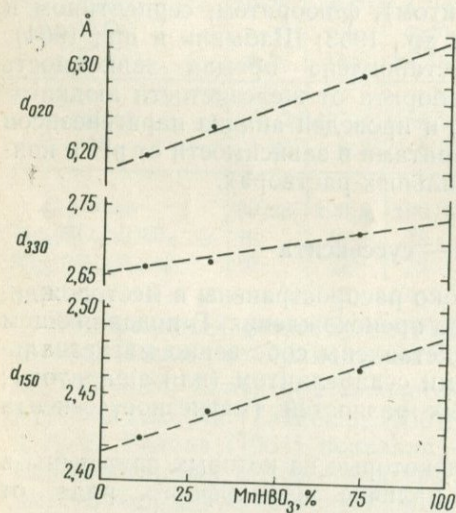
Свойства и состав	Mg <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> )(OH) <sub>3</sub> (Дэна и др., 1953)	СССР, Забай- калье, (Кани- щев, 1965)	Швеция, Норберг, Талгруван (Geijer, 1926)	СССР, За- байкалье (Утехин, 1960)	США, Ка- лифорния (Segnit, Lapcuchi, 1963)	СССР, Средняя Азия (Едовин, Утехин, 1962)
<i>n<sub>o</sub></i>	1,579	1,567	1,566	1,555	1,570	1,551
<i>n<sub>p</sub></i>	1,532	1,528	1,528	1,521	1,534	1,521
<i>n<sub>o</sub> — n<sub>p</sub></i>	0,047	0,035	0,028	0,034	0,036	0,030
Уд. вес, г/см <sup>3</sup>	(2,85)	2,76	2,89	2,91	—	2,92
Mg <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> )F <sub>3</sub> , %	0	25	30	43	52	57
Mg <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> )(OH) <sub>3</sub> , %	100	75	70	57	48	43

минералов серии ссайбелиита — суссексита представляется в виде (Mg Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)HBO<sub>3</sub>.

Исследование структуры описываемых минералов впервые проведено Такеучи (Takeuchi, 1957, 1958) для разностей с содержанием марганцевого минала 14 и 75%. Параметры элементарной ячейки (Mg, Mn<sup>2+</sup>)HBO<sub>3</sub> соответственно равны:

$a=10,34$  и  $10,61$ ;  $b=12,45$  и  $12,65$ ;  $c=3,21$  и  $3,30$  Å;  $Z=8$ . Одновременно Такеучи установил зависимость межплоскостных расстояний от состава ссайбелиита и суссексита (фиг. 14).

Дальнейшее изучение структуры ссайбелиита (Органова, 1964; Пын Чжи-чжун и др., 1963) подтвердили предположение Л. И. Шабынина о принадлежности рассматриваемых боратов не к ромбической (Takeuchi, 1957), а к моноклинной сингонии с пространственной группой  $C_{2h}^5 = P2_1/a$ . Н. И. Органова считает возможным нахождение в природе и ромбической и моноклинной модификаций. Параметры элементарной ячейки магнезиального ссайбелиита,



Фиг. 14. Зависимость межплоскостных расстояний от состава минералов серии ссайбелиита—суссексита (Takeuchi, 1957)

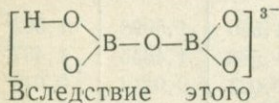
Англия, о-в Скай (Tilley, 1951)	США, Нью-Джерси, Стерлинг-Хилл (Boyer, Vermap, 1929)	СССР, Питкьяран- та (Eskola а. о., 1958)	США, Калифорния, Сан-Бернардино (Chesterman, Bowen, 1958)	Малайя, Зелобин, Беатриса- Майн (Johnston, Tilley, 1940)	СССР, Якутия (Перцев, Никитина 1959,)	Италия, Норера (Brisi, Eitel, 1957)	Mg <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (Schaller, 1942)
1,550	1,547	1,536	1,536	1,530	1,530	1,5098	1,502
1,552	1,522	1,514	1,510	1,507	1,508	1,4855	1,487
0,028	0,025	0,022	0,026	0,023	0,022	0,0243	0,015
—	2,95	2,96	—	2,95	2,947	2,96	(2,98)
~50	62	66	70	76	77	100	100
~50	38	34	30	24	23	0	0

Таблица 15

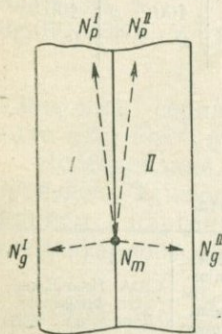
Результаты химических анализов ссайбелинита — суссексита

Компоненты	СССР (Шабынин, Митюшина, 1964)						США, Мичиган, Гожевик (Gruner, 1932)	США, Нью-Джерси, Франклин (Дэна и др., 1953)	
	0,30	0,66	0,70	0,70	0,63	—		0,43	0,50
SiO <sub>2</sub>	0,30	0,66	0,70	0,70	0,63	—	0,43	0,50	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сл.	0,41	0,24	0,60	0,18	0,29)	—	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	0,22	0,30	0,69	0,24	0,85)	0,34	0,60	—
FeO	2,61	2,71	2,64	6,76	1,60	1,28	—	—	0,16
MnO	Сл.	0,15	0,14	0,15	0,55	1,09	23,48	37,58	49,40
MgO	45,72	45,62	46,17	41,70	41,35	45,24	29,32	16,29	9,56
CaO	—	Сл.	Сл.	—	5,23	—	0,05	0,10	2,03
ZnO	—	—	—	—	—	—	—	3,87	—
K <sub>2</sub> O; Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	0,04	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	10,36	10,71	11,50	10,89	10,17	10,81	10,18	7,80	8,33
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,12	0,13	0,43	—	0,33	—	0,22	0,10	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,01	40,98	37,98	38,30	35,10	40,40	36,18	(33,16)	30,52
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	5,20	—	—	—	—
Сумма	100,19	100,61	100,10	100,09	100,60	100,00	100,20	(100,00)	100,00
MgH(BO <sub>3</sub> ), %	97	97,5	96	91,5	97	97	69	~43	~25
FeH(BO <sub>3</sub> ), %	3	2,5	4	8,5	2	1,5	0	0	0
MnH(BO <sub>3</sub> ), %	0	<0,1	<0,1	<0,1	~1	~1,5	31	~57	~75

по данным указанных авторов, составляют:  $a=12,6$  и  $12,50$ ;  $b=10,4$  и  $10,42$ ;  $c=3,14$  Å;  $\beta=95,5^\circ$  и  $95^\circ 40'$  и сопоставимы с данными. Такеучи при условии перестановки значений параметров  $a$  и  $b$ . Китайскими исследователями оспаривается вывод Такеучи (Takeuchi, 1958) о наличии в структуре описываемых боратов изолированных плоских треугольников ( $\text{BO}_3^{3-}$ ) и доказываемая, что радикал борной кислоты в их структуре представляет собой сдвоенные треугольники с одной общей вершиной:



и близок по типу к радикалу суанита.



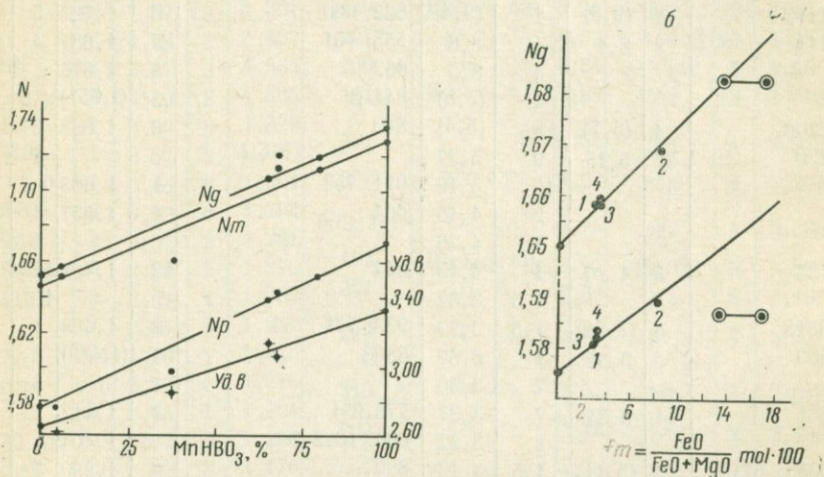
Фиг. 15. Характер двойников ссайбелиита (Шабынин, Митюшина, 1964)

кристаллохимическая формула рассматриваемой минеральной серии выражается как  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_2 [\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})] (\text{OH})$ . В таком виде формула минералов серии ссайбелиита — суссексита хорошо согласуется с их физическими (формы, спайность, оптические свойства и др.) и термическими характеристиками. К серии ссайбелиита — суссексита близок по структуре, свойствам и условиям образования сибирскит  $\text{CaHBO}_3$ , рассматриваемый нами в группе боратов кальция из-за недостаточности данных об этом минерале в отношении изоморфизма кальция, магния и марганца.

Описываемые минералы встречаются в виде прожилков, а в отдельных случаях и призматических кристаллов ромбического сечения без концевых граней (Шабынин, Митюшина, 1964; Пын Чжи-чжун и др., 1963), вытянутых по оси  $c$ . Для крупных кристаллов характерна совершенная спайность по  $\{110\}$  и несовершенная по  $\{100\}$ ,  $\{010\}$  и  $\{001\}$ . Цвет магниального ссайбелиита белый, для железистых разновидностей характерно наличие зеленоватого или желтоватого оттенка, а для суссексита — буроватого и розоватого оттенков. Известны бесцветные разновидности ссайбелиита. Блеск шелковистый у тонковолокнистых агрегатов, стеклянный у призматических кристаллов и матовый у скрытокристаллических масс. Твердость 3—3,5. Удельный вес варьирует от 2,62 у собственно магниальных разновидностей до 3,30 у собственно марганцовистых разновидностей (Schaller, 1942).

В шлифах и ссайбелиит и суссексит бесцветны. Волокнистые агрегаты ссайбелиита нередко буроватые в поперечном направлении волокон (по оси  $N_g$ ) вследствие суммарно выраженного дисперсионного эффекта, исчезающего в жидкостях с показателями преломления, близкими к  $N_g$  минерала, но в этом случае окраска проявляется в продольном положении волокон минерала

(Шабынин, Митюшина, 1964). Плоскость оптических осей совпадает с  $\{010\}$ ; ориентировка оптической индикатрисы:  $Np=c$ ,  $Ng=b$  и  $Nm=a$ , удлинение отрицательное. Исследованиями Л. И. Шабынина (Шабынин, Митюшина, 1964; Шабынин и др., 1964) установлено широкое распространение полисинтетических двойников как в призматических, так и в волокнистых кристаллах ссайбелиита, но в первых они выражены очень четко, тогда



Фиг. 16. Зависимость оптических свойств и удельного веса (а) от состава минералов серии ссайбелиита — суссексита (Schaller, 1942) и железистости (б) ссайбелиита (Шабынин и Митюшина, 1964)

как обнаружение их в микрокристаллических образованиях затруднено. Двойники ссайбелиита однотипны, и для них характерно совпадение осей  $Nm$  индивидов при небольших ( $\sim 10^\circ$ ) расхождениях осей  $Ng$  и  $Np$ . Установлено, что плоскость двойникового шва делит угол между осями  $Np$  пополам и заключает в себе ось  $Nm$  (фиг. 15). Двойниковая ось перпендикулярна к плоскости двойникового шва. Угол оптических осей  $2V = -28^\circ$ , дисперсия отчетливая,  $r > v$ . Показатели преломления обнаруживают зависимость от состава описываемых боратов, что графически представлено на фиг. 16, а, б.

Ссайбелиит является широко распространенным продуктом гистерогенного разложения первичных эндогенных боратов (людвигита, котоита, суанита и др.) в боратowych месторождениях всех фаций глубинности и нередко наследует их форму с образованием псевдоморфоз в ассоциации с другими сингенетичными ему минералами (магнетитом, гематитом, гидроталькитом, серпентином и др.). Реже ссайбелиит образует значительные скопления в серпентинитах: гидротермальные месторождения

## Данные рентгенограмм карбонато-боратов

Сахаит		Харкерит		Сахаит		Харкерит			
Островская и др., 1966									
<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>		
111β	2	(9,3)	1	(9,4)	822; 660	6	1,722	5	1,737
111	9	8,4	4	8,8	555; 751	5	1,684	4	1,704
			4	8,5	662	4	1,676		
			4	(5,8)	844 β	3	(1,651)	2,5	1,662
220β	4	(5,7)	3	(5,4)	840	6	1,633	2	1,650
220	22	5,15	9	5,27				1	1,644
			15	5,19	911; 753	1	1,603	0,5	1,617
			2	4,45	664	4	1,557	1	1,572
			1	4,26				1	1,551
222	5	4,20	1	4,19	844	12	1,491	17	1,505
			1,5	3,82				10	1,501
331β	2,5	(3,69)	1,5	3,72	933; 771; 755	2	1,468	1	1,483
400	3	3,64	1	3,67	880β	5	(1,429)	3	(1,447)
			7	3,40				3	1,440
331	11	3,34	7	3,37	773, 951	2	1,412	1	1,425
			2	3,22	666; 10.2.2	2,5	1,404		
333β; 511β	2	(3,11)	1,5	3,13	880	9	1,290	5	1,306
422	3	2,97	8	3,00				7	1,303
			2	2,96	971; 955; 11.3.1	2,5	1,276	2	1,290
440β	19	(2,86)	5	2,90	10.6.0; 866	2	1,252	1	1,265
			17	2,88	973; 11.3.3	1	1,239	1	1,251
333, 511	13	2,81	4	2,85	10.6.2	1	1,234	1	1,243
			7	2,84	12.0.0	2	1,218	1	1,230
			1	2,72				1	1,196
			2	2,66				1	1,186
440	100	2,58	17	2,62	975; 11.5.3	1	1,169	1	1,180
			100	2,60	12.4.0	4	1,155	2	1,166
			1	2,49	991	2,5	1,150	1,5	1,163
600; 442	2,5	2,44	3,5	2,46	10.8.2	1	1,127	0,5	1,138
			2	2,38	13.11; 11.7.1; 11.5.3	1	1,117	0,5	1,130
444β	12	(2,33)	9	(2,35)	12.4.4	4	1,100	1	1,114
			2	2,34	13.3.1; 11.7.3	2	1,098	2	1,112
620	5	2,31	6,5	2,33	12.6.0	1	1,089	0,5	1,101
551β; 711β	2	(2,27)	1	(2,28)	12.6.2	1	1,080	1	1,091
533	1	2,23	1,5	2,25				1	1,087
622	5	2,20	2	2,22	888	2,5	1,055	2	1,066
642β	2,5	(2,16)	1	(2,18)					
			20	2,140					

Боркарит					Годерфруант			Карборит			
Перцев, Островская, Никитина, 1965					Jougravsky, Permingeat, 1964			Се Сянь-де и др., 1964			
<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	
010; 110 $\bar{3}$	3	8,4	1	1,427	100	С.	9,1	002	4	9,27	
110	10	7,57	3	1,391	110	Весьма сл.	5,24	003	3	6,18	
310	3	4,78	2	1,382	101	Ср.	4,89	110	10	5,63	
400; 101	3	4,37	2	1,365	200	С.	4,54	202 112	5	4,86	
020	3	4,19	2	1,335	111	Весьма сл.	3,88	210	10	4,315	
201; 011	1	3,90	6	1,329		»	»	3,58	212	1	3,952
211; 510 $\bar{3}$	1	3,57	2	(1,316)	201	»	»	3,58	212	1	3,952
301	1	3,46	6	1,301	300	Оч. сл.	3,02	213	4	3,501	
510; 600 $\bar{3}$ !	8	3,22	6	1,294	002; 211	Оч. с.	2,95	021	4	3,285	
121; 321 $\bar{3}$	2	3,02	2	1,281	102	Весьма сл.	2,77	214, 022	5	3,200	
411; 321 $\bar{3}$	3	2,98	2	1,272	301	С.	2,69	214	8	3,136	
600; 221	9	2,91	1	1,259	220	Оч. с.	2,62	402	7	2,727	
501	1	2,81	1	1,241	310	Оч. сл.	2,52	410	1	2,606	
030	0,5	2,79	1	1,226	202	Оч. с.	2,46	320	2	2,496	
130; 610	0,5	2,76	1	1,216	310	Оч. сл.	2,52	410	1	2,606	
321	8	2,73	1	1,204	202	Оч. с.	2,46	320	2	2,496	
321; 230; 511	10	2,67	8	1,196	221	Весьма сл.	2,39	224	6	2,437	
330; 231 $\bar{3}$	2	2,52	3	1,176							
331 $\bar{3}$	2	(2,44)	3	1,163	311	Ср.	2,31	414	2	2,283	
601; 620;	8	2,39	3	1,153	400	Весьма сл.	2,26	421	8	2,160	
611; 710					212	Ср.	2,23	133	4	2,066	
031	1	2,37	3	1,133	302; 401	Оч. сл.	2,12	424	4	1,955	
611; 231	1	2,29	2	1,122	320	»	»	2,09	600	5	1,883
231; 521	9	2,27	7	1,103	222; 321	»	»	1,96	333	1	1,840
331	9	2,21	2	1,098	103; 312	Ср.	1,91	431	2	1,743	
331; 202; 530	2	2,17	7	1,091	411	Сл.	1,88	432	3	1,725	
621; 202; 701	5	2,13	2	1,086	500	»	1,82	140, 434	1	1,654	
040; 440 $\bar{3}$	8	2,09	5	1,069	203; 402	С.	1,80	341	3	1,521	
431	4	2,06	1	1,057	501; 330	Сл.	1,74	343	3	1,487	
312; 341 $\bar{3}$	1	1,991			420	Оч. сл.	1,72		3	1,354	
721; 122	2	1,959			322; 213	Сл.	1,70		1	1,292	
222	1	1,931			303; 412	»	1,64		1	1,274	
721; 222	1	1,902			421				3	1,252	
440; 141	10	1,886				Оч. сл.	1,58		3	1,194	
631	2	1,856				Весьма сл.	1,54		1	1,140	
341	8	1,812				Сл.	1,53		2	1,102	
350 $\bar{3}$	1	(1,780)									
522; 032'	1	1,740									
640	8	1,699									

Таблица 16 (окончание)

Сахаит		Харкерит		Сахаит		Харкерит			
Островская и др., 1966									
$hkl$	$l$	$d$	$l$	$d$	$hkl$	$l$	$d$	$l$	$d$
444	56	2,108	22	2,124					
			{ 1	2,089					
711; 551	10	2,044	4	2,065					
800 $\bar{3}$	7	2,018	1	2,037					
			1	0,990					
642	14	1,951	4	1,968					
553; 731	5	1,902	2,5	1,924					
			2	1,886					
800	21	1,827	5	1,843					

этого типа известны в Корее, Марокко, Канаде и некоторых других странах. В единичных случаях ссайбелиит известен в известковых скарнах в ассоциации с кальциевыми боратами (Малинко, 1961<sub>2</sub>).

Суссексит редок и встречается в тонких прожилках в марганцевых и железных рудах месторождений Франклин, Нью-Джерси и Чикаго, Мичиган, США (Дэна и др., 1953).

### Карбонато-бораты кальция и магния

За последние годы в магнезиально-скарновых месторождениях бора Н. Н. Перцевым установлено наличие карбонато-боратов кальция и магния — сахаита и боркарита и боросиликат-карбоната — харкерита, описанного Тилли (Tilley, 1951). В гидротермальных жилах Марокко (Jouravsky, Permingeat, 1964) обнаружен минерал годефруаит — карбонато-борат марганца и кальция  $\text{Ca}_4\text{Mn}_{3-x}[\text{BO}_3]_3(\text{CO}_3)(\text{O}, \text{OH})_2$ . В озерных отложениях Китая описан карборит  $\text{MgCa}_2(\text{CO}_3)(\text{B}_2\text{O}_5) \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  (Се Сянь-де и др., 1964) (табл. 16, 17).

В настоящем описании карбонато-боратов мы рассмотрим только первых три минерала, которые образуются в процессе формирования боратной минерализации в магнезиальных скарнах и являются типоморфными минералами фации наименьших глубин (Tilley, 1951; Перцев, 1961; Перцев и др., 1965; Островская и др., 1966).

Сахаит и харкерит являются наиболее высокотемпературными минералами рассматриваемой группы, характеризуются принадлежностью к кубической сингонии и имеют близкие свойства, что обусловило отождествление этих минералов при предварительном исследовании сахаита (Перцев, 1961). Дальнейшее изу-

Еоркарит					Годерфруаит			Карборит		
Перцев, Островская, Никитина, 1965					Jouravsky, Permingeat, 1964			Се Сянь-де и др., 1964		
<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>
622	6	1,658			Весьма сл.	1,50		1	1,085	
350	9	1,610			Ср.	1,49		3	1,054	
	2	1,594			Оч. сл.	1,46		1	1,019	
	1	1,572			Весьма сл.	1,43		1	0,988	
	1	1,562			»	»	1,39			
	6	1,523			»	»	1,35			
	1	1,498			»	»	1,33			
	1	1,480			»	»	1,32			
	1	1,435			Оч. сл.	1,28				
					»	»	1,26			

чение сахаита и харкерита позволило установить различия в составе, структуре и свойствах этих минералов (Островская и др., 1966). По данным указанных авторов, сахаит принадлежит к кубической сингонии. Параметр элементарной ячейки минерала составляет 14,64 Å при объеме ячейки 3137,79 Å<sup>3</sup> и Z=4. Вероятные пространственные группы:  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ ;  $O^3 - F432$ ,  $T_d^2 - F\bar{4}3m$ ;  $T_h^3 - Fm\bar{3}$ ;  $T^2 - F23$ .

Химическими анализами (см. табл. 17) установлен состав сахаита, который в совокупности с данными инфракрасной спектроскопии, показавшими наличие в минерале изолированных групп  $(VO_3)^{3-}$  и  $(CO_3)^{2-}$ , может быть представлен формулой  $Ca_{12}Mg_4(CO_3)_4(VO_3)_7Cl(OH)_2 \cdot H_2O$ .

Харкерит также принадлежит к кубической сингонии, но его элементарная ячейка имеет параметр  $a = 29,53$  Å, т. е. почти вдвое больший, чем у сахаита. И. В. Островской и ее коллегами установлено наличие у харкерита псевдопериода 16,79 Å, который близко соответствует параметру  $a$  сахаита. Кроме того, в структуре харкерита определено наличие и изолированных тетраэдров  $SiO_4$ , кроме групп  $(VO_3)^{3-}$  и  $(CO_3)^{2-}$ , и это позволяет выразить формулу харкерита как  $Ca_{48}Mg_{16}Al_3(VO_3)_{15}(CO_3)_{18}(SiO_4)_{12} \times Cl_2(OH)_3 \cdot 3H_2O$ .

Сахаит развивается по котоитовым мраморам и слагает мелкозернистые массы светло-серого цвета, в которых сохраняются радиальнолучистые сростки людвигита, суанит, магниезиальные силикаты (форстерит, клиногумит) и шпинель, а также реликты котоита. Кристаллы сахаита редки, имеют неправильную, возможно, октаэдрическую форму. Цвет минерала серовато-белый, серый, в мелких осколках бесцветный. Блеск стеклянный до жирного. Спайности нет. Твердость 5. Удельный вес варьирует от 2,78 до 2,83.

## Результаты химических анализов карбонато-боратов и харкерита

Компоненты	Сахаит		Харкерит		Боркарит		Годефру- ант	Карборит
	Островская и др., 1966; Tilley, 1951				Перцев, Остров- ская, Никитина, 1965		Jouga- vu, Per- mingeat, 1964	Се Сянь- де и др., 1964
SiO <sub>2</sub>	0,25	0,25	12,74	14,17	Сл.	—	—	—
CO <sub>2</sub>	14,33	14,87	13,90	14,94	15,80	15,49	6,57	10,46
MnO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	24,86	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,65	18,07	9,20	7,77	24,70	24,83	16,93	15,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,24	0,25	2,51	2,84	0,21	0,31	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	0,85	0,05	—	—	—
FeO	0,31	0,33	0,87	0,46	0,48	0,44	—	—
MnO	—	0,05	—	0,02	—	—	15,87	—
MgO	12,54	12,35	11,32	11,15	7,46	7,34	—	9,08
CaO	50,18	49,55	46,31	46,23	41,32	41,30	35,06	24,40
Na <sub>2</sub> O	—	0,04	—	—	—	—	—	0,27
K <sub>2</sub> O	—	0,03	—	—	—	—	—	Сл.
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	—	—	0,11	0,15	—	0,63	39,78
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,75	2,52	1,92	0,81	10,10	10,31		
Cl	2,63	2,73	1,26	1,36	—	—	—	—
F	—	—	—	—	—	—	—	—
Н. ост.	—	—	—	—	—	—	—	1,17
Сумма	100,88	101,04	100,13	100,71	—	—	—	—
— Cl <sub>2</sub> =0	0,58	0,62	0,27	0,31	—	—	—	—
Сумма	100,30	100,42	99,86	100,40	100,27	100,02	99,92	100,67

Харкерит встречается в виде одиночных зональных октаэдрических кристаллов в монтичеллитовых скарнах или почти мономинеральных зернистых масс, в которых индивиды сохраняют октаэдрическую форму. Отчетливой спайности нет. Удельный вес 2,94—2,96.

Сахаит в шлифах бесцветный, изотропный. Показатели преломления для образцов из разных скарновых тел равны 1,64<sub>12</sub> и 1,838<sub>6</sub>.

Харкерит в шлифах также бесцветен, но аномально анизотропен, при наличии и изотропных сечений. Проявление аномального двупреломления напоминает аналогичное явление у гроссуляра контактовых зон.

Оба описываемых минерала разлагаются при нагревании (сахаит при 700—900°С, харкерит при 850°С) и легко растворяются в кислотах, включая и уксусную кислоту.

Таким образом, сахаит и харкерит являются близкими по составу и свойствам минералами одной изоморфной серии (см. табл. 17), в которой имеет место замещение группировок  $(\text{BO}_3)^{3-}$  на тетраэдры  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , но различающимися по геохимическим условиям их образования. Сахаит развивается по котоитовым мраморам, в то время как находки харкерита известны лишь в монтичеллитовых и везувиановых скарнах, замещающих пироксеновые скарны.

### Эндогенные бораты кальция

Исследованиями Е. С. Петровой, Н. Н. Васильковой, С. В. Малинко и других (Петрова, 1955; 1957; Василькова, 1962; Малинко, 1961<sub>1</sub>, 1963<sub>1, 2</sub>; Малинко, Лисицын, 1961; Малинко и др., 1963; Лисицын и др., 1965) установлено развитие кальциевых боратов различного состава на заключительных этапах известково-скарнового процесса. В настоящее время известно шесть метаборатов кальция с различными содержаниями кристаллизационной воды, а также сибирскит  $\text{CaHBO}_3$  — кальциевый аналог минералов серии ссайбелиита — суссексита. В порядке увеличения степени гидратации метаборатов кальция они располагаются в такой последовательности: кальциборит  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ , коржинскит  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , уралборит  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , нифонтовит  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 2,3\text{H}_2\text{O}$ , фроловит  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 3,65\text{H}_2\text{O}$  и пентагидроборит  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Указанные минералы обнаруживают закономерное изменение не только в содержании воды, но и, как следствие различия состава, в их физических и оптических свойствах, четко проявленное для сильногидратированных разностей (табл. 18).

Исследование состояния воды в метаборатах кальция (уралборите, нифонтовите и фроловите) методами ИК-спектроскопии и диэлектрической проницаемости (Ершова и др., 1963) показало, что изученные минералы имеют индивидуальные ИК-спектры поглощения. В уралборите обнаружены полимеры гидроксила, аналогичные таковым в ссайбелиите (Takeuchi, 1958). В составе нифонтовита присутствует молекулярная вода (типа кристаллизационной), но возможно наличие и других видов ее нахождения. Во фроловите выявлено наличие кристаллизационной и адсорбционной воды. Эти данные и характер ИК-спектров поглощения дают возможность предполагать, что структурная формула уралборита близко соответствует  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{BO}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ , в то время как структуры нифонтовита и фроловита состоят из цепочек  $(\text{BO}_2)_\infty$  или групп  $(\text{BO}_2)_{2n}$ . Упомянутые авторы считают вероятным, что физические свойства (отсутствие совершенной спайности и слабая анизотропия) минералов являются следствием их островной структуры, наличием полиатомного аниона  $(\text{BO}_2)_{2n}$ . При  $n=3$  формулы нифонтовита и фроловита принимают следующий вид:  $\text{Ca}_3(\text{BO}_2)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}_3(\text{BO}_2)_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ .

## Результаты химических анализов и свойства боратов кальция

Компоненты и свойства	Кальборит СаВ <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Урал (Малинко и др., 1963)	Сибирский СаНВ <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , Ся- бирь (Василь- кова, 1962)	Коржинский СаВ <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·Н <sub>2</sub> O, Урал (Малин- ко, 1963,1)	Уралборит СаВ <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2Н <sub>2</sub> O, Урал (Малин- ко, 1961,1)	Нидгоновит СаВ <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·Урал ·2,3Н <sub>2</sub> O, Урал (Малинко, Пн- сапы, 1961)	Фроловит СаВ <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · ·3,65Н <sub>2</sub> O, Урал (Петро- ва, 1957)	Пентагидробо- рит СаВ <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · ·5Н <sub>2</sub> O, Урал (Малинко, 1961,1)
SiO <sub>2</sub>	0,55	7,72	1,26	4,00	2,09	0,57	2,80
TiO <sub>2</sub>	—	0,03	—	—	—	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	2,43	0,30	1,12	0,72	—	1,13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	—	0,80	2,13	1,23	0,10	1,87
FeO	—	1,01	—	—	—	—	—
MnO	—	0,29	0,15	—	—	—	—
MgO	0,81	10,06	0,26	0,67	0,47	0,72	0,66
CaO	44,08	41,78	50,12	35,27	33,0	28,70	27,27
Na <sub>2</sub> O	—	0,04	—	—	—	—	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,58	13,51	22,87	38,06	39,58	34,20	28,35
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,17	6,38	5,29	19,08	23,35	32,96	37,78
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,50	0,36	0,62	—	—	—	—
C	—	0,12	—	—	—	—	—
SO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	1,78	—
CO <sub>2</sub>	6,07	16,72	18,41	—	—	—	—
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30	—	—	—	—	—	—
S	—	0,48	—	—	—	—	—
Сумма	—	100,93	—	—	—	—	—
—S=O	—	0,24	—	—	—	—	—
Сумма	100,46	100,69	100,08	100,33	100,44	99,03	99,86
Удельный вес	2,90— —2,95	(2,58)	—	2,40	2,36	2,14	2,0
Твердость	~4	—	4,0	4,0	3,5	3,5	2,5
<i>Ng</i>	1,670	1,658	1,672	1,615	1,584	1,580	1,544
<i>Nm</i>	1,654	1,643	1,647	1,609	1,578	1,572	1,536
<i>Np</i>	1,595	1,555	1,642	1,604	1,572	1,569	1,531
<i>Ng—Np</i>	0,075	0,103	0,030	1,011	1,012	1,011	1,013
2V, °	+54	—43	+43,6	+85	+76	+75	+73

Детальные исследования структур описываемых боратов кальция не производились. Данные рентгенограмм порошка минералов приведены в табл. 19.

Таблица 19

Данные рентгенограмм боратов кальция

Кальциборит		Сибирскит		Коржинскит		Уралборит		Нифонговит		Фроловит		Пентагидроборит	
Малинко и др., 1963		Василькова, 1962		Малинко, 1963 <sub>1</sub>		Малинко, 1961 <sub>1</sub>		Малинко, Лисицын, 1961		Петрова, 1957		Малинко, 1961 <sub>1</sub>	
d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l
7,036	8	4,65	2	4,30	2	7,61	10	7,04	8	6,084	10	7,31	2
3,997	4	3,74	4	3,97	2	6,18	6	5,62	2	4,159	3	7,04	10
(3,81)	3	(3,20)	6	3,60	2	5,41	2	5,46	5	3,990	4	5,86	4
3,57	3	3,00	2	3,23	2	4,81	5	4,37	2	3,858	9	5,46	2
3,445	10	2,93	10	3,11	7	3,42	6	3,79	7	3,620	5	3,66	3
2,66	7	2,69	2	2,81	7	3,29	3	3,66	7	3,471	8	3,54	8
2,39	6	2,58	10	2,70	3	3,08	2	(3,35)	2	3,123	3	(3,31)	3
2,29	3	2,33	2	2,37	2	2,97	9	(3,22)	2	2,910	3	3,20	5
(2,16)	2	2,20	4	(2,21)	3	2,72	5	3,02	7	2,855	1	2,99	9
2,087	3	2,13	2	2,13	2	2,66	3	(2,94)	5	2,654	6	2,88	6
1,970	9	2,05	4	2,02	10	2,59	4	2,70	6	2,575	2	(2,71)	1
1,867	10	1,934	4	1,934	3	2,31	5	2,41	10	2,522	7	2,57	1
1,785	8	1,878	6	1,905	5	2,26	4	2,21	8	2,357	8	2,49	5
1,729	1	1,611	2	1,800	2	2,13	10	2,05	7	2,330	7	2,46	1
1,641	2	1,581	2	1,757	4	2,05	5	1,905	2	2,238	3	2,27	1
1,603	2	1,418	2	1,686	1	1,996	3	1,825	7	2,168	5	2,07	3
1,448	2	1,301	2	1,578	1	1,964	3	1,776	2	2,103	2	2,05	1
1,390	2	1,173	2	1,370	2	1,934	2	1,729	4	2,036	6	2,00	4ш
1,253	2	1,143	2	1,195	1	1,905	4	1,690	3	1,946	1	1,937	8
1,180	2	1,036	2	1,036	1	1,830	5	1,377	2	1,844	1	1,920	3
1,076	2	—	—	—	—	1,766	2	1,131	2	1,729	4	1,883	1
1,029	3	—	—	—	—	1,707	3	1,117	3	(1,589)	1	1,815	3ш
—	—	—	—	—	—	1,626	2	—	—	1,537	1	1,764	2
—	—	—	—	—	—	1,603	2	—	—	—	—	1,483	1
—	—	—	—	—	—	1,583	2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,550	2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,407	8	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,342	2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,316	2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,246	2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,203	2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,192	2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	1,097	3	—	—	—	—	—	—

## Кальциборит

Этот минерал наиболее ранний эндогенный безводный метабора́т кальция в известково-скарновых породах; обнаружен в одном из месторождений Урала (Петрова, 1955; Малинко и др., 1963).

Кальциборит бесцветный, прозрачный и имеет стеклянный блеск. Встречается в виде призматических кристаллов и их радиальнолучистых агрегатов, развивающихся по кальциту, но замещааемых сибирскитом. С кальциборитом ассоциирует доломит и, возможно, свабит. Наличием последнего, вероятно, обусловлено присутствие мышьяка в анализированном материале. Хорошо образованные кристаллы кальциборита не обнаружены. Минерал характеризуется совершенной спайностью в направлении удлинения, но несовершенной спайностью перпендикулярно ему.  $Np$  перпендикулярно плоскости спайности  $Ng$  и  $Nm$  лежат в этой плоскости. Кальциборит двусный, оптически отрицательный (см. табл. 18). В катодных лучах люминесцирует ярко-зеленым цветом.

## Сибирскит

Минерал установлен на месторождениях Сибири (Василькова, 1962) и Урала (Малинко и др., 1963) в качестве гистерогенного минерала, замещающего соответственно датолит и кальциборит на заключительных этапах эндогенного минералообразования. Вероятно, сибирскит изоструктурен с минералами серии ссайбелиита — суссексита.

Образует характерные кристаллы с ромбовидными поперечными сечениями, порошкообразные массы или агрегаты радиальнолучистого строения. Ромбические сечения кристаллов характеризуются величиной тупого угла, равной  $110^\circ$ , а острого —  $70^\circ$ . Минерал бесцветный или белый. В шлифе сибирскит бесцветен, не плеохроирует; отмечается наличие полисинтетических двойников, подобных двойникам ссайбелиита. Оптические свойства приведены в табл. 18.

## Коржинскит

Обнаружен С. В. Малинко в слабо скарнированных известняках одного из месторождений Урала, где он развивается с замещением кальциборита, кальцита, ангидрита и доломита и ассоциирует с сибирскитом (Малинко, 1963; Шабынин и др., 1964). По составу является одноводным метабора́том кальция (см. табл. 18).

Коржинскит образует бесцветные прозрачные кристаллы, под микроскопом представляющие собой листоватые агрегаты зерен

призматической формы с прямым угасанием, спайностью в направлении удлинения и высоким двупреломлением. Ось  $Np$  перпендикулярна плоскости спайности, а  $Ng$  и  $Nm$  лежат в этой плоскости. Наблюдается наличие двойников. Двойниковая ось параллельна плоскости сростания и образует с осью  $Ng$  угол, равный  $6^\circ$ , а с осями  $Nm$  и  $Np$  соответственно углы  $90$  и  $85^\circ$ . Оптические свойства приведены в табл. 18. Макроскопически неотличим от ассоциирующих с ним минералов. По высокому рельефу, двупреломлению и положительному удлинению похож на датолит, но отличается положительным оптическим характером и меньшим углом оптических осей (Шабынин и др., 1964).

## Уралборит

Описан С. В. Малинко (Малинко, 1961<sub>1</sub>) в ассоциации с гранатом и магнетитом в скарнированном известняке. Минерал встречается в виде радиальнолучистых агрегатов шестоватых кристаллов и характеризуется наличием призматического облика. Бесцветен, имеет перламутровый блеск. В ультрафиолетовом свете обладает люминесценцией фиолетового цвета. Спайность ясная, параллельна удлинению. Двуосный, оптически положительный (см. табл. 18). Нормаль к плоскости спайности с осью  $Ng$  составляет угол от  $90$  до  $86^\circ$ , с осью  $Nm$  —  $90^\circ$  и с осью  $Np$   $0-4^\circ$ . Дисперсия оптических осей ясно выражена,  $r > v$ . В некоторых разрезах при угасании наблюдаются аномальные сизые и бурые интерференционные окраски.

По составу является двуводным метаборатом кальция. Часто ассоциирует со сходным с ним фроловитом, но отличается от него более высоким светопреломлением и радиальнолучистым строением агрегатов. Микроскопически похож на антигорит и мало-железистые бесцветные разности хлорита (Шабынин и др., 1964).

## Нифонтовит

Минерал изучен С. В. Малинко и А. Е. Лисициным (1961). Обнаружен в мраморизованных известняках контактового ореола интрузии кварцевых диоритов на одном из меднорудных месторождений Урала. Нифонтовит приурочен к периферическим частям гнезд граната или слагает прожилки в мраморах. Ассоциирует он с ссайбелиитом, заключенным в породе или в зернах описываемого минерала. По составу является метаборатом кальция  $CaB_2O_4 \cdot 2,3H_2O$  моноклинной или триклинной сингонии.

Нифонтовит бесцветен, прозрачен, его кристаллы, вероятно, двойники, обладают стекляннным блеском. Люминесцирует фиолетовым цветом в ультрафиолетовых лучах. Минерал двуосный,

оптически положительный (см. табл. 18). Дисперсия оптических осей  $r > v$ , сильная. Двойниковая ось перпендикулярна плоскости сростания, по отношению к последней ориентировка оптической индикатрисы следующая:  $\partial Ng = 48^\circ$ ,  $\partial Nm = 74^\circ$ ,  $\partial Np = 47^\circ$ . Удлинение положительное, угасание косое. Спайность неясная по удлинению кристалла. Острая биссектриса ( $Ng$ ) образует со спайностью угол  $32^\circ$ . Ориентировка оптической индикатрисы по отношению спайности:  $Cn Ng = 60^\circ$ ,  $Cn Nm = 80^\circ$ ,  $Cn Np = 30^\circ$ .

Макроскопически нифонтовит похож на гипс и кварц, от которых отличается по твердости; очень похож по строению агрегатов на цеолиты. Микроскопически отличается от указанных минералов более высоким двупреломлением, а от кварца — двусным оптическим характером (Шабынин и др., 1964).

### Фроловит

Минерал описан Е. С. Петровой (1957) на месторождении Урала в скарированных известняках в ассоциации с кальцитом, гранатом, магнетитом и уралборитом, но развивающимся по кальцибориту или образующим тонкие прожилки в известняке. Позднее этот минерал обнаружен в Забайкалье (Лисицын и др., 1965) в виде мономинеральных прожилков, секущих кристаллы свабита, ссайбелинита, магнетита и сфалерита, или в виде гнездовых выделений с замещением кальцита. Его агрегаты имеют волокнистое или листоватое строение.

Фроловит белый с сероватым оттенком, блеск минерала матовый, в тонких осколках полупрозрачен. Хрупкий. В катодных лучах люминесцирует фиолетовым цветом. В шлифах бесцветен, характеризуется низким рельефом и слабой шагреновой поверхностью. Спайность отсутствует. Угасание агрегатное или волнистое, под углом  $\sim 25^\circ$  по отношению к удлинению. Минерал двусный, положительный (см. табл. 18).

Химическим анализом установлено, что фроловит является водным метаборатом кальция,  $CaV_2O_4 \cdot 3,65H_2O$ .

В шлифах похож на гипс, уралборит, антигорит и маложелезистый хлорит. От гипса и уралборита отличается по рельефу или строению агрегатов; от силикатов — большим углом оптических осей, большим двупреломлением, а также отсутствием у фроловита сильной дисперсии и наличием аномальных интерференционных окрасок.

### Пентагидроборит

Диагносцирован С. В. Малинко (1961<sub>1</sub>) в образцах скарнов с уральского месторождения, а позже установлен в Забайкалье (Лисицын и др., 1965). В обоих скарновых проявлениях образуется на заключительных этапах гидротермального процесса.

В уральском месторождении обнаружен в образце скарнированного известняка в промежутках зерен магнетита и граната. В Забайкалье пентагидроборит образует тончайшие прожилки в агрегатах свабита.

Пентагидроборит бесцветен, прозрачен или полупрозрачен, имеет стеклянный блеск. В ультрафиолетовых лучах люминесцирует фиолетовым цветом. Вследствие малой твердости и легкой растворимости минерал при изготовлении шлифов не сохраняется. Зерна минерала лишены кристаллографических очертаний. Иногда проявлена слабо выраженная спайность по удлинению зерен. Острая биссектриса образует со спайностью угол  $21^\circ$ . Нормаль к плоскости спайности составляет с осью  $Ng$  угол  $70^\circ$ , с осью  $Nm$  —  $79^\circ$  и с осью  $Np$  —  $23^\circ$ . Характерно наличие сростков кристаллов типа полисинтетических двойников, но последние не подтверждены данными лауэграмм. Оптические свойства представлены в табл. 18.

По химическому составу пентагидроборит отвечает пятияводному метаборату кальция (см. табл. 18). Макроскопически пентагидроборат подобен кварцу и гипсу. Отличается от кварца твердостью, а от гипса — положительной реакцией на содержание бора. В шлифах зерна бората похожи на кварц, от которого отличаются двуосностью. Кроме того, пентагидроборит может быть отождествлен с гипсом, ортоклазом, скаполитом, канкринитом и альбитом. Но описываемый борат имеет бóльшие значения двупреломления и угла оптических осей, чем гипс. От ортоклаза его отличают положительный оптический характер и отсутствие ясной спайности. От скаполита и канкринита пентагидроборит отличается двуосным положительным оптическим характером, а от альбита — меньшим двупреломлением с дисперсией  $r > v$  (Шабынин и др., 1964).

Изложенный материал не отражает условий образования и эндогенных, и экзогенных изменений минералов бора, рассматриваемых в последующих главах. Существующий пробел, вызванный отсутствием описания бороалюмосиликатов и боросиликатов, может быть восполнен данными, приведенными в работе Л. И. Шабынина и его коллег (Шабынин и др., 1964), посвященной условиям нахождения и диагностики борных минералов скарных месторождений.

**РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ БОРА  
В ИЗВЕРЖЕННЫХ И ОСАДОЧНЫХ  
ПОРОДАХ ЗЕМНОЙ КОРЫ**

В обобщающей работе А. П. Виноградова (1956), посвященной закономерностям распределения химических элементов в земной коре, сведены все имевшиеся к тому времени данные по содержанию бора в различных типах изверженных пород, а также в песчано-сланцевых осадочных породах (табл. 20).

Таблица 20

Содержание бора (в г/т) в различных типах пород

Изверженные породы				Осадочные породы	Автор
ультраосновные	основные	средние	кислые		
—	3	3	3	120	Гольдшмидт, Петерс, 1938
30	9	—	15	90	Sahama, 1945
—	—	—	20	150	Landergren, 1945
50	12	15	6	—	Nockolds, Mitchell, 1944—1948
—	—	—	20	—	Wasserstein, 1951
—	30	—	30	—	Lundegardh, 1946
—	10	—	15	120	Среднее по данным авторов

При рассмотрении заимствованной из работы А. П. Виноградова таблицы видно, что количество данных по отдельным типам пород весьма различно. Особенно мало цифр по ультраосновным, средним и осадочным породам.

В последние годы получен большой новый материал, в значительной степени восполняющий этот пробел. Новые данные по содержанию бора в осадочных и осадочно-метаморфических породах приведены в табл. 21.

Большое число определений содержания бора в осадочных и осадочно-метаморфических породах позволяет сгруппировать их по отдельным разновидностям и тем самым охарактеризовать

## Содержание бора в осадочных и осадочно-метаморфических породах

Порода	В, г/т (в скобках — число анализов)	Автор
Глинистые сланцы и алевролиты	37 (54)	Барсуков, 1964
Песчано-сланцевые и кремнистые породы спилит-кератофировой формации . . . . .	71 (21)	То же
Глинистые сланцы и алевролиты	33 (217)	Кулкашев (личное сообщение)
Мергели, известковистые песчаники и сланцы . . . . .	20 (266)	То же
Известняки, доломиты . . . . .	15 (387)	» »
Андалузит-кордиеритовые сланцы	140 (4)	Ставров, Хитров, 1960
Биотит-амфиболовый сланец . . . . .	15 (2)	То же
Хлорит-амфиболовый сланец . . . . .	12 (4)	Барсуков, 1964
Диабаз-спилит . . . . .	16 (5)	То же
Глинистые сланцы мезозоя . . . . .	150 (17)	Хардер, 1965
Глинистые сланцы палеозоя . . . . .	94 (44)	То же
Песчаники . . . . .	35 (72)	» »
Известняки, доломиты, мергели . . . . .	27 (100)	» »
Ставролит-парагонитовый слюдястый сланец . . . . .	255 (2)	» »
Дистен-парагонитовый слюдястый сланец . . . . .	95 (2)	» »
Гранат-биотитовый слюдястый сланец . . . . .	40 (1)	» »
Глинистые сланцы кембрия . . . . .	110 (3)	» »
Филлитовые сланцы кембрия . . . . .	60 (8)	» »
Современные глубоководные отложения		
Атлантического океана . . . . .	130—190	» »
Тихого океана . . . . .	300	

распространенность в них бора и условия накопления его в осадочных породах (табл. 22).

Кларки для осадочных пород обычно отождествляются с содержанием элемента в песчано-сланцевых породах. Приведенные новые данные показывают, что кларк бора для осадочных пород, выведенный А. П. Виноградовым по данным Гольдшмидта, Сахамы и Ландергрена, по-видимому, является завышенным примерно в 4 раза. Его величина должна быть равна  $3,4 \cdot 10^{-3}\%$ .

## Среднее содержание бора в различных типах осадочных и осадочно-метаморфических пород

Порода	В, г/т	Число анализов	Порода	В, г/т	Число анализов
Известняки, доломиты	17	487	Ставролит-парагонитовый сланец . . . . .	255	2
Известковистые песчаники, сланцы, мергели . .	20	266	Андалузит-кордиеритовый сланец . . . . .	140	4
Песчано-сланцевые породы	34	343	Дистен-парагонитовый сланец . . . . .	95	2
Глинистые сланцы . . . .	110	64	Гранат-биотитовый сланец . . . . .	40	1
Песчано-сланцевые, кремнистые породы и туфы спилит-кератофировой формации . . . . .	71	21	Биотит-амфиболовый сланец . . . . .	15	2
			Хлорит-амфиболовый сланец . . . . .	12	4

Рассмотрение полученных данных показывает, что известняки и доломиты характеризуются наиболее низким содержанием бора, в среднем 17 г/т, которое несколько возрастает при формировании известковистых песчаников и сланцев до 20 г/т. Как показано Г. Хардером (1965), Хаслером и другими, содержание бора в карбонатных породах зависит от примеси глинистого материала; наибольшие содержания бора устанавливаются в наиболее тонких фракциях глинистого материала, где оно достигает 100—150 г/т и больше. Например, по данным Г. Хердера, содержание бора в иллитах из известняков достигает 200 г/т, а в иллитах из доломитов даже 300 г/т.

Заметно повышенное содержание бора (110 г/т) обнаруживается в глинистых сланцах, где бор концентрируется в наиболее тонкозернистых фракциях. Главными его носителями, как указывает Г. Хардер (1965), являются слюды и иллиты. Причем наибольшие концентрации бора связаны с иллитом (до 450 г/т), меньшие с каолинитом (~170 г/т) и еще более низкие с монтмориллонитом (~90 г/т).

Сорбция бора глинистыми минералами происходит не только при формировании осадочных пород, но и в процессе выветривания и образования обогащенных алюминием кор выветривания. Так, в бокситах Тихвинского и Дибодамского месторождений содержится 95 г/т бора, в Черемховских бокситах — 150 г/т, в бокситах Мягкого — до 180 г/т и т. д.

Переотложение глинистого материала обычно приводит к снижению содержания бора, примерно до 50 г/т. Интересно, что современные глубоководные глинистые осадки Тихого океана обнаруживают значительно более высокое содержание бора, чем

осадки Атлантического океана, соответственно 300 и 150 г/т. Вероятно, это связано с несравненно более активной вулканической деятельностью в бассейне Тихого океана. Об этом свидетельствует и повышенное содержание бора, в среднем  $\sim 71$  г/т в песчано-сланцевых, кремнистых породах и туфах спилит-кератофировой формации, характерной для начальных периодов развития геосинклиналей.

Для накопления бора в осадочных породах существенное значение имеет также сорбция его гидроокисями железа и марганца, а также соленость формирующихся осадков. В соленосных глинах и морских отложениях солей преобладает весьма неравномерное содержание бора, даже в пределах единой толщи пород, от 0 до 2000 г/т. Для Страстфурской соленосной толщи Г. Хардер (1965) принимает среднее содержание бора, равное 60 г/т. Соленосные пермские породы Прикаспийской впадины, по данным И. Н. Лепешкова (Хардер, 1965), содержат 41 г/т бора (25 анализов), а в третичных калийных солях Эльзаса обнаруживается всего 2,4 г/т (Хардер, 1965).

Содержание бора в марганцевых конкрециях со дна океана достаточно высоко — 110 г/т. Еще Вассерштейн (Wasserstein, 1951) отмечал высокое содержание бора в брауните — до 150 г/т. Содержание бора в осадочных железных рудах морского и пресноводного происхождения резко различно, на что указывали В. М. Гольдшмидт и К. К. Петерс (1938). Так, по данным Г. Хардера (1965), в пресноводных озерных железных рудах устанавливается всего 3—5 г/т бора, тогда как в морском осадке гидроокиси железа его содержание возрастает до 300—400 г/т. Сидеритовые морские железные руды содержат меньше бора, около 34 г/т (7 анализов). Гематитовые и гетитовые руды морского происхождения содержат 145—225 г/т бора. Снижение содержания бора в железных рудах морского происхождения по сравнению с морскими осадками гидроокиси железа свидетельствует о том, что процессы диагенеза и метаморфизма приводят к уменьшению содержания бора.

Это хорошо прослеживается и при сравнении содержания бора в осадочно-метаморфических породах разной степени метаморфизма. Так, если в ставролит-парагонитовых сланцах обнаруживается 255 г/т бора, то в андалузит-кордиеритовых сланцах его содержание уменьшается до 140 г/т, в дистен-парагонитовых сланцах уже до 25 г/т, а в гранит-биотитовых сланцах — до 40 г/т бора. В слюдисто-амфиболовых сланцах устанавливается всего 12—15 г/т бора, при содержании бора в исходных диабаз-спилитах и базальтах 15—26 г/т. Таким образом, содержание бора в осадочных и осадочно-метаморфических породах зависит прежде всего от его содержания в исходной породе, но накопление бора в осадочных породах связано главным образом с процессом сорбции бора глинистыми минералами и гидроокисями

Таблица 23

Содержание бора (в г/т) в магматических породах

Ультраосновные			Основные		Средние		Кислые		[Автор
дунит	перидотит	пироксенит	интрузивные	эффузивные	интрузивные	эффузивные	интрузивные	эффузивные	
1	—	20	—	—	—	—	—	—	Мельницкий, 1957
—	—	10	10(3)	—	8	13	—	—	Гетлинг, Савинова, 1958
1	10	—	10(2)	—	—	—	—	—	Барсуков, 1961
—	—	—	10(2)	—	20	—	20	—	Ставров, Хитров, 1960
							10(25)	—	Ставров, Знаменский, 1961
			—	26 *(1)	25 *(6)	—	6(13)	—	Барсуков, 1961
			—	—	—	—	34(14)	—	То же
				16 *(5)	27 *(26)	—	30(16)	—	» »
						—	11(7)	—	» »
			24 *(2)	—	38 *(8)	—	76 *(14)	—	Кузьмин, 1964
			6(8)	—	13(4)	—	12(9)	—	То же
			—	—	—	70 *	57 *(62)	60	Лугов, 1962
			7(17)	6(14)	14(6)	5(2)	10(31)	22(20)	То же
			—	26 *	30 *	20(24)	38(11)	—	Хардер, 1965
						10		10	Фаворская и др., 1965
								7	То же
1	10	15	24	19	29	70	60	60	} Среднее по группам пород **
	8		7	6	14	18	17	21	
				9		24		44	Среднее

Примечание. В скобках указано число определений. Нефелиновые снениты — 3(22), Гольдшмидт, 1938.

\* Резко повышенные содержания по сравнению с общим уровнем.

\*\* Среднее по этим группам пород приведено в верхней строке.

Al, Fe, Mn, а также с соленостью формирующихся осадков. Переотложение бороносных осадков и процессы их метаморфизма приводят к снижению в них содержания бора.

Новые данные по содержанию бора в магматических горных породах приведены в табл. 23 и на фиг. 17.

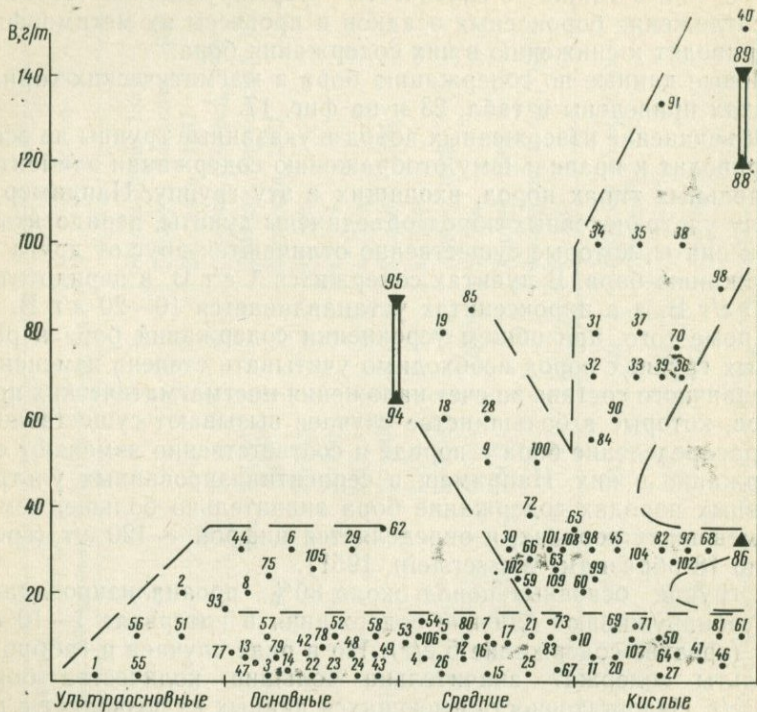
Объединение изверженных пород в указанные группы не всегда приводит к правильному отображению содержания элементов в отдельных типах пород, входящих в эту группу. Например, в группу ультраосновных пород объединены дуниты, перидотиты и пироксениты, которые существенно отличаются друг от друга по содержанию бора. В дунитах содержится 1 г/т В, в перидотитах 5—10 г/т В, а в пироксенитах устанавливается 10—20 г/т В.

Кроме того, при общем усреднении содержаний бора в различных группах пород необходимо учитывать степень изменения их первичного состава за счет наложения постмагматических процессов, которые в большинстве случаев вызывают существенное перераспределение бора в породе и соответственно изменяют его содержание в них. Например, в серпентинизированных ультраосновных породах содержание бора значительно больше, чем в неизмененных породах, и определяется цифрой  $\sim 120$  г/т (среднее по 18 образцам, Wasserstein, 1951).

В группе основных пород около 80% проанализированных проб обнаруживают близкие содержания в интервале 1—10 г/т бора (среднее содержание 5 г/т). Но в ряде случаев и габбро, и базальты содержат значительно большие количества бора,  $\sim 30$  г/т. Недостаточность имеющихся данных не позволяет с достаточной степенью достоверности разобраться в причинах аномально высоких содержаний бора в основных породах некоторых участков земной коры. Возможно, что это связано с неравномерным первичным содержанием бора в мантии Земли, ее базальтовом слое, но, возможно, имеются и более глубокие причины, так как большинство проб основных пород с высоким содержанием бора приурочено к геосинклинальным зонам, обрамляющим океаны.

Еще более сложная картина распределения бора наблюдается в средних и кислых изверженных горных породах. Значительная часть проб ( $\sim 60\%$  для средних и  $\sim 40\%$  для кислых) по уровню содержания бора образует компактную группу со средней величиной содержания 8 и разбросом от 2 до 12 г/т В. Это поле содержаний бора является как бы общим с основными породами, хотя и наблюдается некоторое увеличение уровня среднего содержания бора в этом поле от основных к кислым (с 5 до 8 г/т В). Возможно, что это указывает и на генетическое родство части средних и кислых пород с основной магмой. Кроме этого, гранитоиды по содержанию бора разбиваются еще на три поля.

Одно из них как бы образует ряд гранит — гранодиорит — диорит (тоналит), в котором содержание бора поднимается до



Фиг. 17. Содержания бора в магматических горных породах по данным различных исследователей

В. В. Мельницкий (1957): 1 — дунит, 2 — пироксенит, 3 — габбро; Нокколдс, Митчелл (Nockolds, Mitchell, 1944—1948): 4, 5, 15 — андезит, 6 — норит, 7, 9, 12, 25 — тоналит, 8, 22, 29 — габбро, 10, 11, 20 — гранодиорит, 13, 24 — базальт, 14 — оливиновый базальт, 16, 17, 21 — дацит, 18, 19, 28, 30 — диорит, 23 — базальты и андезиты, 26 — кварцевый диорит, 27 — гранит; Вассерштейн (Wasserstein, 1951): 31—40 — гранит; Сахама (Sahama, 1945): 41 — гранит, 42 — норит, 43, 44 — габбро; Ландегарт (Lundegardh, 1946): 45 — гранит; В. М. Гольдшмидт (1938): 46 — гранит, 47 — габбро, 48, 49 — андезит, 50 — липарит; Р. В. Гетлинг, Е. Н. Савинова (1958): 51 — пироксенит, 52 — габбро, 53 — диорит, 54 — роговообманковый порфирит; В. Л. Барсуков (1961): 55 — дунит, 56 — перидотит, 57 — габбро; О. Д. Ставров, В. Г. Хитров (1960): 58 — габбро, 59 — диорит, 60 — гранит; О. Д. Ставров, Е. Б. Знаменский (1961): 61 — гранит; В. Л. Барсуков (1964): 62 — базальт, 63 — диорит, 64 — гранит, 93 — диабаз; Дурасова: 65 — гранит; В. Л. Барсуков (1964): 66 — кварцевый диорит, монзонит, 67, 100—102 — диорит, 68, 69, 97, 103, 104 — гранит, 98, 99 — гранодиорит; В. И. Кузьмин (1964): 70, 71 — гранит; 72, 73 — диорит, 74, 75 — габбро; Г. Хардер (1965): 78 — габбро, 79 — базальт; 80 — диорит, 81 — гранит, 82 — липарит, 83 — дацит, 109 — андезит; С. Ф. Лугов (1962): 84, 91, 92 — базальт, 85 — андезит, 90 — липарит; М. А. Фаворская и др. (1965): 105 — андезито-базальт, 106 — андезит, 107 — липарит, 108 — диорит и диорит-порфир

Интервал и средние содержания бора в осадочно-метаморфических породах: 94, 95 — песчано-сланцевые породы спилит-кератофировых формаций, 86 — песчано-сланцевые породы, 88 — глинистые сланцы, 89 — андалузит-кордиеритовые сланцы

уровня 60—80 г/т, что как раз отвечает содержанию бора в песчано-сланцевых породах спилит-кератофировой формации. Интересно, что, например, для гранитоидов Мяо-Чанского хребта (Хабаровский край) по петрохимическому составу выявляется комплементарный ряд гранит — гранодиорит — кварцевый диорит — монзонит — кварцевое габбро — диорит — диабаз — спилит. Это позволяет предполагать, что повышение основности гранитоидов этого района связано с гибридным гранитной магмы породами спилит-кератофировой формации. Характерно, что по мере роста степени гибридности и основности гранитоидных пород Мяо-Чана в них растет и содержание бора: с 12 г/т в гранитах оно возрастает в кварцевых диорит-монзонитах до 28 г/т, а в кварцевых габбро-диоритах до 40 г/т.

Все это позволяет думать, что совпадение максимальных уровней содержания бора в некоторых диоритах с уровнем его содержания в песчано-сланцевых породах спилит-кератофировой формации и на нашей обобщающей диаграмме (см. фиг. 17) является не случайным и свидетельствует о возможности обогащения гранитоидного расплава бором в процессе ассимиляции им пород спилит-кератофировой формации. Среди кислых гранитоидов, кроме отмеченного выше поля низких содержаний бора, наблюдаются еще два поля, в которых группируются данные по содержанию бора. Как видно на приведенной диаграмме, значительное сгущение точек наблюдается на уровне содержаний ~ 30 г/т В, что совпадает со средним содержанием бора в песчано-сланцевых породах (34 г/т) и указывает на возможность формирования гранитоидов с повышенным содержанием бора при палингенном преобразовании песчано-сланцевых пород. На палингенное преобразование осадочно-метаморфических пород как на возможный источник формирования гранитоидов с повышенным содержанием бора указывают также Сахама (Sahama, 1945; Rankama, Sahama, 1950), Дрешер-Каден (Drescher-Kaden, 1936), Окада (Okada, 1955), Ландергрэн (Landergren, 1945), Г. Хардер (1965) и другие.

В третьем поле объединены граниты с резко повышенным содержанием бора и значительным разбросом данных от 50 до 150 г/т В и выше. Причины столь высокого содержания бора в некоторых гранитах могут быть разные.

Одной из причин может являться вовлечение в палингенное формирование гранитной магмы глинистых сланцев, содержащих 120—150 г/т В или хотя бы их частичная ассимиляция.

Второй причиной, которая четко проявляется во многих изученных нами районах, следует считать обогащение бором остаточных дифференциатов гранитоидной магмы: аляскитовых пегматоидных гранитов, образующих дайки, штоки и бескорневые неправильные тела среди нормальных гранитов. Это связано, по-видимому, с устойчивостью соединения  $\text{KBF}_4$  в магматических

условиях, что и обуславливает накопление бора в остаточных дифференциатах, обогащенных калием и фтором (Барсуков, 1964). В этом случае в лейкократовых пегматоидных гранитах содержание бора возрастает до 70—150 г/т, а иногда и до 200 г/т, вплоть до образования турмалиновых гранитов. Если же в остаточном расплаве не происходит заметного накопления калия, то не наблюдается и существенного увеличения содержания в нем бора. Такая картина тесной связи поведения калия и бора при дифференциации гранитоидного расплава четко наблюдается в некоторых районах Тихоокеанского рудного пояса, на о-ве Эльба (Tonapí, 1957) и т. д.

Таким образом, можно выделить две группы гранитоидов. Одна из них характеризуется низкими содержаниями бора 3—10 г/т, а вторая — значительно более высокими, от 25 г/т и выше. При формировании нормальных гранитов, а также гибридных гранитоидов с повышенным содержанием бора, вероятно, первостепенную роль играли процессы палингенеза и ассимиляции обогащенных этим элементом осадочно-метаморфических пород. При образовании же лейкократовых, пегматоидных гранитов, резко обогащенных бором, ведущую роль, по-видимому, играл процесс дифференциации гранитоидной магмы и отщепления остаточного расплава, обогащенного калием.

Проведенные исследования показали, что с первой группой гранитоидов не связано каких-либо существенных боропроявлений. В то же время с гранитоидами второй группы, отличающимися повышенным содержанием бора, в большинстве случаев связаны месторождения гипогенных боратов, боросиликатов или боралюмосиликатов. Это указывает на проявление металлогенической специализации гранитоидных интрузий в отношении бора.

Отмеченные же в некоторых габбро и норитах также заметно повышенные содержания бора позволяют думать, что образование гипогенных месторождений бора может быть генетически связано не только с гранитоидами, но и с основными породами.

Распределение и формы нахождения бора в изверженных горных породах изучены еще недостаточно. Но имеющийся материал все же позволяет наметить некоторые закономерности.

Данные по содержанию бора в породообразующих минералах изверженных горных пород сведены в табл. 24. В табл. 25 показан ряд примеров баланса распределения бора по породообразующим минералам пород разного состава.

Из приведенных данных видно, что концентраторами бора среди породообразующих минералов являются плагиоклаз, пироксен и роговая обманка.

В одной из проб граносиенита, изученной В. И. Кузьминым (1964), в качестве минерала-концентратора выступает не плагиоклаз, а ортоклаз, но пока это единичное наблюдение является исключением из общего правила.

Таблица 24

Содержание бора (в  $g/m$ ) в породообразующих минералах изверженных горных пород

Пироксен	Роговая обманка	Биотит	<del>Плаг</del> Плаггиоклаз	Калиевый полевой шпат	Кварц	Порода	Автор
—	—	Не обн.	100	30	Не обн.	Гранит	Барсуков, 1964
—	30	» »	100	30	» »	Гранодиорит	То же
—	100	» »	160	30	30	»	» »
—	43	—	12	130	30	Граносиенит	Кузьмин, 1964
—	17	8	13	8	Не обн.	Гранит	Барсуков, 1964
—	—	15	60	—	25	Гранодиорит	Ставров, Хитров, 1960
—	49	19	10	9	3	Кварцевый диорит	Барсуков, 1964
160	77	—	120	—	—	Диорит	Лисицын, Хитров, 1962
—	52	—	53	—	—	»	То же
—	51	—	55	—	—	»	» »
—	52	—	51	—	—	»	» »
—	80	—	100	—	—	Диоритовый порфирит	» »
—	130	—	90	—	—	Роговообманковый порфирит	» »
95	—	—	120	—	—	Пироксеновый порфирит	» »
73	—	—	37	—	—	То же	» »
71	—	—	110	—	—	» »	» »

В кислых гранитоидах, как правило, минералом-концентратом и основным минералом-носителем бора является плагиоклаз. В роговых обманках из тех же пород иногда устанавливаются также весьма высокие содержания бора, приближающиеся к уровню его содержания в плагиоклазах. Но ввиду ее незначительного содержания в породе она в этом случае может наряду с плагиоклазом рассматриваться как минерал-концентрат, но не является минералом-носителем бора. В плагиоклазах гранитоидов сосредоточено от 66 до 96% всего бора, заключенного в породе.

В средних же и основных изверженных породах, где содержание амфибола и пироксена достаточно велико, эти минералы выступают уже не только в роли минералов-концентратов, но и в роли минералов-носителей бора. Так, по данным А. Е. Лисицына и В. Г. Хитрова (1962), в амфиболе роговообманкового.

## Распределение бора по минералам изверженных горных пород

Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание бора в минерале, %	Количество бора, приходящееся на минерал при расчете на 1 г породы, %	Количество бора, приходящееся на данный минерал, %	Сумма количества бора, приходящихся на породообразующие минералы в пересчете на 1 г породы, %	Содержание бора в породе, %
<i>Среднезернистый биотитовый гранодиорит</i>						
Полевые шпаты (из них 10% калиевых) . . . . .	60	0,0116	0,000960	96	0,001	0,0011
Биотит . . . . .	15	0,0001	0,000015	1,5		
Кварц . . . . .	25	0,0001	0,000025	2,5		
<i>Пироксеновый порфирит</i>						
Плагиоклаз (андезин № 38) . . . . .	74	0,0110	0,00815	81,5	0,010	0,0174
Пироксен . . . . .	26	0,0071	0,00185	18,5		
<i>Кристаллокластический туф роговообманкового порфирита</i>						
Плагиоклаз (андезин № 33) . . . . .	47	0,0083	0,00390	66,5	0,00586	0,0050
Роговая обманка . . . . .	53	0,0037	0,00196	33,5		
<i>Габбро-диорит</i>						
Плагиоклаз (андезин № 42) . . . . .	45	0,0120	0,0054	40	0,0134	0,0060
Пироксен . . . . .	45	0,0160	0,0072	54		
Роговая обманка . . . . .	10	0,0077	0,0008	6		

порфирита заключено уже около 34% всего бора, обнаруженного в породе, а в габбро-диорите пироксен концентрирует до 54% всего бора.

Рассматривая причины избирательного накопления бора некоторыми алюмосиликатами, вероятнее всего в изоморфной форме, необходимо отметить два момента. Во-первых, весьма характерно, что сумма межионных расстояний В—О и Al—О в силикатах практически точно соответствует удвоенному межионному расстоянию Si—О (3,20 Å). Межионное расстояние В—О колеблется в пределах 1,45—1,50 Å, Al—О в пределах 1,70—1,80 Å, Si—О—1,60—1,65 Å. Во-вторых, размер ребра борокислородного тетраэдра в данбурите определяется величиной 2,7—2,8 Å, что соответствует величине ребра алюмоокислородного тетраэдра.

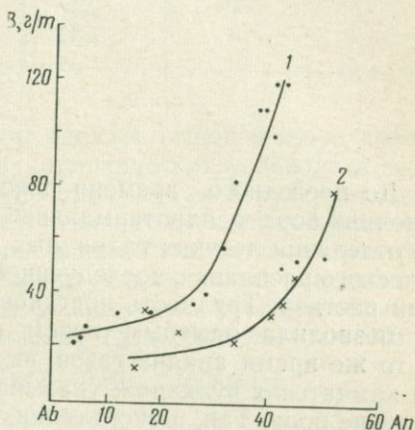
Исходя из первых данных, следует предполагать, что наиболее благоприятна для изоморфного вхождения бора в решетки силикатов будет одновременная замена двух кремнекислородных тетраэдров на боро- и алюмоокислородный. Второе предполагает возможность прямой замены алюмоокислородных тетраэдров бо-

рокислородными. Первый способ изоморфизма более вероятен в цепочечных и ленточных силикатах (пироксен и роговая обманка), тогда как второй — в каркасных силикатах. Но и тот и другой способ вхождения бора в решетки силикатов указывают на определяющую роль алюминия в осуществлении этого изоморфизма. Таким образом, можно ожидать, что чем больше кремнекислородных тетраэдров заменено алюмокислородными, тем больше, по-видимому, в общем случае будет и накопление в этих силикатах бора.

Это высказанное нами предположение было проверено и подтверждено в работах Р. В. Гетлинга и Е. Н. Савиновой (1958), А. Е. Лисицына и В. Г. Хитрова (1962). Действительно, в пироксенах изверженных горных пород и эндоскарпов, обогащенных алюминием, содержание бора колеблется от 0,0046 до 0,0160% при среднем содержании 0,0080%.

Тогда как в пироксенах экзоскарповых зон, содержащих значительно меньше алюминия, содержание бора колеблется от 0,0027 до 0,0035% при среднем содержании 0,0030%. Такая же закономерность наблюдается и в плагиоклазах. В олигоклазе обнаружено 0,0020% В, в лабрадоре 0,0210, в андезине (№ 38) 0,0060, а в лабрадоре (№ 52) 0,0100—0,0210% В (Bertolani, 1949; Гетлинг и Савинова, 1958). Систематическое изучение зависимости содержания бора в плагиоклазах от их основности было проведено А. Е. Лисицыным и В. Г. Хитровым (1962) и В. И. Кузьминым (1964). Полученные этими авторами данные показаны на фиг. 18 и также подтверждают высказанное положение о росте содержания бора в плагиоклазах по мере увеличения в их составе анортитовой составляющей.

Изложенные выше закономерности распространения бора в изверженных и осадочных породах земной коры, конечно, являются далеко не исчерпывающими. Эти закономерности еще только намечаются, и накопление нового материала, по-видимому, позволит в дальнейшем уточнить целый ряд высказанных положений.



Фиг. 18. Зависимость содержания бора в плагиоклазах от их основности (по А. Е. Лисицыну и В. Г. Хитрову, 1962)

ИСТОЧНИК И ФОРМЫ МИГРАЦИИ БОРА  
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

До последнего времени преобладающей точкой зрения на источник бора в гидротермальных растворах было представление об отделении летучих галоидных соединений бора от постмагматического расплава с последующей конденсацией в гидротермальный раствор. Трудность постановки прямого эксперимента пока не позволила опытным путем проверить это предположение. В то же время анализ газов, выделяемых магмой, проведенный на камчатских вулканах, указывает на крайне ограниченное выделение бора. Так, в эксгаляциях андезитовой магмы отношение бора к хлору составляет всего 0,002—0,035, а бора к фтору 0,06—0,92 (Башарина, 1964).

Среди продуктов вулканических взрывов бор обнаруживается в виде минералов авогадрита  $\text{KBF}_4$  и ферручита  $\text{NaBF}_4$ , но встречаются эти минералы очень редко и в крайне малых количествах.

Возможность отделения от магмы летучих галоидных соединений бора в какой-то степени можно проверить с помощью термодинамических расчетов. Отправной точкой для проведения приближенного термодинамического расчета, кроме необходимых констант интересующих нас соединений, является знание среднего состава магматического газа.

Исходя из данных, приведенных в известной сводке К. Б. Крускопфа (Krauskopf, 1957), и расчета некоторых реакций (Барсуков, 1964), нами принят средний состав магматического газа при температуре  $600^\circ\text{C}$  и давлении водяного пара  $1000 \text{ атм}$  (табл. 26).

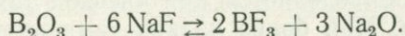
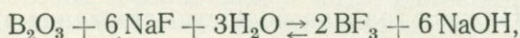
Расчетным путем легко определить, что давление газа трехфтористого бора при равновесии с наиболее стабильным твердым веществом ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), исходя из принятого нами парциального давления  $\text{HF}$  в магматическом газе, равно  $10^{3,3} \text{ атм}$ .

Использование предложенного К. Б. Крускопфом (Krauskopf, 1957) способа пересчета показывает, что давление фторида бора, соответствующее кларковому содержанию бора в граните, определяется величиной  $10^{1,9} \text{ атм}$ .

## Средний состав магматического газа

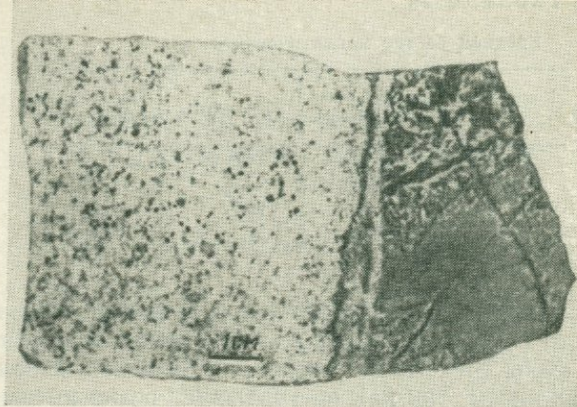
Компоненты	Парциальное давление, атм	Компоненты	Парциальное давление, атм
H <sub>2</sub> O	1000	CO <sub>2</sub>	30
HF	40	H <sub>2</sub> S	10
HCl	10	N <sub>2</sub>	10

Казалось бы, отсюда следует сделать вывод о теоретической допустимости существования в магматических условиях в составе газовой фазы трехфтористого бора. Но такой вывод оказывается неправильным, так как не учитывает резко преимущественного связывания галоидов петрогенными элементами магматического расплава. Например, расчет двух возможных реакций с бором указывает на резкий сдвиг равновесия в сторону образования щелочно-галоидных соединений (для температуры 600°C):



В первой реакции  $\Delta Z = +160$  ккал, а второй  $+270$  ккал. Константа первой реакции  $10^{-40}$ , а второй  $10^{-52}$ . Термодинамический анализ позволяет выяснить, что при температурах 600—900°C в магматическом расплаве хлор преимущественно связан с калием и натрием, а фтор — с кальцием и магнием (Барсуков, 1964). Причем с понижением температуры расплава (например с 900 до 600°C) хлор еще прочнее связывается с калием, а фтор — с магнием.

По-видимому, с этим и связано накопление фтора в темноцветных минералах гранитоидов, а хлора — как в темноцветных, так и в калий-натровых полевых шпатах. Из изложенного ясно, что в магматическом расплаве в виде простых галоидных соединений бор может находиться в ничтожно малых концентрациях. В то же время полученные в последние годы результаты экспериментальных исследований по составу паровой надкритической фазы в бинарных системах типа  $M\Gamma - \mathcal{A}^n\Gamma_n$  (где  $M - \text{K, Na, Li}$ ;  $\mathcal{A} - \text{Al, Zr, Be}$ ; а  $\Gamma - \text{F и Cl}$ ) и термодинамический расчет некоторых реакций свидетельствуют об устойчивости в надкритическом состоянии комплексных соединений типа  $M_m (\mathcal{A}^n\Gamma_{n+m})$ . Связывание простых галоидных соединений в подобного рода комплекс будет сдвигать существующие в расплаве равновесия в сторону дополнительного образования простых галоидов бора, и, таким образом, несмотря на крайне малую концентрацию в расплаве  $\text{BF}_3$ , бор практически весь может оказаться в комплексном



Фиг. 19. Контакт дайки турмалинового гранита (светлое) с песчано-сланцевой породой

соединении. Нижняя граница поля существования этих комплексных соединений определяется критической температурой руденосного раствора. При более низких температурах, уже в собственно гидротермальных условиях, большинство комплексных соединений указанного типа оказываются неустойчивыми и легко гидролизуются.

Верхняя граница существования описываемых комплексных соединений определяется температурой их полной термической диссоциации. Причем для одних и тех же элементов-комплексообразователей калиевые или натриевые соли имеют обычно резко различные верхние границы устойчивости, что и определяет возможность их существования и подвижность в магматическом расплаве.

Например, соединение  $\text{KBF}_4$  устойчиво в интервале от критической температуры раствора до  $930^\circ\text{C}$ , а соединение  $\text{NaBF}_4$  только до температуры  $700^\circ\text{C}$ , близкой к окончанию кристаллизации гранитоидного расплава. Отсюда и различие в поведении бора для разных температурных этапов существования магматического расплава. В собственно магматических условиях, в процессе дифференциации, поведение бора тесно связано с поведением калия и фтора. Бор накапливается в дифференциатах, заметно обогащающихся калием (и фтором). В более же низкотемпературных условиях начала кристаллизации гранитоидного расплава уже возможно существование как калиевого, так и натриевого комплекса. Когда внешнее давление и температура значительно отличаются от этих параметров расплава (например, внедрение и начало кристаллизации гипабиссальных интрузий и даек), происходит вскипание поверхностного слоя расплава и

отделение летучих комплексных соединений ряда рудных элементов, в том числе и бора. На прилагаемой фотографии (фиг. 19) контакта дайки турмалинового гранита с вмещающими песчано-сланцевыми породами видно проникновение во вмещающие породы струйчатых новообразований турмалина в окантовке альбита и калиевого полевого шпата. В то же время на этой фотографии видно, что отделение бора произошло только от самого поверхностного слоя расплава и масштаб этого отделения весьма ограничен. Об этом же свидетельствуют и упомянутые выше наблюдения над составом эксгаляций расплавов и продуктов их кристаллизации на действующих вулканах.

Таким образом, термодинамические расчеты и имеющиеся наблюдения указывают на крайнюю маловероятность отделения бора от магматического расплава в виде простых галоидных соединений и подтверждают возможность такого отделения в виде комплексных щелочно-галоидных соединений. Но интенсивность этого отделения весьма ограничена и оторвана во времени от собственно гидротермальной деятельности, т. е. она может привести к возникновению ореолов вокруг интрузий, обогащенных бором, но, по-видимому, не может рассматриваться как процесс, приводящий к формированию бороносных гидротермальных растворов, порождающих гидротермальные месторождения. Вероятно, источник бора в гидротермальных растворах следует искать не в магматическом расплаве.

Известно, что химический состав подземных вод, циркулирующих в земной коре от поверхности до глубины 5—10 км, с глубиной закономерно изменяется. По мере увеличения глубины бикарбонатные воды сменяются сульфатными (или сульфат-сероводородными) и затем хлоридными. Возрастает с глубиной и общая минерализация подземных вод. В хлоридных водах резко преобладает хлористый натрий (меньше хлористый калий и кальций). Эти подземные воды глубокого заложения сильно обогащены бором, литием и фтором.

Концентрация в подземных водах бора в значительной степени зависит от регионального обогащения им осадочных пород, в которых циркулируют подземные воды (Красинцева, 1960).

Как указывает А. И. Германов (1953), возникновение трещин, нарушающих сплошность водоупоров, приводит к тому, что по ним начнут подниматься нагретые хлоридно-натриевые растворы, обогащенные бором. Циркуляция восходящих растворов может охватывать как осадочные, так и изверженные горные породы. Взаимодействие этих растворов с вмещающими породами приведет к возникновению различных обменных реакций. В зависимости от физико-химической обстановки в результате этих реакций раствор может еще в большей степени обогатиться бором (Красинцева, 1960) или, наоборот, произойдет осаждение бора с образованием в одних случаях боратов, в других — боросиликатов.

Внедрение интрузий и общий прогрев пород должны способствовать усилению гидротермальной деятельности подземных вод в экзоконтактных ореолах интрузий. Но, по-видимому, в проявлении гидротермальной деятельности интрузии чаще играют более активную роль. В очень интересной работе А. А. Кадика и Н. И. Хитарова (1965) на основании всестороннего анализа различных факторов было показано, что магматический расплав на глубинах, превышающих 6 км, будет поглощать водные растворы из вмещающих пород, а на глубинах меньше 6 км, наоборот, подавать его во вмещающие породы. Другими словами, магма выступает как своеобразный путепровод подземных вод глубокого заложения, причем ее способность передачи подземных вод весьма значительна.

По мере кристаллизации магматического расплава, до тех пор пока фронт кристаллизации не опустится ниже точки инверсии (~6 км), образующаяся в верхних частях магматического очага интрузивная порода будет испытывать воздействие тех же подземных вод, поступающих через магму с глубины. Видимо, этим воздействием подземных вод и вызывается постмагматическое изменение интрузивных пород и проявление альбитизации, мусковитизации, серицитизации, хлоритизации и других процессов.

В зависимости от физико-химической обстановки и закономерной эволюции состава воздействующего на породу раствора будет наблюдаться определенная последовательность постмагматических процессов, также в одних случаях приводящих к обогащению раствора бором, а в других — к его осаждению. Так, если на гранитоиды воздействует борсодержащий хлоридно-натриевый гидротермальный раствор достаточно высокой щелочности, то в результате альбитизации и серицитизации плагиоклазов раствор еще более обогатится бором. Но если, благодаря связыванию вмещающей породой щелочей, воздействующий на нее раствор станет менее щелочным ( $pH \sim 8,0-8,5$ ), то на фоне затухающей альбитизации гранитоидной породы начнется образование турмалина.

Таким образом, основным источников бора в гидротермальных растворах, по-видимому, являются подземные воды хлоридного типа, обогащенные бором за счет бороносных осадочно-метаморфических пород. Интрузивные же породы представляют собой возможный дополнительный источник бора. Изучение различных проявлений турмалиновой минерализации показывает, что выделение из раствора турмалина, как правило, следует за альбитизацией и часто сопровождается образованием фторсодержащих минералов. Да и в самом турмалине обычно наблюдаются весьма заметные содержания фтора (0,5—1,5%). Образование гипогенных боратов также сопровождается интенсивным привнесением щелочей и фтора. Отложение боратов в экзоскарно-

вых зонах тесно связано с развитием по форстериту клиногумита и замещением диопсид-шпинелевых скарнов флогопитом, в котором иногда натрия больше, чем калия. Все это согласуется с составом подземных хлоридно-натриевых вод, обогащенных бором и фтором.

С другой стороны, это указывает на тесную связь переноса и отложения гидротермальными растворами бора с переносом и отложением щелочей и фтора. Изучение фтор-гидроксильных комплексов бора, проведенное Г. Е. Курильчиковой (Ахманова, Курильчикова, 1960), показало, что независимо от соотношения в растворах калия и натрия преобладающей основной формой нахождения бора в нейтральных и щелочных фторсодержащих растворах является тетраборат-ион.

Структура тетраборат-иона еще окончательно не установлена, но по данным Такеучи (Takeuchi, 1958), Миллера и Уилкинса (Miller, Wilkins, 1952) в строении тетраборат-иона участвуют как греугольные, так и тетраэдрические группировки ионов. По данным А. В. Николаева (1947), при повышении температуры происходит разрыв кислородных связей и распад тетраборат-иона на более простые группировки. В условиях гидротермального процесса этот распад тетраборат-иона, по-видимому, будет сопровождаться частичным гидролизом, что приведет к существованию в растворах орто- и метаборат-ионов. Ионы метаборной кислоты устойчивы при весьма высоких значениях рН растворов. Наличие в растворах кальция, по данным М. Г. Валяшко и Г. К. Годэ (1960), снижает рН образования метаборат-иона до 9,6, а повышение температуры ведет к дальнейшему расширению поля существования метаборат-иона в менее щелочную область.

Гидроксильные группы метаборат-ионов и ортоборной кислоты могут частично замещаться фтором, чему будет способствовать повышение концентрации фтора и снижение рН раствора. По мере понижения рН раствора в нем все большая роль будет принадлежать ортоборной кислоте, а при переходе в область слабощелочных и слабокислых сред ортоборная кислота становится основной формой существования в них бора. Исходя из констант диссоциации ортоборной кислоты, можно предполагать, что в водных растворах происходит частичная диссоциация кислоты с образованием иона  $H_2BO_3^-$ , который и будет в этих условиях преобладающей формой существования бора в растворе. Но, как известно, при прибавлении к раствору борной кислоты хлоридов щелочных и особенно щелочноземельных металлов кислотные свойства борной кислоты сильно возрастают. Поэтому в природных гидротермальных растворах, особенно при их подкислении, вероятно, происходит дальнейшая диссоциация иона  $H_2BO_3^-$  с образованием иона  $BO_3^{3-}$ .

При понижении температуры раствора до 200—250°С появляется возможность усложнения анионной группировки — сочленения двух ионов  $\text{BO}_3^{3-}$  с образованием иона  $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ .

При подщелачивании слабокислых бороносных растворов треугольная группировка ионов вновь сменяется тетраэдрической. В ортоборат-ионе в результате распаривания *s*-электронов бор может находиться в состоянии  $\text{B}^{\downarrow\downarrow\downarrow}$ .

Благодаря стремлению бора к образованию устойчивой  $s^2p^6$ -оболочки, при подщелачивании раствора он, по-видимому, в донорно-акцепторном порядке может подтягивать к себе электронную пару гидроксильной группы с образованием тетраэдрического иона  $\text{BO}_3\text{OH}^{4-}$ .

Таким образом, в щелочных гидротермальных растворах наиболее вероятной формой существования бора является метаборат-ион  $\text{B}(\text{OH})^{4-}$ , по мере подкисления раствора все большее значение приобретает ортоборат-ион  $\text{BO}_3^{3-}$ . При понижении температуры гидротермальных растворов, содержащих ортоборат-ион, происходит образование боратного иона  $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ . При подщелачивании раствора ортоборной кислоты возможно образование иона  $\text{BO}_3\text{OH}^{4-}$ .

Из изложенного видно, что изменение щелочности-кислотности и температуры гидротермальных растворов вызывает изменение форм существования в них бора, но не приводит к полному гидролизу и разрушению находящихся в растворе ионов бора. Поэтому изменение щелочности-кислотности и температуры гидротермального раствора не являются причиной, вызывающей осаждение бора из раствора. Причиной выделения бора из гидротермальных растворов следует считать возникновение обменных реакций раствора с вмещающей породой, содержащей элементы-осадители бора.

Но возможность прохождения той или другой реакции, возможность образования того или другого борсодержащего минерала определяется не только химическим составом воздействующего раствора и вмещающей породы, но и режимом щелочности-кислотности и температуры гидротермального процесса.

## УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЭНДОГЕННЫХ БОРАТОВ И БОРОСИЛИКАТОВ

В настоящее время известны многочисленные месторождения и рудопроявления эндогенной борной минерализации, значительная часть которых генетически связана с постмагматическими процессами формирования магнезиальных и известковых скарнов. В магнезиальных скарнах оруденение складывается из магнезиальными и магнезиально-железистыми боратами: суанитом, котитом, людвигитом и некоторыми другими минералами бора; иногда широко распространены бороалюмосиликаты: турмалин и серендибит. В известковых скарнах, образующихся путем метасоматического замещения магнезиальных скарнов с боратным оруденением, возникают своеобразные наложенные ассоциации борной минерализации, представленной вонсенитом, карбонатоборатами и боросиликат-карбонатами (саханитом, боркаритом, харкеритом), и развиваются боросиликаты (данбурит и датолит) и бороалюмосиликат — аксинит. В собственно известковых скарнах оруденение представлено данбуритом, датолитом и аксинитом, а в скарнированных известняках — кальциевыми боратами (кальциборитом, коржинскитом и рядом других). Кроме того, значительный интерес представляют пока единичные находки марганцевых боратов (пинакиолита, ортопинакиолита и джимбоита), обнаруживающих много общего с эндогенными боратами магнезиально-скарновых месторождений и установленных в метасоматически измененных породах исходного родохрозитового состава. Незначительно распространены гидротермальные рудопроявления ссайбелиита и суссексита, иногда слагающие промышленно ценные концентрации.

Предметом рассмотрения в настоящей главе являются геохимические условия образования эндогенной минерализации бора в магнезиальных и известковых скарнах. Исследования последних лет (Коржинский, 1955; Жариков, 1959, 1960<sub>1,2</sub>; Шабьнин, 1958<sub>1,2</sub>, 1959, 1960, 1961<sub>1,2</sub>; Барсуков, Егоров, 1957; Барсуков, 1960<sub>2</sub>, 1961; Александров, 1961, 1966; Маракушев, 1965 и др.) позволяют с достаточной степенью детальности описать геологическую позицию скарновых месторождений, дать минералого-

петрографическую характеристику борной минерализации и рудовмещающих пород в зависимости от фаций глубинности и других физико-химических факторов, влияющих на образование эндогенной борной минерализации, а также обрисовать геохимические особенности формирования эндогенных боратов и боросиликатов на основании геологических данных и данных экспериментального моделирования природных процессов. Вследствие очевидного различия процессов образования борной минерализации в магнезиальных скарнах и боросиликатов в известковых скарнах целесообразно проведение их раздельного рассмотрения в настоящей главе.

## **ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНОВ**

Эндогенное боратное оруденение генетически связано и локализовано в магнезиальных скарнах магматической стадии в процессе постмагматического этапа минералообразования.

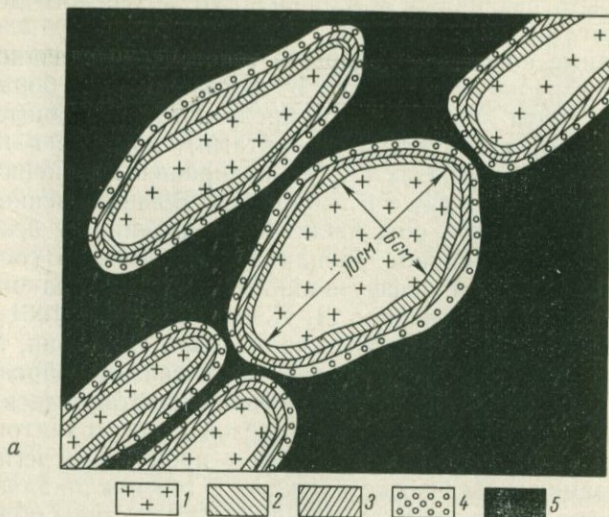
Магнезиальные скарны возникают в результате гранитизации магнезиальных карбонатных пород на контакте с гранитами или в контактовом ореоле гранитных интрузий. Исследованиями Д. С. Коржинского (1940, 1955), Л. И. Шабынина (1958<sub>2</sub>, 1959, 1960, 1961<sub>1, 2</sub>), В. А. Жарикова (1959, 1960<sub>1, 2</sub>) и др. показано, что образование магнезиальных скарнов генетически связано с проявлением инфильтрационного метасоматоза в прогрессивную магматическую стадию этого процесса. На это указывает отсутствие эндоскарновых пород, наличие в скарнах магматических инъекций, соответствующих составу интрузивной породы в эндоконтакте, присутствие в скарнах алюмосодержащих минералов (шпинели, глиноземсодержащих пироксенов, плагиоклаза). В гипабиссальных условиях, кроме того, широко проявлен процесс замещения магнезиальных скарнов постмагматическими известковыми скарнами; последними замещаются и приконтактовые части интрузивных тел.

Исходными карбонатными породами для образования магнезиальных скарнов являются доломиты и магнезиты, в большинстве случаев практически не содержащие примеси алюмосиликатного материала. Исключение составляют магнезиально-скарновые рудопроявления Рудных гор (ГДР), где имеет место развитие магнезиальных скарнов по прослоям доломитов в слоистых пачках карбонатных пород различного состава с прослоями алюмосиликатного материала. Данные определения содержаний бора в доломитах вне проявления эндогенной боратовой минерализации показывают, что они не превышают средних содержаний в этом типе пород, а следовательно, не могут служить источником бора при формировании его рудных концентраций. Воз-

раст осадочных пород, преобразованных в магнезиальные скарны, может быть различным и варьирует от архейского до верхнемезозойского времени.

Интрузивные породы, с которыми генетически связано образование магнезиальных скарнов и формирование боратового оруденения, почти повсеместно представлены гранитоидами (гранитами, гранодиоритами и диоритами), которые в приконтактовых частях и апофизах иногда превращены в сиениты, пироксеновые диориты и даже в габброиды. Возникновение пород повышенной основности обусловливается явлениями ассимиляции магнезиальных скарнов расплавами гранитного состава в условиях преобладания диффузионного метасоматоза над инфльтрационным, что показано Л. И. Шабыниным (1961<sub>1, 2</sub>) на примере магнезиально-скарновых проявлений Болгарии. Магматические породы, с которыми генетически связано образование магнезиальных скарнов, в пределах древних кристаллических щитов представлены архейскими и протерозойскими гранитогнейсами и мигматитами аляскитового состава — продуктами региональной гранитизации гнейсовых комплексов. В геосинклинальных областях более молодого возраста магнезиальные скарны образуются в приконтактовых зонах гранитоидных массивов, возраст которых варьирует в целом от кембрийского до третичного.

Магнезиальные скарны обычно имеют линзо- и пластообразную форму, повторяющую конфигурацию карбонатных пород, подвергшихся метасоматическому замещению, и контакта с интрузивом. Известны и крутопадающие штокообразные тела магнезиальных скарнов, описанные на месторождениях Беатрикса Майн, Малайя (Serivenor, 1931; Johnston, Tilley, 1940), Хол-Кол, КНДР (Watanabe, 1943) и установленные к настоящему времени в провинции Кришана, РСР, и на Востоке СССР. Во всех известных магнезиально-скарновых образованиях отчетливо проявляется закономерная метасоматическая зональность в строении скарновых тел, наблюдаемая как в макро-, так и в микромасштабах. Размеры скарновых тел и мощности отдельных метасоматических зон, как и количество зон, могут быть различны. Наибольшие размеры и максимальное разнообразие метасоматических зон характерно для магнезиальных скарнов абиссальной фации глубинности, где мощность отдельных зон нередко достигает нескольких десятков метров, а суммарная их мощность — нескольких сот метров при протяженности до одного — полутора километров. В гипабиссальных магнезиально-скарновых проявлениях количество метасоматических зон несколько уменьшается вследствие отсутствия эндоскарновых изменений интрузивной породы; мощность отдельных зон достигает несколько десятков метров при суммарной мощности 100—200 м и протяженности в пределах нескольких сот метров. Иногда наблюдаются случаи метасоматической зональности, где



6

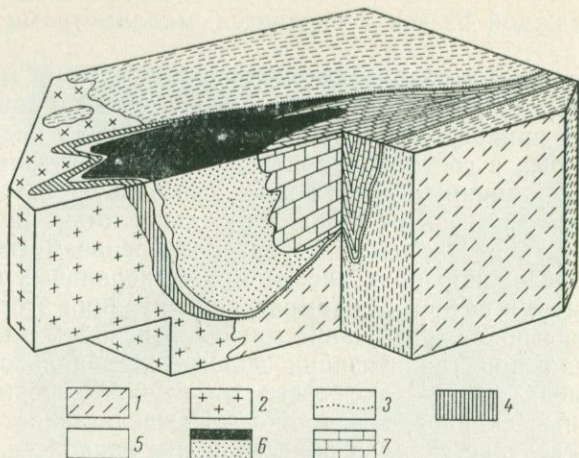
Фиг. 20. Микрizonaльность метасоматических образований  
 а — последовательность зон от центра к периферии: биотитовый гранит (1), гранат-пироксеновый экзоскарн (2), пироксен-шпинелевый скари (3), форстеритовый скари (4) и людвиговая порода (5); б — последовательность зон слева направо: биотитовый гранит, волластонит-гранатовый скари, замещающий шпинель-пироксеновый скари (темная кайма), форстеритовый скари, людвиговая порода с реликтами форстерита, периклаза и карбоната

мощность каждой из зон исчисляется миллиметрами (фиг. 20, а, б).

Формирование метасоматической зональности в магматический этап образования магнезиальных скарнов характеризуется интенсивным привнесом в скарнируемые доломиты ряда элементов, из которых в составе скарновых минералов фиксируются кремний и алюминий, а иногда и железо в двух- и трехвалентном состоянии, и выносом кальция и уголекислоты при инертном поведении магния. Частичное перераспределение магния проявляется в образовании практически мономинеральных форстеритовых скарнов, в которых объемная концентрация этого элемента вдвое превышает содержание магния в исходных доломитах. Возникающая при гранитизации доломитов зональность качественно изменяется в зависимости от глубины формирования магнезиальных скарнов, вследствие чего представляется рациональным выделение скарнов абиссальной и гипабиссальной фаций глубинности, а в последней различение образований средних и малых глубин. Справедливость подобного разделения подтверждается своеобразием парагенетических ассоциаций и геохимическими особенностями формирования месторождений эндогенных боратов в постмагматический этап метасоматического процесса.

Примером первичной метасоматической зональности абиссальной фации служат скарновые месторождения Алданского щита как наиболее изученные в этом отношении.

В работах Д. С. Коржинского (1955), Л. И. Шабынина (1958, 1), В. Л. Барсукова и А. П. Егорова (1957), А. И. Пухарева (1959) и других исследователей описаны различные по минеральному составу метасоматические образования, развитые на контакте алюмосиликатных и карбонатных пород. На основании этих данных первичная метасоматическая зональность на контакте гранито-гнейсов с доломитами представляется в следующем виде: гранито-гнейс, плагиоклаз-пироксеновый скарн с биотитом и кварцем (в эндоконтакте), плагиоклаз-пироксеновый скарн со шпинелью (в экзоконтакте), шпинель-пироксеновый скарн, шпинель-форстеритовый скарн, шпинель-форстеритовый кальцифир, доломит (фиг. 21). В условиях абиссальной фации глубинности наблюдается образование зональных магнезиальных скарнов и на контакте доломитов с алюмосиликатными породами (гнейсами). В этом случае имеет место сочетание инфильтрационного и диффузионного метасоматических процессов (Шабынин, 1961; Пухарев, 1959). Метасоматическая зональность в этом случае имеет следующий вид: биотит-кордиеритовый гнейс, гиперстен-ортоклазовая околоскарновая порода с биотитом, кварцем и плагиоклазом, плагиоклазовая околоскарновая порода с гиперстеном, гиперстен-плагиоклазовый экзоскарн с пироксеном, пироксен-плагиоклазовый скарн со шпинелью,



Фиг. 21. Метасоматическая зональность одного из магнезиально-скарновых месторождений бора абиссальной фации (Шабынин, 1961<sub>2</sub>)

1 — мигматитовые гнейсы; 2 — мигматитовый гранит; 3 — околоскарная пироксен-плагноклазовая порода; 4 — пироксен-плагноклазовый скарн; 5 — шпинель-пироксеновый скарн; 6 — шпинель-форстеритовый скарн; 7 — доломитовые мраморы или кальцифиры

шпинель-пироксеновый скарн, шпинель-форстеритовый кальцифир и доломит.

Указанная первичная метасоматическая зональность магнезиально-скарнов абиссальной фации характеризуется не только значительным количеством биминеральных зон, но и наличием эндоскарновых и околоскарновых пород, повсеместно развитых только в этой фации глубинности.

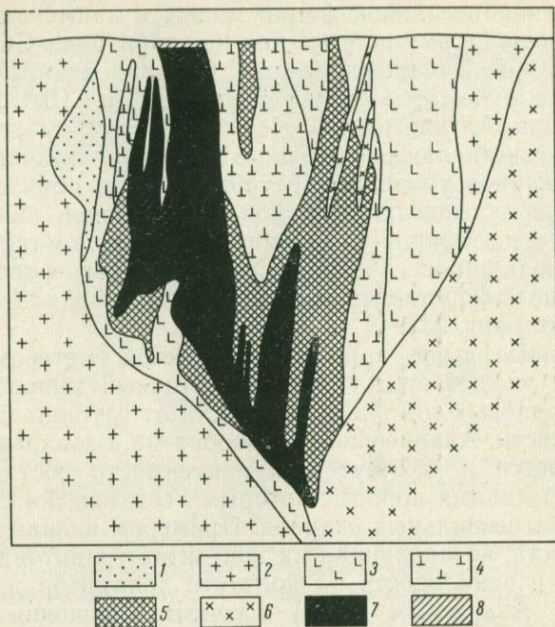
Магнезиальные скарны гипабиссальной фации не развиты в эндоконтакте интрузий; экзоскарны непосредственно контактируют с метасоматически неизменной интрузивной породой, инъекции которой нередко наблюдаются в шпинель-пироксеновых экзоскарнах. Первичная метасоматическая зональность скарнов магматической стадии, формирующаяся в условиях умеренных глубин, имеет следующую последовательность: гранит, плагноклаз-пироксеновый экзоскарн, шпинель-пироксеновый скарн, шпинель-форстеритовый скарн, шпинель-форстеритовый кальцифир, доломит. Зона плагноклаз-пироксенового скарна не имеет повсеместного распространения и нередко отсутствует. Этому типу метасоматической зональности отвечают магнезиально-скарновые рудные поля Восточного Забайкалья; зональность одного из месторождений представлена на фиг. 22.

Скарны гипабиссальной фации малых и наименьших глубин распространены весьма широко как на территории СССР (Северо-Восток СССР, Хабаровский край, Средняя Азия, Горная Шория), так и за рубежом (Япония, КНДР, КНР, США, НРБ, РСР, ГДР, Франция, Англия и др.). Первичная метасоматическая зональность магнезиальных скарнов этого типа отличается от зональности скарнов умеренных глубин главным образом наличием ореола периклазовых мраморов между зоной шпинель-форстеритовых кальцифиров и неизменными доломитами: гранитоид, шпинель-пироксеновый скарн, шпинель-форстеритовый скарн, шпинель-форстеритовый кальцифир, периклазовый мрамор, доломит (фиг. 23).

Приведенные выше примеры первичной метасоматической зональности указывают на почти идентичный минеральный состав экоскарновых зон вне зависимости от глубины формирования зональности. Аналогичное единообразие в зональности скарнов проявляется и в отсутствии зависимости состава зон от состава интрузивных пород, с которыми генетически связано образование магнезиальных скарнов. Примером являются не только зональность, возникающая на контактах гранитоидов с доломитами, но и зональность на контакте доломитов и щелочных пород. Г. В. Андреевым (1965) в контакте щелочных сиенитов Санньирского массива (Северное Прибайкалье) установлены магнезиальные скарны гипабиссальной фации, характеризующиеся четкой зональностью: нефелиновый сиенит, щелочной сиенит, шпинель-пироксеновый скарн, шпинель-форстеритовый скарн, форстеритовый кальцифир, доломит.

Следует отметить, что в реальных магнезиальных скарнах первичная метасоматическая зональность представляется в усложненном виде вследствие проявления постмагматических процессов минерало- и рудообразования, различия в степени преобразования и вариациях мощностей каждой из зон. Кроме того, в случаях полного замещения небольших линз, пластов и ксенолитов доломитов магнезиальными скарнами, возможно отсутствие некоторых из внешних экзоконтактовых зон вплоть до замещения их шпинель-пироксеновым скарном, как, например, это имеет место на Инском железорудном месторождении в Горном Алтае. Отсутствие нескарнированных доломитов отмечается на ряде скарноворудных проявлений Восточного Забайкалья и Верхоянского хребта, а на Западном железорудном месторождении Быстринского рудного поля в Восточном Забайкалье отсутствует и зона форстеритовых кальцифиров.

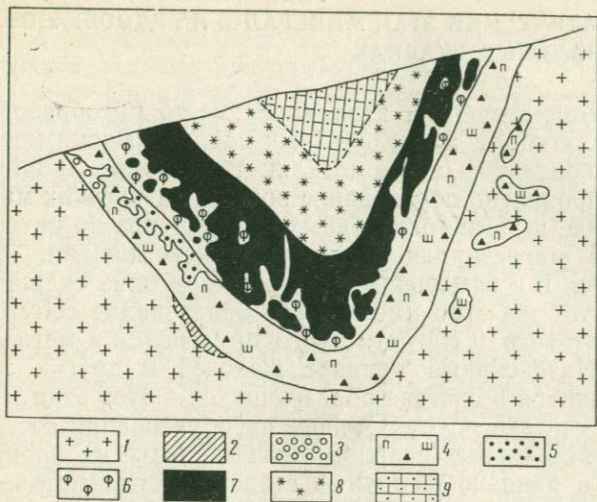
Наиболее распространенными минералами магнезиальных скарнов магматической стадии являются существенно магнезиальные клинопироксены (диопсид), форстерит, шпинель, кальцит и доломит при подчиненном развитии плагиоклаза, магнетита и апатита (Шабынин и др., 1961). Клинопироксены экоскар-



Фиг. 22. Метасоматическая зональность одного из магнезиально-скарновых месторождений бора гипабиссальной фации

1—песчано-сланцевая порода; 2—гранит; 3—шпинель-пироксеновый скарн; 4—форстеритовый скарн; 5—магнетитовые руды; 6—пострудные дайки диоритового порфирита; 7—людвигитовые породы; 8—зона окисления людвигитовых пород

нов представлены главным образом диопсидом, в составе которого почти повсеместно отмечается наличие глинозема (2—8%); железистость пироксенов составляет около 10%, иногда возрастает до 20%. Ортопироксены в экзокскарнах представлены энстатитом ( $f \sim 15\%$ ), появление которого особенно характерно при развитии магнезиальных скарнов по магнезиту, а не по доломиту. В эндоскарновых зонах клинопироксены также характеризуются наличием глинозема, но имеют большую железистость (до 30%). Ортопироксены в околоскарновых породах отвечают составу гиперстенов с железистостью 28—42%. Форстерит в кальцифирах и скарнах характеризуется низкой железистостью, редко достигающей 10—15%. Шпинель представлена плеонастом с железистостью около 20%. Магнетиты магматической стадии, по данным А. А. Маракушева (1958<sub>2</sub>), характеризуются наличием вростков ильменита. Следует отметить, что периклазы из внешнего ореола магнезиально-скарновых контактов наименьших глубин имеют железистость от 3—5 до 16%. Плагиоклазы экзоконтакта представлены лабрадором и битовнитом, а в эндо-



Фиг. 23. Метасоматическая зональность одного из магнезиально-скарновых проявлений бора фации малых глубин

1 — биотит-роговообманковый гранит; 2 — аксинитовая минерализация в граните; 3 — гранат-пироксеновый скарн; 4 — шпинель-пироксеновый скарн, 5 — оливниновый скарн; 6 — шпинель-форстеритовый скарн; 7 — он же, интенсивно замещенный людвигитом; 8 — форстеритовый кальцифир с людвигитом; 9 — периклазовый мрамор

контакте — лабрадором и андезином. Щелочные полевые шпаты — микропертитовый ортоклаз в околоскарновых породах и санидин — в эндоконтакте являются распространенными минералами в условиях абиссальной фации. Существенной особенностью инфильтрационных магнезиальных скарнов является постоянство составов минералов в пределах каждой из зон метасоматической колонки при резком изменении состава одного и того же минерала на границе смежных скарновых зон.

В магматическую стадию формирования магнезиальных скарнов бор входит в состав некоторых порообразующих минералов в качестве изоморфной примеси, но не фиксируется в виде самостоятельных минералов. Бор, с точки зрения его валентного состояния, является аналогом алюминия и, по данным В. Л. Барсукова (1958, 1960, 2), входит в состав глиноземсодержащих минералов, главным образом в плагиоклазы и пироксены. Установлено, что наибольшие содержания борного ангидрида характерны для основных плагиоклазов (до 0,03%) и высокоглиноземистых пироксенов (до 0,088% в гиперстенах и 0,03% в диопсидах). Содержания бора в пироксенах коррелируются с содержанием алюминия и убывают с уменьшением их глиноземистости по мере удаления от контакта с интрузивной породой.

## ПОСТМАГМАТИЧЕСКИЙ ЭТАП МИНЕРАЛО- И РУДООБРАЗОВАНИЯ В МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНАХ

В постмагматический этап имеет место преобразование минерального состава магнезиальных скарнов магматической стадии и приконтактовых алюмосиликатных пород. В абиссальных условиях проявлено образование постмагматических магнезиальных скарнов, а в гипабиссальных — различное по интенсивности замещение магнезиальных скарнов известковыми, последние развиваются и с замещением гранитоидов близ скарнового контакта. В этот же этап имеет место образование сопутствующих типов боратового и магнетитового оруденения в магнезиальных скарнах. Интенсивный привнос щелочей и других элементов, фиксирующихся в составе образующихся в этот этап минералов, позволяет считать, что указанные преобразования состава минералов магнезиальных скарнов и вызывающие их процессы имеют место в раннюю щелочную стадию постмагматического метасоматического процесса (Коржинский, 1955) под воздействием щелочных гидротермальных растворов. Интенсивность различных минеральных преобразований ранней щелочной стадии постмагматического процесса может варьировать в широких пределах, вследствие чего даже в пределах одного скарноворудного поля на отдельных его участках могут проявляться один или все постмагматические процессы, охватывая отдельные или все зоны метасоматической колонки.

Несмотря на отчетливую сингенетичность процессов преобразования минерального состава магнезиальных скарнов, рудообразования и развития известковых скарнов по магнезиальным, одновременное рассмотрение их представляет значительную трудность. Поэтому при изложении материала мы будем придерживаться указанной последовательности, обращая особое внимание на парагенетические ассоциации и условия образования эндогенных боратов, а также на специфические особенности формирования и преобразования боратового оруденения в зависимости от фаций глубинности месторождений бора.

Постмагматические магнезиальные скарны известны только в абиссальной фации и изучались Д. С. Коржинским (1955) и Л. И. Шабыниным (1959) в контактах гранитных пегматитов Прибайкалья и Алданского щита с доломитами. Возникающая при этом метасоматическая зональность повторяет зональность магнезиальных скарнов на контакте доломитов с гранито-гнейсами, но отличается отсутствием шпинели и собственно диопсидовым (без глинозема) составом клинопироксенов в экзоскарновых зонах. Указанными авторами установлено, что магнезиальные постмагматические скарны являются биметасоматическими и образованы под воздействием диффузионного,

а не инфильтрационного метасоматоза. Со скарнами этого типа связаны месторождения флогопита, но не бора.

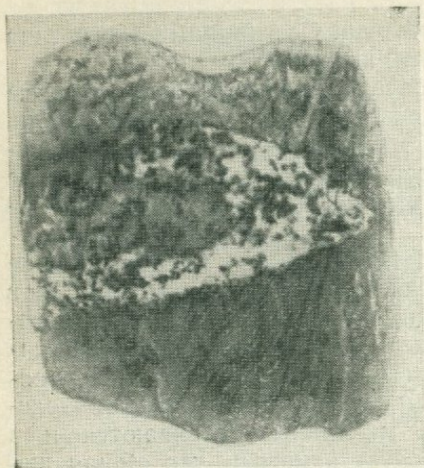
Значительно шире и почти повсеместно проявлены процессы преобразования магнезиальных скарнов магматической стадии, выражающиеся в их замещении магнезиальными же силикатами, но содержащими щелочи, фтор и гидроксил-ион, вследствие чего имеет место существенное изменение минерального состава метасоматических зон.

В абиссальных условиях постмагматическое преобразование магнезиальных скарнов магматической стадии выражается в замещении плагиоклазсодержащих скарнов скаполитом, роговыми обманками и высокожелезистым флогопитом, шпинель-пироксеновых скарнов — флогопитом и паргаситом, а шпинель-форстеритовых скарнов — минералами группы гумита и маложелезистым флогопитом. Последние минералы развиваются и в форстеритовых кальцифирах. Следует отметить, что общая железистость новообразующихся минеральных парагенезисов соизмерима с железистостью замещаемых парагенезисов. Общая тенденция уменьшения железистости минералов переменного состава по мере удаления от контакта с алюмосиликатной или интрузивной породой сохраняется, равно как сохраняется и постоянство составов минералов в пределах каждой из зон метасоматической колонки.

Постмагматическое преобразование магнезиальных скарнов гипабиссальной фации средних глубин проявляется в замещении шпинельсодержащих парагенезисов флогопитом, а форстерита — клиногумитом. На ряде забайкальских скарноворудных полей (Быстринское, Железный Кряж, Ново-Ивановское) интенсивно проявлено замещение шпинель-пироксеновых скарнов флогопитом, но зоны форстеритовых скарнов сохраняют первоначальный состав. В то же время форстеритовые скарны Ново-Базановского и Покровского проявлений почти полностью замещены клиногумитом, а шпинель-пироксеновые скарны изменены незначительно с образованием гнезд и вкрапленности новообразований флогопита.

Магнезиальные скарны фации малых глубин в раннюю щелочную стадию постмагматического процесса испытывают аналогичные преобразования минерального состава. Наблюдается замещение шпинель-пироксенового парагенезиса паргаситом и флогопитом при подчиненном замещении форстерита минералами группы гумита, что характерно для большинства скарновых контактов Верхоянья. В Горной Шории и Средней Азии замещение форстерита клиногумитом и хондродитом проявлено почти повсеместно.

Кроме того, на ряде магнезиальноскарновых контактов хребта Тасхаяхтас устанавливается наличие постмагматических оливиновых скарнов, развивающихся на контакте шпинель-



Фиг. 24. Реликты шпинель-пироксенового скарна (светлое) в оливиновом скарне (серое). Оба скарна подвергаются замещению людвигитом (черное).  $\frac{1}{2}$  натур. вел.

форстеритовых и шпинель-пироксеновых скарновых зон с замещением пироксеновых скарнов (фиг. 24). Оливин в одноименных скарнах характеризуется железистостью 10—20%, что значительно превышает железистость форстерита (менее 5%). Проявлено и последующее замещение шпинель-оливиновых скарнов флогопитом, т. е. изменение минерального состава породы, аналогичное изменению шпинельсодержащих парагенезисов магнезиальных скарнов магматической стадии в постмагматическом процессе. Из этого следует, что образование оливиновых скарнов, вероятно, имеет место в наиболее высокотемпературные фазы процесса постмагматического преобразования минерального состава метасоматических скарновых зон.

Исключительно четко проявлен процесс замещения магнезиальных скарнов магматической стадии известковыми скарнами. Образующиеся при этом минеральные ассоциации нередко проявлены столь же интенсивно, как и описанные выше новообразования постмагматических магнезиальных силикатов по скарновым ассоциациям магматической стадии метасоматоза. Замещению известковыми скарнами подвергаются не только все зоны метасоматической скарновой колонки, но и боратное оруденение, локализирующиеся в магнезиальных скарнах, а также приконтактные участки гранитоидных интрузий. В тех случаях, когда известковоскарновые замещения проявлены лишь в эндоконтакте (по гранитоидам) или захватывают экоскарновые зоны только шпинель-пироксенового состава, но не затрагивают боратовое оруденение, шпинель-форстеритовые скарны и кальцифиры, можно предполагать сингенетичность образования известковых скарнов и боратовой минерализации. Детально эти вопросы будут рассмотрены позже, а сейчас рассмотрим состав известковых скарнов, развивающихся по магнезиальноскарновым парагенезисам.

Замещение магнезиальных скарнов известковыми на постмагматическом этапе метасоматического процесса является характерным явлением лишь в гипабиссальных условиях, но не на скарновых рудопроявлениях абиссальной фации, хотя своеоб-

разные инфильтрационные апоалюмосиликатные скарны клинопироксен-андрадитового состава иногда обнаруживаются на флангах скарноворудных архейских месторождений по алюмосиликатным породам и известны на месторождениях в Якутии и Джейвилл, США. Как следует из характеристики подобных образований, данной А. А. Маракушевым (1958<sub>2</sub>) и Л. И. Шабыниным (Шабынин и др., 1961), они сложены андрадитом с содержанием гроссулярового минала менее 30% и клинопироксеном (ферриавгитом); А. А. Маракушевым установлена ассоциация андрадита с ортоклазом в измененных мигматитовых гнейсах. В известковоскарновых образованиях абиссальной фации известно вкрапленное магнетитовое оруденение.

В условиях гипабиссальной фации средних глубин известковые скарны развиваются как по приконтактной части интрузива, так и по шпинель-пироксеновым скарнам. На забайкальских скарновожелезородных проявлениях известковые скарны известны в пределах Быстринского рудного поля, на Железном Кряже, Ново-Ивановском и Култуминском проявлениях. Интрузивные породы в зоне контакта со скарнами магматической стадии преобразованы в существенно гроссуляровые известковые скарны, при этом замещению подвергаются в первую очередь полевые шпаты (плагноклазы), а затем и роговые обманки; интенсивность замещения невелика, и мощность эндоконтактных известковых скарнов не превышает 10 м. Экзоскарны шпинель-диопсидового состава замещаются с различной степенью интенсивности андрадит-салитовым парагенезисом, но в составе андрадита содержание гроссулярового минала варьирует от 20 до 35%, железистость салита редко превышает 15—30%, резко снижается и содержание глинозема в пироксене. В известковых скарнах иногда присутствуют эпидот, тремолит и актинолит.

Весьма характерно, что замещение известковыми скарнами в известных нам боратных месторождениях средних глубин не захватывает зоны шпинель-форстеритовых скарнов и кальцифиров, в которых локализуется боратовое оруденение. Оказываются возможным лишь косвенное сопоставление временных соотношений образования эндогенных боратов в магнезиальных скарнах и боросиликатов в наложенных известковых скарнах. Развитие известковых скарнов по дайкам диоритовых порфириров, секущим рудные тела (см. фиг. 22), может свидетельствовать о более позднем развитии известковых скарнов по отношению к боратовому оруденению. Аналогичный вывод следует и из данных П. В. Комарова (1959) по магнетитовому месторождению Железный Кряж, Забайкалье.

В условиях малых глубин замещение магнезиальных скарнов магматической стадии известковыми скарнами проявлено наиболее широко в отношении как интенсивности, так и разно-

образия их минерального состава. Замещению подвергаются все зоны метасоматической колонки, боратное оруденение, локализующееся в магнезиальных скарнах, и приконтактовые участки гранитных интрузий.

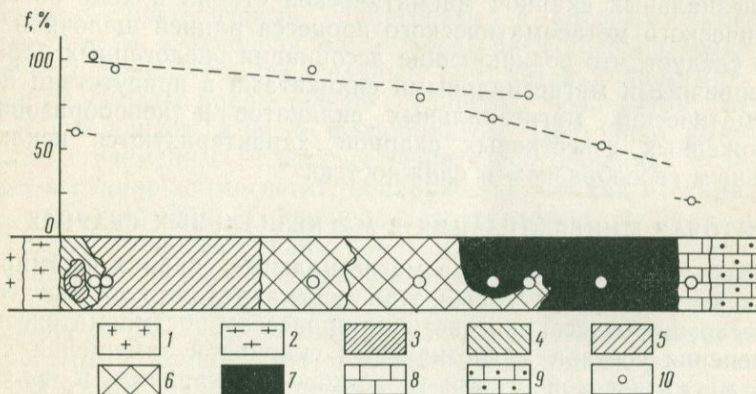
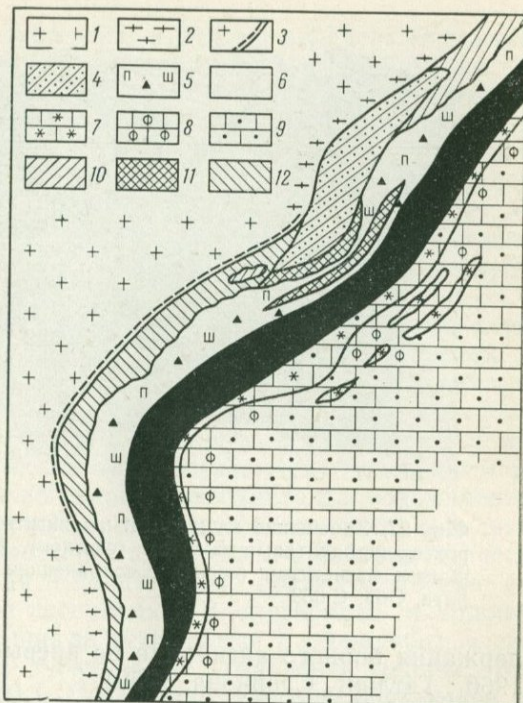
Известковые скарны, замещающие интрузивную породу в контакте с магнезиальными скарнами, сложены гранатом существенно гроссулярового состава и вкрапленностью аксинита; изменение гранитоидов прослеживается в зоне шириной 10—20 см. Шпинель-пироксеновые скарны на контакте с интрузивной породой превращены в гроссуляр-андрадитовый скарн, переходящий в салитовый скарн. Последний постепенно переходит в шпинель-пироксеновый скарн (фиг. 25, 26). Салит в скарнах характеризуется железистостью 20—30%. Широко распространен в отдельных контактах и везувиан в ассоциации с кальцитом, развивающийся по шпинель-пироксеновым скарнам. В образцах из Хол-Кола, КНДР, установлен случай замещения клиногумитового (по форстериту) оруденелого скарна салит-гранатовым известковым скарном (с магнетитом) (фиг. 27). На месторождениях и рудопроявлениях бора рассматриваемой фации глубинности в большинстве случаев также устанавливается несколько более позднее замещение магнезиальных скарнов известковыми по сравнению с отложением в них эндогенных боратов.

В скарновых проявлениях фации наименьших глубин, кроме указанных выше типов замещения магнезиальных скарнов известковыми, наблюдается замещение шпинель-форстеритовых скарнов монтичеллитом, известное на скарноворудных проявлениях Верхоянья, Горной Шории и Средней Азии и описанное Тилли (Tilley, 1951) в Шотландии и В. Ивановой-Понайотовой (1962) в Болгарии. Взаимоотношения наложенных известковых скарнов с боратовой минерализацией замещаемых магнезиальных скарнов свидетельствуют о более раннем или сингенетичном по отношению к известковым скарнам проявлении боратовой минерализации.

Минеральный и химический состав наложенных известковых скарнов существенно отличается от состава известковых скарнов, развивающихся путем постмагматического метасоматического замещения известняков. Это проявляется в аномальном высокоглиноземистом составе гранатов, в наличии везувиана, образование которого при замещении чистых известняков невозможно, в относительно высокой магнезиальности пироксеновых скарнов и в своеобразных сочетаниях боратной и боросиликатной минерализации, неизвестных в собственно известковых скарнах. Кроме самостоятельных минералов, бор фиксируется в составе силикатов (пироксене, гранате и везувиане) в виде изоморфной примеси. Известны содержания бора в везувиане и гранатах андрадит-гроссулярового состава, достигающие 0,5—1%  $B_2O_3$ , в то время как в постмагматических пироксенах со-

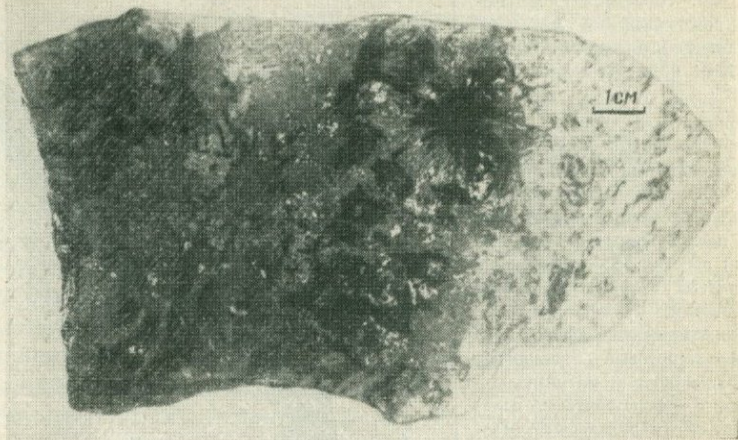
Фиг. 25. Замещение магнезиальных скарнов магматической стадии постмагматическими известковыми скарнами

1 — биотитовый гранит; 2 — роговообманковый гранит с новообразованиями аксинита; 3 — гроссуляровый эндоскарн; 4 — реликты песчано-сланцевых пород, превращенные в актинолитовый роговик; 5 — шпинель-пироксеновый скарн, замещаемый людвигитом; 6 — форстеритовый скарн, замещенный людвигитом; 7 — форстеритовый кальцифир с вкрапленностью магниолюдвигита; 8 — форстеритовый кальцифир; 9 — периклазовый мрамор; 10 — оливинный скарн, замещающий шпинель-пироксеновый скарн, но замещаемый людвигитом; 11 — магнетит-салиитовые руды с вонсенитом; 12 — андрадит-салиитовые скарны с везувианом и вонсенитом



Фиг. 26. Замещение магнезиальных скарнов известковыми скарнами и состав магнезиально-железистых боратов ( $f$ ) в зависимости от парагенезисов

1 — биотитовый гранит; 2 — роговообманковый гранит, замещаемый аксинитом; 3 — реликт оливинного скарна с людвигитом; 4 — андрадит-салиитовый скарн с вонсенитом и везувианом; 5 — салиитовый скарн с вонсенитом и магнетитом; 6 — магнетитовые руды с салиитом и вонсенитом; 7 — суанит-людвигитовая порода с диопсидом и форстеритом; 8 — форстеритовый кальцифир с магниолюдвигитом; 9 — периклазовый мрамор; 10 — место взятия образцов и соответствующие им точки на диаграмме железистости боратов



Фиг. 27. Замещение клиногумит-людвигитовой породы (темное) пироксен-андрадитовым скарном (светлое). Людвигит (черное) замещается магнетитом (серое) с сохранением структуры агрегатов бората. Обр. С-059

держания борного ангидрида не превышают 0,015% (Барсуков, 1960; Гетлинг, Савинова, 1959).

Из краткого обзора преобразований минерального состава магнезиальных скарнов магматической стадии в ходе постмагматического метасоматического процесса ранней щелочной стадии следует, что возникающие ассоциации эндогенных боратов с первичными магнезиальными силикатами в присутствии постмагматических магнезиальных силикатов и новообразований наложенных известковых скарнов характеризуются исключительным своеобразием и сложностью.

#### **БОРАТОВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНАХ**

Боратовое оруденение в магнезиальных скарнах формируется в высокотемпературный этап постмагматического метасоматического процесса, сингенетично процессам постмагматического изменения состава магнезиальных скарнов и замещения скарнов магматической стадии известковыми скарнами, и является сопутствующим оруденением магнезиальных скарнов. Почти повсеместно боратовое оруденение образуется в целом одновременно с магнетитовым оруденением, вследствие чего широко распространены комплексные боратово-магнетитовые месторождения, соотношение типов оруденения в которых варьирует в крайне широких пределах.

Детальное изучение месторождений эндогенного бора показало наличие значительного разнообразия минералов бора на

исследованных месторождениях и рудопроявлениях в магнезиальных скарнах. Минералами-концентраторами бора по всем типам месторождений в целом являются магнезиально-железистые бороалюмосиликаты (турмалин и серендибит), магнезиально-железистые бораты серии людвигита (магнезиолюдвигит, людвигит, вонсенит и алюмолюдвигит), магнезиальные бораты (котоит, суанит, сингалит), а также варвикит и флюоборит. Минеральные формы нахождения бора в магнезиальных скарнах определяются рядом факторов, в том числе и фактором глубинности формирования оруденения.

В условиях абиссальной фации бор в оптимальном случае локализуется во всех зонах метасоматической скарновой зональности, постмагматическое преобразование магнезиальных скарнов при этом сингенетично с формированием борных минералов. Мигматиты, околоскарновые породы, эндоскарпы и шпинель-пироксеновые экзоскарны подвергаются турмалинизации, вплоть до образования по скарнам экзоконтакта мономинеральных турмалиновых пород. Турмалин ассоциирует как с реликтами минералов магматической стадии, так и с постмагматическими роговыми обманками и флогопитом; преимущественно распространены последние ассоциации. В плагиоклаз- и шпинель-пироксеновых скарнах иногда встречается и серендибит, в свою очередь, замещаемый турмалином (Шабынин, Перцев, 1956; Перцев, Никитина, 1959<sub>2</sub>). Собственно боратное оруденение локализуется в шпинель-форстеритовых скарнах и кальцифирах, шпинель-форстеритовый парагенезис в которых замещается флогопитом, а основная масса форстерита преобразована в минералы группы гумита, главным образом в клиногумит. Эндогенные бораты представлены суанитом, людвигитом, варвикитом, сингалитом и редко флюоборитом. Постоянно, но в самых разных временных и количественных соотношениях с людвигитом ассоциирует магнетит, обнаруживаемый как в скарнах, так и в кальцифирах. В шпинель-форстеритовых скарнах и кальцифирах наиболее ранним боратом является суанит, представленный собственно магнезиальными разностями, содержание окиси железа в которых не превышает 2,5%, что отвечает содержанию железистого минала около 6%. Суанит развивается по форстериту, клиногумиту, флогопиту и доломиту, но замещается людвигитом. Это замещение проявлено повсеместно, в том числе и на контакте суанита с магнетитом, и сопровождается возникновением на границе этих минералов реакционной каймы или оторочки людвигита. В кальцифирах суанит развивается по реликтовому доломиту, в то время как шпинель избирательно замещается сингалитом (Шабынин, 1956). Образование последнего не имеет широкого распространения и в настоящее время лишь расширяет наши знания в области минералогии эндогенного бора.

Наиболее распространен в абиссальной фации людвигит, развивающийся главным образом по магнезиальным силикатам в шпинель-форстеритовых скарнах и по доломиту в кальцифирах. Наиболее распространенной его ассоциацией в отношении рудных минералов является ассоциация с магнетитом без четко проявленных реакционных взаимоотношений этих минералов. Исключение составляют случаи развития людвигита на контакте суанита и магнетита, где он замещает оба минерала. Весьма характерной особенностью людвигита в месторождениях абиссальной фации глубинности является исключительная выдержанность его состава в различных минеральных ассоциациях и небольшие различия в железистости этого минерала в пределах одного месторождения. Наиболее железистые разности вонсенитового состава известны в месторождении Джейвилл, Нью-Йорк, США (Leonard, Vlisidis, 1961), где вонсенит ассоциирует с магнетитом, амфиболом, клинопироксеном салитового состава, ортопироксеном ферриавгитового типа (зулитом). Установлено наличие кварца в ассоциации с вонсенитом и магнетитом в кварцсодержащей амфиболовой породе с биотитом. Вонсенит и магнетит развиваются с замещением указанных силикатов. Анализ вонсенита из ассоциации с темно-зеленым биотитом (железистым флогопитом) и зулитом показал принадлежность его к крайне железистым разностям минеральной серии людвигита — вонсенита ( $f=98\%$ ). Определение изменения железистости вонсенита в зависимости от его минеральных ассоциаций не проводилось. Нахождение вонсенита в скарнах абиссальной фации и в указанной ассоциации в настоящее время является исключением и требует дальнейшего изучения. Наиболее распространены в магнезиальных скарнах собственно людвигитовые разности ( $f=25-75\%$ ) и реже магнезиолюдвигит ( $f<25\%$ ).

В абиссальных рудопроявлениях и месторождениях Алданского щита людвигиты, развивающиеся по шпинель-форстеритовым скарнам, частично или полностью замещенным клиногумитом, представлены разностями с железистостью около 30%. В ассоциации с флогопитом людвигит характеризуется железистостью около 50%. В форстеритовых кальцифирах аподолмитовый людвигит отвечает по составу магнезиолюдвигиту с железистостью 20—25% и ассоциирует с форстеритом, шпинелью, клиногумитом и кальцитом, а также с суанитом, варвикитом и сингалитом. Железистость людвигита в ассоциации с суанитом не определялась вследствие интенсивно проявленной пострудной ссайбелинитизации эндогенных боратов. Сингалит развивается с замещением шпинели и ассоциирует с магнезиолюдвигитом; варвикит образует каймы вокруг зерен магнезиолюдвигита (Шабунин, Перцев, 1956), и его железистость не превышает 15—20%. Флюоборит по составу отвечает фтористым разностям (Перцев, Никитина, 1959<sub>1</sub>).

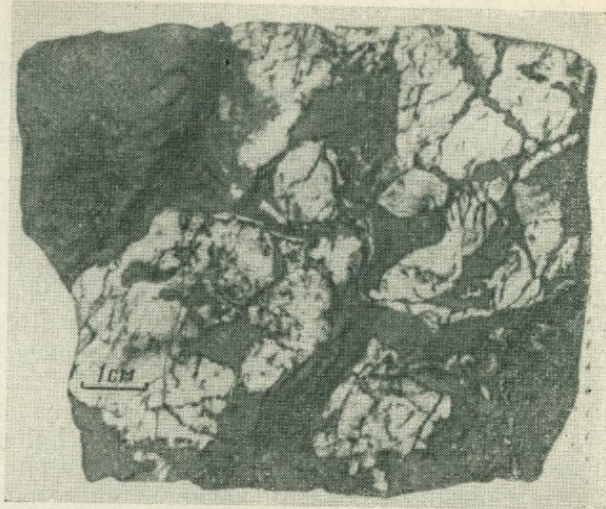
Железистость людвицитов из архейского комплекса Швеции варьирует от 30 до 50%; ассоциации боратов в шведских месторождениях описаны недостаточно детально, вследствие интенсивно проявленных пострудных процессов ссайбелиитизации и серпентинизации (Geijer, 1939). Людвицитовая минерализация локализуется как в форстеритовых (клиногумитовых) скарнах, так и в кальцифирах. В последних возможно появление и магнезиолюдвигита ( $f=20-25\%$ ). В докембрийских мраморах КНДР (Маракушев и др., 1960) железистость людвигита в ассоциации с флогопитом и кальцитом составляет 48%. Варвикиты из скарновых рудопроявлений Чхейянгчён, КНДР (Маракушев и др., 1960), Эденвилл, Варвик, США (Шабинин, Перцев, 1956), близки по составу к варвикиту из рудопроявлений Алданского щита.

В рудопроявлениях эндогенных боратов гипабиссальной фации средних глубин, известных в Восточном Забайкалье, СССР, штатах Юта и Мантана, США (Schaller, 1911; Schaller, Butler, 1917), и некоторых других районах мира наиболее широко распространенным первичным боратом является магнезиолюдвигит и редко флюоборит. Боратовое оруденение формируется почти сингенетично или несколько позже магнетитового оруденения и развивается с замещением шпинель-форстеритовых (клиногумитовых) скарнов (фиг. 28), кальцифиров (фиг. 29) и форстерит-магнетитовых руд (фиг. 30) или только кальцифиров (фиг. 31).

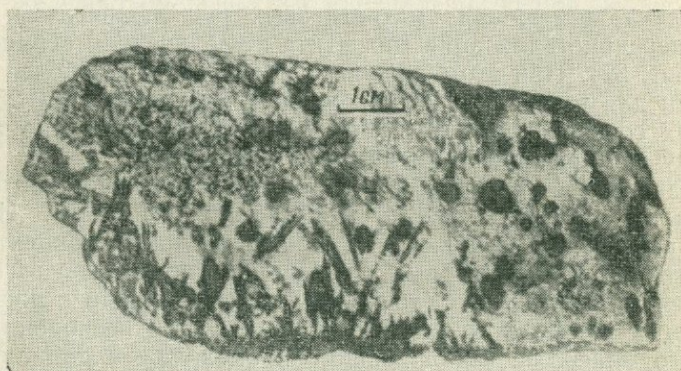
В случае замещения магнетитовых руд людвицитом имеет место перекристаллизация магнетита с увеличением зернистости руд (фиг. 32). При этом людвицит представлен наиболее железистыми для этого типа месторождений разностями ( $f=25\%$ ), в которых соотношение  $FeO: (FeO + Fe_2O_3)$  тождественно аналогичному соотношению в магнетите и равно 0,33.

Людвициты в ассоциации с форстеритом и клиногумитом при отсутствии магнетита имеют железистость 16—20%. Именно этими разностями слагаются наиболее крупные концентрации людвигита. Аподолмитовые людвициты характеризуются еще меньшей железистостью (до 5—7%). В ассоциации с последними иногда встречается флюоборит в качестве несколько более позднего минерала, выполняющего промежутки в радиальнолучистом агрегате людвигита. Флюоборит характеризуется низким содержанием фтора (около 20% фтористого минерала). Когоита и суанита в месторождениях умеренных глубин к настоящему времени не обнаружено.

Проявления эндогенных боратов гипабиссальной фации малых глубин наиболее многочисленны в Средней Азии, Горной Шории, Горном Алтае, Северо-Востоке и Дальнем Востоке СССР, в КНДР, Японии, КНР, Аляске и Калифорнии (США), НРБ, РСР, ГДР, Франции, Англии и других странах. Минералы бора в них представлены котоитом, суанитом, людвицитом, магнезиолюдвигитом, алюмолюдвицитом, флюоборитом и варвикитом.

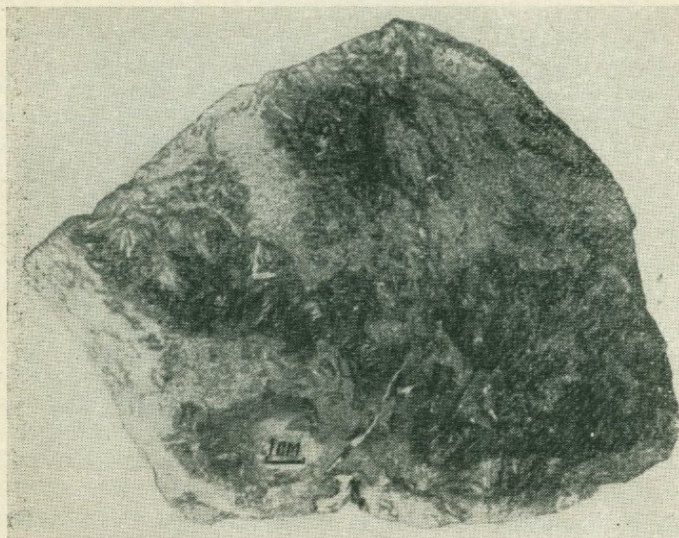


Фиг. 28. Замещение форстеритового скарна (светлое) людвигитом (темное). Обр. ЗС-8-015



Фиг. 29. Замещение доломита (светлое) магниолюдвигитом (черное). Обр. Б-01

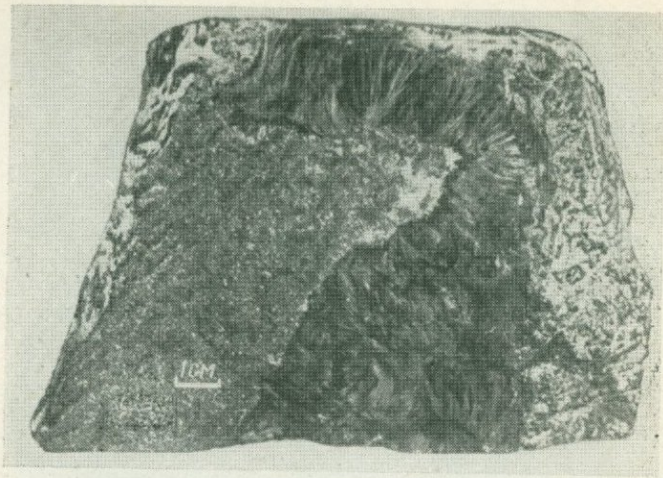
том, а также бороалюмосиликатами: серендибитом и турмалином. Турмалин является редким минералом и развивается в эндоконтакте гранитоидов с замещением полевых шпатов. Еще реже встречается серендибит, замещающий шпинель-пироксеновые скарны. Наиболее распространены суанит, котоит и особенно людвигит, образующие самостоятельные промышленно ценные



Фиг. 30. Замещение форстерит-магнетитовых руд (серое) людвигитом (черное). Обр. К-1001



Фиг. 31. Замещение доломитового мрамора (светлое) людвигитом (черное). Форстеритовый скарн (серое) замещению людвигитом не подвергается. Обр. НБ-031



Фиг. 32. Увеличение зернистости магнетита (серое) на контакте с замещающим его людвигитом (черное). Обр. ЗС-25-024

концентрации бора или комплексные месторождения. В оптимальном случае боратовое оруденение локализуется во всех экзоскарновых зонах и доломитах. При этом суанит и людвигит локализируются в шпинель-пироксеновых и шпинель-форстеритовых скарнах, в кальцифирах и доломитах, а котоит — только в кальцифирах и доломитах.

В целом состав людвигитов в месторождениях описываемой фации изменяется по содержанию железистого минала от 2 до 75%. Наиболее железистые разновидности людвигита (55—74%) отмечаются в шпинель-пироксеновых скарнах и в замещающих их флогопитовых постмагматических скарнах. Людвигит в этих скарнах развивается в виде густой вкрапленности и замещает суанит и скарновые минералы. Людвигит в ассоциации с суанитом, флогопитом и реликтами пироксена имеет железистость 57%; суанит по составу отвечает почти магнезиальной разновидности, и его железистость не превышает 3—5%, редко около 10%. Форстеритовые скарны, нередко с клиногумитом, наиболее интенсивно замещаются суанитом и людвигитом в указанной последовательности. В присутствии суанита замещающий его людвигит имеет железистость от 36 до 50%, но чаще около 40%. При отсутствии суанита людвигит, развивающийся по форстеритовому скарну, отвечает по составу магнезиолюдвигиту ( $f=25-18\%$ ).

В постмагматических оливиновых скарнах, развивающихся по шпинель-пироксеновым скарнам на границе с форстеритовой зоной, людвигит характеризуется содержанием железистого минала 60—70%; возможно, что к подобной ассоциации относится

людвигит ( $f=62,5\%$ ) из Риверсайда, Калифорния, США (Eakle, 1920), ассоциирующий с оливином и пироксеном.

В зоне кальцифиров боратовая минерализация в оптимальном случае представлена людвигитом, котицитом и суанитом или одним из них, но людвигит устанавливается почти повсеместно. При развитии в кальцифирах только людвигита его железистость убывает по мере удаления от границы форстеритового скарна и варьирует от 25 до 3—5%. Железистость людвигита в ассоциации с котицитом обычно близка к 14—16%. При наличии котицита и суанита железистость людвигита значительно выше и составляет 40% (личное сообщение Н. Н. Перцева). В кальцифирах и близко расположенных форстеритовых скарнах иногда встречаются аномально высокоглиноземистые разновидности магнезиолюдвигита ( $f=7,5\%$ ), в которых содержание боралюминатного минала ( $Mg_2AlBO_3O_2$ ) составляет 40% (Schaller, Vlisidis, 1961; Перцев, Александров, 1964; Канищев, 1965). Варвикит в описываемых месторождениях встречается крайне редко и образуется либо как несколько более поздний минерал по отношению к людвигиту, либо замещает гейкелит (Watanabe, 1954).

Флюоборит отмечается и в магнетитовых концентрациях по шпинель-пироксеновым скарнам, и в людвигитовых рудах по форстеритовому скарну и людвигитосодержащих кальцифирах, являясь более поздним по отношению как к магнетиту, так и к людвигиту. Данные Е. Н. Граменицкого (1966) позволяют установить пропорциональное увеличение фтористости флюоборита с увеличением железистости людвигита. Им показано, что с маложелезистым людвигитом ( $f\sim 10\%$ ) ассоциирует флюоборит с фтористостью 20%, а с людвигитом ( $f=50\%$ ) ассоциирует флюоборит идентичной фтористости.

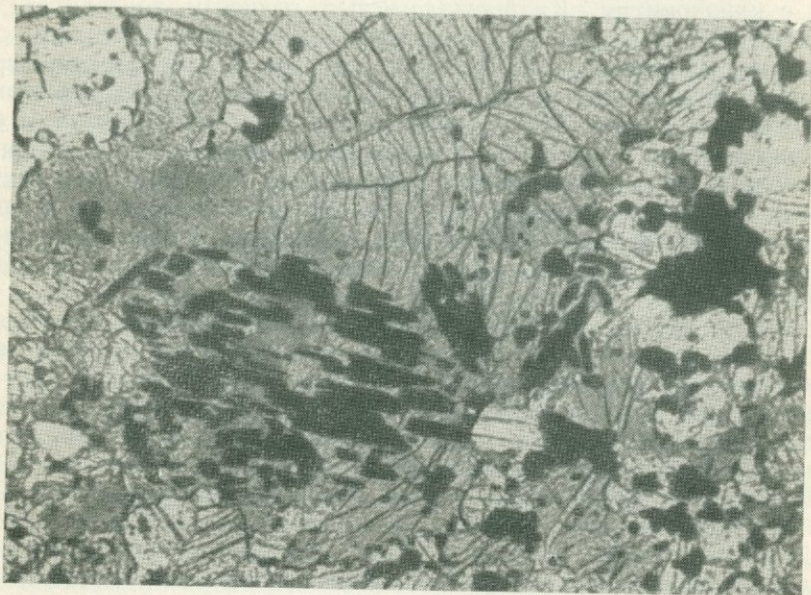
Весьма интересной особенностью людвигитовой минерализации в магнезиально-скарновых проявлениях Тихоокеанского рудного пояса, включая Восточное Забайкалье и Яно-Чукотскую область, является наличие сравнительно высоких содержаний олова в магнезиально-железистых боратах (см. фиг. 4). Изучение мономинеральных фракций магнезиально-железистых боратов из многих рудопроявлений и месторождений СССР и сопредельных стран показало, что содержание олова в магнезиолюдвигитах ( $f=5—25\%$ ) и вонсенитах ( $f=75—100\%$ ) обычно невелико и редко превышает 0,15—0,20%. Наибольшие содержания олова обнаруживаются в людвигитах с железистостью 55—65%, где они составляют около и более 1—1,65%. Подобные данные приведены и для американских месторождений (Kporf, 1908; Leonard a. o., 1962 и т. д.). А для рудопроявлений Северо-Востока СССР, на которых людвигитосодержащие породы сложены разностями с железистостью 50—70%, среднее содержание олова достигает 0,3—0,4%.

Форма вхождения олова в людвигиты еще недостаточно изучена, но наши данные позволяют говорить о наличии его в качестве изоморфной, а не механической примеси в магнезиально-железистых боратах, так как чистота анализированного материала подтверждена оптическим и рентгенометрическим исследованиями. Это предположение подтверждается и согласуется с данными И. Я. Некрасова и его сотрудников (1965), изучавших оловоносные бораты Северо-Востока СССР. Валентное состояние олова в людвигитах равно четырем.

### **АССОЦИАЦИИ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ ЭНДОГЕННОЙ БОРАТОВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ В НАЛОЖЕННЫХ ИЗВЕСТКОВЫХ СКАРНАХ**

Обзор минеральных ассоциаций эндогенных боратов в месторождениях гипабиссальной фации малых глубин не будет полным, если не коснуться вопроса о преобразовании состава первичной боратовой минерализации в магнезиальных скарнах при замещении их известковыми скарнами. Наиболее распространенным видом минерального преобразования является изменение состава людвигита в шпинель-пироксеновых и шпинель-форстеритовых скарнах в вонсенит при одновременном замещении магнезиальных скарновых минералов гранатом и салитом, при подчиненном развитии везувиана, клинтона, роговой обманки и турмалина. В результате возникают своеобразные полиминеральные ассоциации вонсенита с известково-скарновыми минералами и реликтами магнезиальных силикатов магматической и постмагматической стадий. Ассоциации магнезиально-железистых боратов серии вонсенита были впервые установлены и описаны А. Кнопфом и В. Т. Шаллером (Knopf, 1908; Schaller, Knopf, 1908) в скарновых рудопоявлениях хребта Брукс на Аляске, а значительно позже изучены А. Цуцуде (Tsusue, 1959) на месторождении Камэиши в Японии, но их образование не объясняется указанными авторами с точки зрения преобразования первичного людвигитового оруденения. В СССР подобные ассоциации вонсенита установлены в Горном Алтае и на ряде скарноворудных проявлений Северо-Востока. Замещение людвигитсодержащего клиногумитового скарна салит-гранатовым скарном четко проявлено и в образцах из Хол-Кола, КНДР (см. фиг. 27).

Процесс замещения магнезиальных скарнов с людвигитовой минерализацией известковыми скарнами может быть проявлен с различной степенью интенсивности. Месторождения, в которых установлен вонсенит в наложенных известковых скарнах, являются месторождениями гипабиссальной фации малых и наименьших глубин. Анализ магнезиально-железистых боратов из таких известковых скарнов показывает их принадлежность к раз-



Фиг. 33 Замещение вонсенита (черное) и пироксена (белое) турмалином (серое). Увел. 20. Обр. ИН-7-029

ностям вонсенитового состава, железистость которых варьирует 75 до 100%, в то время как в участках магнезиальных скарнов, не замещенных известковыми скарнами, развит людвигит с железистостью менее 75% (см. фиг. 26). Наименее железистые вонсениты ( $f=19\%$ ) встречаются нами на Алтае в пироксеновом скарне, замещаемом гастингситом и антофиллитом; вонсенит количественно резко преобладает над силикатами и, в свою очередь, замещается турмалином на границе с пироксеном (фиг. 33). Пироксен по составу является диопсидом и содержит от 1 до 3% глинозема.

Ассоциация вонсенита с пироксенами салитового состава с железистостью до 30%<sup>1</sup> широко распространена в скарновых проявлениях Северо-Востока СССР; вонсенит в этих ассоциациях содержит до 80% железистого минала.

В ассоциации с железистым флогопитом нами установлены вонсениты с железистостью 85—90%, но японскими исследователями описан вонсенит с железистостью 95% в ассоциации с гранатом, флогопитом, турмалином и кальцитом (Watanabe, Ito, 1954). Высокожелезистые вонсениты ( $f=83—93\%$ ) ассоциируют

<sup>1</sup> Данные по железистости пироксенов и других силикатов приводятся по измерениям оптических констант, проведенных Н. Н. Перцевым.

и с клинтономитом. Крайнежелезистые разновидности вонсенита ( $f = 80-100\%$ ) встречаются с везувианом и наиболее часто с гранатом существенно андрадитового состава, но с содержанием графулярового минала более 20%. Взаимоотношения вонсенита с минералами известковых скарнов и сопоставление величины его кристаллов и морфологии их агрегатов с людвигитсодержащими магнезиальными скарнами указывают на перекристаллизацию и некоторое уменьшение количества боратов в породе при известково-скарновом замещении. Отмечены случаи замещения вонсенита магнетитом, турмалином и редко андрадитом (см. фиг. 26).

Вонсенит не единственный борат в наложенных известковых скарнах, но для него наиболее убедительно доказывается людвигитовый состав первичного боратowego оруденения. В настоящее время в зонах известковоскарновых замещений на магнезиальноскарновых месторождениях гипабиссальной фации малых и наименьших глубин (Перцев, 1961; Островская и др., 1966; Перцев и др., 1965) установлены концентрации бора, сложенные борат-карбонатами (сахайтом и карборитом), а Тилли (Tilley, 1951) в месторождениях о-ва Скай, Шотландия, описан боросиликат-карбонат — харкерит. Указанные минералы, а также аксинит, данбурит встречаются в наложенных известковых скарнах на магнезиальноскарновых проявлениях Северо-Востока и других регионов СССР, данные изучения которых и составляют основу описания характерных особенностей наложенных минеральных ассоциаций.

На участках известковоскарнового замещения гранитоидов бор фиксируется в составе аксинита в ассоциации с роговой обманкой и реликтами полевых шпатов. Харкерит локализуется, как следует из данных Тилли (Tilley, 1951) и Н. Н. Перцева (Перцев, 1961; Островская и др., 1966), в участках известковоскарнового замещения шпинель-пироксеновых магнезиальных скарнов с монтичеллитом или везувианом в виде октаэдрических кристаллов в массе и пустотах породы. Харкерит также ассоциирует с реликтами пироксена, причем образование монтичеллита возможно и по шпинель-форстеритовому скарну.

Н. Н. Перцевым установлен случай ассоциации крайнежелезистого вонсенита с харкеритом, что указывает на возможное образование харкерита и по первичным эндогенным боратам, а не только за счет привноса бора, сингенетичного известковоскарновому процессу, как это следует из образования аксинита в приконтактной зоне гранитов или образования прожилков дадолита в салит-роговообманковом скарне, замещающем безрудные пироксеновые скарны магматической стадии.

Замещение котоитовых мраморов сахайтовой породой известно на ряде рудопоявлений бора Северо-Востока СССР. Образование сахайта наблюдалось в зонах котоитсодержащих

мраморов, практически не затронутых известковоскарновыми преобразованиями. Но сингенетично этому процессу. В процессе преобразования котонитовых мраморов, содержащих вкрапленность форстерита, клиногумита и людвигита, сохраняются минералы-примеси в массе саханта без изменения их химического состава, вследствие чего людвигит и в котонитовых мраморах и в саханте представлен разностями магнезиолюдвигитового состава. Более отчетливый характер известковоскарнового замещения котонитовых мраморов проявляется в развитии данбурита по котонитсодержащему форстеритовому кальцифиру, наблюдавшемуся нами на одном из скарновых рудопоявлений. Редкая вкрапленность магнетита в агрегатах данбурита, вероятно, имеет аполюдвигитовое происхождение.

Приведенные примеры преобразования первичного боратового оруденения магнезиальных скарнов показывают, что форстеритовые скарны с людвигитом наименее подвержены известковоскарновым замещениям. Единственным известным нам случаем является факт замещения клиногумит-форстеритового скарна с людвигитом салит-андрадитовым скарном на месторождении Хол-Кол, КНДР, но при этом людвигит замещается псевдоморфозами магнетита без образования борсодержащих минералов (см. фиг. 27).

#### **МАРГАНЦЕВЫЕ АНАЛОГИ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ И МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ БОРАТОВ И ИХ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ**

Кроме описанных выше типов проявления эндогенной боратовой минерализации, следует привести краткие данные о наличии в природе марганцевых боратов: пинакиолита и ортопинакиолита в месторождении Лонгбан, Швеция (Bäckström, 1895; Randmets, 1961) и джимбоита в месторождении Касо, Япония (Watanabe a. o., 1963). Эти бораты обнаружены в метасоматически измененных породах исходно родохрозитового состава, возникших, соответственно, в зоне региональной гранитизации абиссальной фации докембрия Швеции и контактовом ореоле киммерийской гранитной интрузии гипабиссальной фации, прорывающей палеозойские породы в Японии. Несмотря на существенные различия условий глубинности указанных месторождений и различный состав марганцевых боратов, их минеральные ассоциации почти аналогичны и представлены марганцевыми аналогами минералов магнезиальных скарнов магматической и постмагматической стадий.

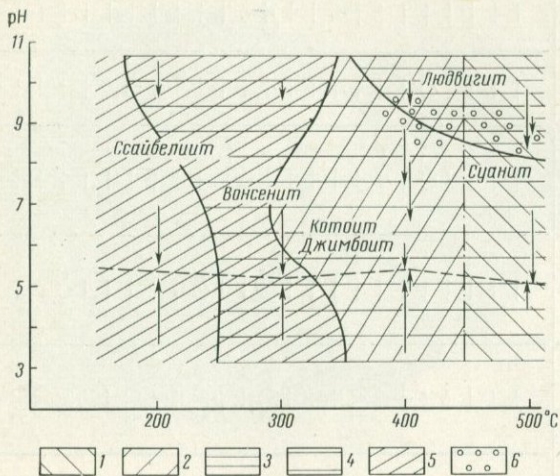
Пинакиолит и ортопинакиолит являются, соответственно, химическими и изоструктурными аналогами магнезиолюдвигита с железистостью около 25%; в месторождении Лонгбан они находятся в ассоциации с тефроитом (Mn-оливином), гаусманитом

(марганцевым аналогом магнетита), манганофиллигом (Мп-флогопитом) и берцелинитом в зернистом доломите. Джимбоит — марганцевый аналог котоита ассоциирует с тефроитом, галакситом (Мп-шпинелью), алеганитом (Мп-хондродитом) и якобитом в марганцевых рудах месторождения Касо, Япония. Нахождение джимбоита в месторождении гипабиссальной фации малых глубин и отсутствие его в условиях абиссальной фации определяет некоторую аналогию с развитием котоита в месторождениях гипабиссальной фации малых глубин и указывает на возможную абиссофобность джимбоита.

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ЭНДОГЕННЫХ БОРАТОВ И ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ ПАРАГЕНЕЗИСЫ**

На основании изложенного выше материала в совокупности с данными искусственного моделирования процессов формирования боратowego оруденения оказывается возможным дать характеристику основных факторов образования скарновых месторождений боратов. Таковыми являются температура образования скарновых минералов бора, наличие среды с высоким содержанием магния (магнезиальные скарны и карбонатные породы), наличие бора в гидротермальных растворах и величина его химического потенциала, режим углекислоты и ее роль в образовании боратов, кислотность-щелочность гидротермальных растворов, величина химического потенциала железа и временные соотношения максимальных значений химических потенциалов бора и железа в процессе образования концентраций эндогенного бора.

Значительным вкладом в решение проблемы физико-химической интерпретации условий образования эндогенной борной минерализации являются работы по синтезу боратов (Курнаков и др., 1933; Bertaut, 1950; Federico, 1958; Watanabe, 1953; Watanabe а. о., 1963<sub>1</sub>; Григорьев и др., 1963), искусственному моделированию процесса их образования в природных парагенезисах (Барсуков, Курильчикова, 1957<sub>1</sub>; Барсуков, Дерюгина, 1960, 1961; Александров, 1966<sub>1</sub>), а также по установлению возможных форм переноса бора в гидротермальном процессе (Барсуков, Егоров, 1957; Курильчикова, 1961; Ахманова, Курильчикова, 1962). Важную роль играют работы, посвященные решению общих геохимических, геологических и минералогических вопросов формирования месторождений эндогенных боратов и установлению закономерностей смены минеральных парагенезисов на всех этапах постмагматического процесса и в условиях зоны гипергенеза (Барсуков, Егоров, 1957; Барсуков, 1960<sub>2</sub>; Александров, 1959, 1961; Маракушев, 1960; Шабынин, 1961<sub>1, 2</sub>; Лисицын, 1963; Малинко, 1963<sub>2</sub> и др.).



Фиг. 34. Поля устойчивости эндогенных боратов суанита (1), котоита (2), людвигита (3), вонсенита (4), ссайбелиита (5), турмалина и флогопита (6). Пунктиром указана область равновесия борсодержащих растворов и образующихся боратов

Как следует из рассмотренного фактического материала, процессы постагматического минерало- и рудообразования выражаются в последовательной смене парагенезисов на фоне понижающейся температуры. Данные по декрипитации породообразующих и рудных минералов (Маракушев, 1960) и экспериментальные работы по синтезу первичных эндогенных боратов (Барсуков, Курильчикова, 1957<sup>1</sup>; Барсуков, Дерюгина, 1960, 1961; Александров, 1966) позволяют определить температурный интервал отложения первичного боратового оруденения в магнезиальных скарнах в пределах 500—350°С, а с учетом их замещения известковыми скарнами нижний предел температуры скарного этапа составляет 300—250°С.

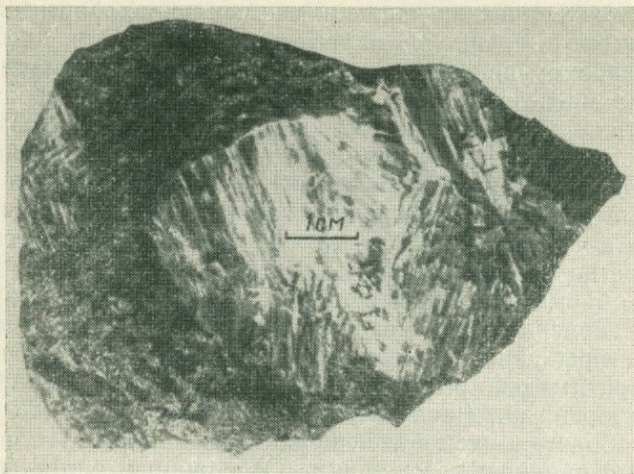
Действительно, установление нижних температурных границ полей устойчивости первичных эндогенных боратов дало следующие результаты: для суанита 450—500°, для котоита и джимбоита несколько ниже 400°, для людвигита 350—400° и для вонсенита несколько ниже 300°С (фиг. 34). Эти данные находятся в полном соответствии с последовательностью образования боратов: суанит — котоит — людвигит — вонсенит (по людвигиту) в природных парагенезисах. При этом следует иметь в виду исключительную широту температурных границ поля устойчивости магнезиально-железистых боратов (табл. 27).

Таблица 27 Экспериментальные данные по синтезу боратов

Температура опыта, °С	Давление CO <sub>2</sub> до опыта, атм	Давление вообще во время опыта, атм	Продолжительность опыта, час	Состав и количество исходного раствора			Значение pH раствора при t = 20° С		Синтезированные бораты *				
				на насыщенный при 20°С раствор бурь, см <sup>3</sup>	KCl, г	MgCl <sub>2</sub> · Н <sub>2</sub> O, г	до опыта	после опыта	людвигит (вонсенит)		котоит по доломиту и магнетиту	джимбоит по родохриту	суанит по доломиту и магнетиту
									по сидериту	по магнетиту			
200	—	20	71	87	1,0	—	9,8	9,5	+	—	—	—	—
200	—	20	22	87	1,0	2,0	7,0	5,5	—	—	—	—	—
200	—	20	69	87	1,0	2,0	3,5	5,2	—	—	—	—	—
300	—	63	71	87	—	—	10,0	9,8	+	—	—	—	—
300	—	63	97	87	1,0	2,0	7,0	5,1	+	—	Сл.	Сл.	—
300	—	70	46	87	1,0	0,25	3,5	5,0	+	—	—	—	—
400	—	316	61	87	—	—	9,9	9,5	+	—	—	—	—
400	—	315	93	87	1,0	1,0	9,11	7,5	+	—	+	+	—
400	—	315	48	87	1,0	0,25	6,0	5,5	100	—	+	+	—
400	—	315	46	87	1,0	0,25	4,9	5,2	+	—	+	+	?
400	—	320	48	87	1,0	0,25	3,3	5,2	+	—	+	+	—
400	5	355	168	87	1,0	—	9,0	8,0	+	Сл.	+	+	Сл.
400	5	350	70	100	1,0	—	7,0	6,0	+	—	+	+	?
400	5	350	18	87	1,0	—	3,4	6,4	+	—	+	+	—
400	20	340	91	87	1,0	—	9,4	8,8	100	Сл.	+	+	—
400	20	250	72	87	1,0	—	7,0	6,2	+	—	+	+	—
400	20	340	96	87	1,0	—	3,5	5,4	+	—	+	+	—
400	45	410	45	87	1,0	—	9,0	6,3	100	—	—	—	—
400	45	420	44	87	1,0	—	7,0	5,6	+	—	—	—	—
400	45	400	69	87	1,0	—	3,3	4,8	+	—	—	—	—
500	—	460	21	50	1,0	—	10,0	8,5	60	Сл.	+	+	—
500	—	500	28	75	1,0	2,0	7,0	5,0	100	»	+	+	—
500	—	500	93	75	1,0	—	3,5	5,2	100	+	+	+	—
500	5	510	47	75	1,0	—	9,1	7,8	+	—	+	+	—
500	5	510	37	75	1,0	—	7,0	7,1	+	—	+	+	—
500	5	510	46	75	1,2	—	3,3	6,3	+	—	—	+	—
500	—	500	26	50	0,5	—	9,2	8,9	60—70	+	Сл.	+	—
500**	—	410	98	50	1,0	—	9,05	7,7	+	—	—	?	+

\* Рентгенограммы синтезированных боратов приведены в табл. 4, 9 и 12.

\*\* Калиевый полевой шпат замещен турмалином, а на магнетите — кристаллы флогопита.



Фиг. 35. Ассоциация апосуанитового ссайбелиита с неизмененным людвигитом. Отчетливо видны формы кристаллов и двойниковых швов суанита, унаследованные ссайбелиитом. Обр. В-041

Некоторое перекрытие полей устойчивости магнезиально-железистых боратов и ссайбелиита проявляется в природе при наличии ассоциации людвигита с апосуанитовым ссайбелиитом (фиг. 35). В условиях более низких температур образование указанных первичных боратов не происходит, но образуются иные минеральные формы бора.

Повсеместно проявленная приуроченность боратового оруденения к магнезиальным скарнам и их карбонатному обрамлению<sup>1</sup> предопределяет непеременимость обстановки, благоприятной для образования скарнов и сохранения карбонатных пород. Таковыми факторами, детально рассмотренными Л. И. Шабыниным (1961<sub>2</sub>), являются выдержанность фациального состава доломитовых толщ при их значительной мощности, отсутствие частого переслаивания карбонатных и алюмосиликатных пород, умеренное проявление гранитизации доломитов с сохранением передовых скарновых зон и карбонатных пород в ореоле интрузии, отсутствие или слабое проявление дифферен-

<sup>1</sup> Исключение составляет рудопроявление хребта Ямбо, штат Вашингтон, США (Bennet, Thorsen, 1960), людвигитовое оруденение которого развивается с замещением дунитов, интродуцированных штоком третичных кварцевых порфиров, а также находки вонсенита в ассоциации с санидином в пустотах лав ряда вулканов Италии (Federico, 1957, 1958; Burrayato, 1963). Но развитие магнезиолюдвигита по дуниту в целом идентично аналогичному замещению магнезиальных скарнов форстеритового состава.

циальных тектонических движений, изменяющих форму и размеры доломитовых толщ.

Боратовое оруденение развивается путем метасоматического замещения магнезиальных силикатов и карбонатов, и количество образующихся боратов в породе, помимо других факторов, определяется как содержанием магния в ней, так и типом его соединения. Вследствие проявления правила сохранения объема в метасоматическом процессе и отчетливой инертности магния в процессе постмагматического минерало- и рудообразования здесь уместно привести данные о содержании окиси магния в единице объема замещаемых породообразующих минералов (в %): в диопсиде 5,8, в магнезите и форстерите 16, в доломите 7,5. Эти цифры в значительной мере определяют возможность отложения оптимально высоких количеств магнезиальных боратов, а при учете состава (железистости) и магнезиально-железистых боратов, образующихся с замещением этих минералов, при всех прочих благоприятных условиях. Содержание окиси магния в боратах, слагающих промышленноценные концентрации, соответственно равны (в %): в котоите 20,5, в суаните 18,4, а в людвигитах<sup>1</sup> с железистостью от 0 до 50% варьируют от 11 до 4,15.

Сопоставление указанных значений содержания MgO в породообразующих минералах и боратах показывает, что в благоприятной обстановке образование мономинеральных боратовых руд возможно только при замещении форстеритового скарна и магнезита людвигитом, в то время как в пироксеновых скарнах и доломитах развивается вкрапленное оруденение магнезиальных боратов, но по доломиту возможно развитие мономинеральных собственно людвигитовых руд. Почти мономинеральные суанитовые руды развиваются по форстеритовому скарну. В реальных магнезиально-скарновых контактах мономинеральное оруденение формируется с замещением только форстеритовых скарнов людвигитом или суанитом и людвигитом.

Вследствие некоторого и всегда различного по интенсивности дорудного скарнирования доломитов с превращением их в кальцифиды содержание магния в карбонатной части кальцифиров снижается. Совокупность данных по изученным месторождениям показывает, что в кальцифирах боратами замещается только реликтовый доломит, но не магнезиальные силикаты. Этот факт некоторыми исследователями (Егоров, 1960) принимался в качестве доказательства невозможности образования эндогенных боратов с замещением магнезиальных силикатов. С нашей точки зрения, интенсивное замещение боратами силикатов в скарнах, но доломита в кальцифирах определяется типом соединения магния и потенциалом бора в рудообразующих растворах.

<sup>1</sup> Содержания окиси магния в людвигитах с железистостью 25 и 75% соответственно равны 7,1 и 1,8%.

Действительно, на незначительных по масштабам рудопроявлениях бора бораты локализируются только в карбонатных породах, например, в Трубачевском и Ново-Базановском рудопроявлениях в Забайкалье (см. фиг. 29, 31) или Лебедином в Южной Якутии (Маракушев, 1959). Эти данные подтверждены и экспериментально (Александров, 1966). Следовательно, определяющим фактором образования боратов является не только содержание магния в замещаемой породе, но и тип замещаемого соединения магния, и в этом отношении наиболее легко замещаемыми соединениями являются карбонаты, а не силикаты. Широко распространенное замещение боратами и карбонатов, и силикатов согласуется с выводом А. Д. Кешана (1955), показавшего, что в области высоких температур борная кислота вытесняет из их солей не только угольную, но и более сильные кислоты (в нашем случае — кремневую кислоту). Отметим при этом, что содержание магния в рудах в целом близко к содержанию его в исходной породе и только в единичных случаях превышает его.

Определяющим фактором в образовании месторождений эндогенных боратов является наличие бора в рудообразующих гидротермальных растворах.

Из сопоставления составов магниезиальных минералов скарнов магматической стадии и минералов постмагматического преобразования состава скарнов, находящихся в парагенезисе с первичными боратами, следует, что в процессе рудообразования происходит фиксирование в минералах щелочей, главным образом калия (во флогопите и скаполите), бора (в боратах) и фтора (в клиногумите, флогопите, флюоборите и редко во флюорите). Соотношения указанных элементов, проявляющиеся в различной интенсивности постмагматических преобразований состава скарнов и боратового оруденения, варьируют не только для регионов, но и в пределах отдельных рудных полей. Тем не менее эти данные позволяют предполагать, что перенос бора осуществляется щелочными фторсодержащими растворами (Барсуков, Егоров, 1957), реакция которых со скарнами или карбонатными породами приводит к осаждению бора в виде боратов. Возможными формами переноса бора в постмагматических растворах являются как борокислородные анионы — тетра- и метаборат-ионы (Барсуков, 1961), так и гидроксофтороборные комплексные соединения (Курильчикова, 1961; Ахманова, Курильчикова, 1962). Исследованиями Г. Е. Курильчиковой показано преимущественное существование в щелочных средах тетраборат-иона, наряду с которыми вполне вероятно и присутствие других комплексных гидроксофтороборных анионов.

Изучение распределения бора в минералах, слагающих гранитоиды и магниезиальные скарны магматической стадии, проведенное В. Л. Барсуковым (Барсуков, 1958, 1960<sub>1</sub>) и другими ис-

следователями (Гетлинг, Савинова, 1958, 1959), показывает, что привнос бора и его фиксирование в виде изоморфной примеси в порообразующих минералах имеет место на всех этапах формирования магнезиальных скарнов. Образование первичного боратового оруденения имеет место лишь в раннюю щелочную стадию метасоматического процесса вследствие реакций бороносных растворов с магнезиальными силикатами и карбонатами и возникновения малорастворимых соединений бора. Минеральный состав первичной борной минерализации: орто- и пиробораты магния и реже магнезиальные бороалюмосиликаты — указывает на исключительную роль магния в качестве осадителя бора в раннюю щелочную стадию постмагматического процесса, что проявляется в образовании борного оруденения как по скарновым породам, так и по доломитам. В. Л. Барсуков на основании кристаллохимических представлений (Барсуков, Егоров, 1957) и данных экспериментальных исследований (Барсуков, Курильчикова, 1957<sub>1</sub>) предполагает, что карбонаты кальция не могут являться осадителями бора в раннюю щелочную стадию метасоматического процесса вследствие невозможности образования ортоборатов кальция из-за большого различия  $r_i$  катиона и аниона, а также вследствие исключительно низкой растворимости кальцита в условиях высоких температур и щелочности растворов, под воздействием которых образуются магнезиальные соединения бора.

Высокая щелочность гидротермальных растворов препятствует и образованию кальциевых боросиликатов (Барсуков, Дерюгина, 1961). Инконгруэнтное растворение доломита с выпадением кальцита в твердой фазе и высокая концентрация магния, вероятно, определяют возможность образования только магнезиальных (магнезиально-железистых) боратов в раннюю щелочную стадию метасоматического процесса.

Одним из решающих факторов, обуславливающих возможность образования эндогенной боратовой минерализации на магнезиальноскарновых месторождениях и возникновение того или иного минерала бора, является химический потенциал бора в рудоносных растворах. По мере возрастания потенциала бора в растворах оказывается возможным образование лудвигита, котоита и суанита, косвенно отражающееся в соотношении  $B_2O_3 : MgO$ , которое для этих минералов соответственно равно 0,43, 0,56 и 0,86.

Роль химического потенциала бора в рудообразующих растворах проявляется в возникновении различных по масштабам рудных месторождений, образующихся с замещением определенных зон метасоматической колонки и характеризующихся преобладанием того или иного первичного бората. Вероятно, что наименьшим значением потенциала бора отвечает образование вкрапленного лудвигита в доломитах и магнетитовых рудах не-

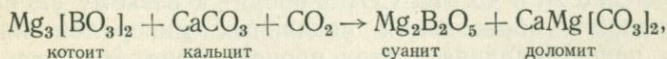
которых железорудных месторождений и в скарновых ореолах интрузий Забайкалья, Средней Азии и других районов СССР, а также рудопоявление Окна де Фер, РСР (Codargsea a. o., 1957).

Повышение активности бора проявляется в образовании людвигита с замещением доломитов и форстеритовых скарнов, но при отсутствии иных боратов. Дальнейшее повышение химического потенциала бора выражается в замещении скарнов людвигитом и в широком проявлении котоитовой минерализации в доломитах; возможно нахождение в последних вкрапленного суанита. Месторождения этого типа известны на Северо-Востоке СССР, в районе Суана, КНДР, в провинции Кришана, РСР.

Наибольшие активности бора в рудообразующих растворах приводят к образованию суанитового оруденения по скарнам и суанит-котоитовых руд по доломитам. Подобные рудопоявления известны на территории Сибири в СССР и в КНР. Приведенные разграничения условны вследствие наличия и промежуточных по положению проявлений эндогенного бора.

Попытка экспериментального воспроизведения влияния концентрации бора на образование указанных выше первичных боратов, и в первую очередь суанита, показала, что даже при содержании 0,024 г/л бора имеет место замещение доломита суанитом. Возможно, что образование этого минерала в природе происходит и при меньших концентрациях бора в гидротермальных растворах.

На минеральный состав первичной боратовой минерализации существенное влияние оказывает и режим углекислоты, что проявляется в широком развитии суанита, находках сингалита в месторождениях абиссальной фации, но в отсутствие котоита, широко распространенного в месторождениях гипабиссальной фации. В работах Л. И. Шабынина и Н. Н. Перцева (Шабынин, 1961; Шабынин, Перцев, 1963) показано, что в месторождениях абиссальной фации в условиях высоких давлений углекислоты возможно осуществление реакции:



котоит

кальцит

суанит

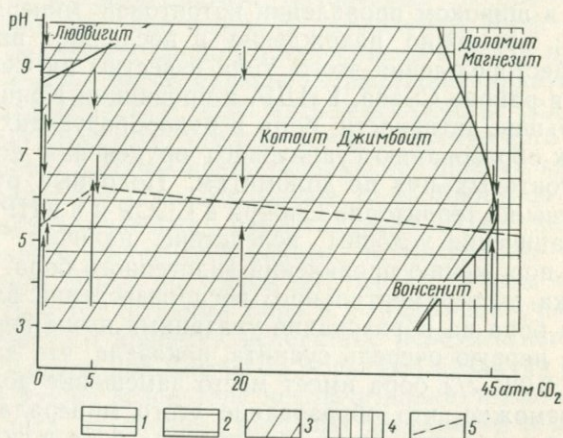
доломит

идущей с поглощением углекислоты.

Абиссофильность сингалита, по их мнению, определяется малым удельным объемом этого минерала, возникновению которого способствуют высокие давления, существующие в ходе процесса формирования абиссальных месторождений. Сказанное выше справедливо и в отношении людвигитовых месторождений.

Несмотря на широкое распространение людвигита в месторождениях всех фаций глубинности, этот минерал в оруденелых форстеритовых скарнах и доломитах абиссальной фации представлен более железистыми разновидностями по сравнению с магнезио-людвигитом из оруденелых форстеритовых скарнов и доломитов

гипабиссальных месторождений. Сказанное, вероятно, справедливо и в отношении марганцевых боратов. Джимбоит, марганцевый аналог котоита, известен в месторождении гипабиссальной фации наименьших глубин, в то время как в абиссальных месторождениях известны ортопинакиолит (марганцевый аналог людовигита) и пинакиолит.



Фиг. 36. Поля устойчивости в зависимости от давления  $\text{CO}_2$  при  $400^\circ\text{C}$  людовигита (1), вонсенита (2), котоита и джимбоита (3), доломита и магнезита (4); пунктиром (5) показаны равновесные значения pH бороносного раствора и эндогенных боратов

Экспериментальное моделирование процесса образования боратов в зависимости от режима углекислоты (Александров, 1966) показывает, что добавление в автоклав 5 атм  $\text{CO}_2$  существенно не сказывается на образовании котоита и джимбоита, а добавление 20 и 45 атм  $\text{CO}_2$  приводит к резкому уменьшению интенсивности образования указанных минералов или полностью приостанавливает этот процесс (фиг. 36), что хорошо согласуется с приведенными выше материалами по изучению боратовых месторождений.

Искусственное воспроизведение процесса образования эндогенных боратов в зависимости от щелочности-кислотности бороносных растворов показало, что образование суанита и котоита с замещением карбонатов (доломита и магнезита) происходит как в щелочной, так и в кислой средах (см. фиг. 34). Образование боратов приводит к изменению pH борсодержащего раствора; это изменение невелико при pH загружаемого раствора, равном 8—10, но значительно при исходных значениях pH, равных 7 и 3,5. Наблюдалось, что реакции нейтраль-

ных или слабощелочных растворов приводят к изменению их в слабокислые ( $pH=5,2$ ), в то время как слабокислые растворы ( $pH=3,5$ ) становятся почти нейтральными ( $pH=5,5$ ). Следовательно, в обоих случаях  $pH$  прореагировавших растворов равно 5,2—5,5, и имеет место установление равновесия между раствором и образовавшимися боратами.

Мы предполагаем, что в природе осуществляются процессы образования боратов в щелочных и близких к нейтральным, но не кислых средах. Это подтверждается и невозможностью синтеза людвигита в процессе взаимодействия кислых растворов, содержащих бор, с карбонатами. Во всех проведенных опытах при температуре выше  $300^{\circ}C$  был синтезирован крайнежелезистый вонсенит. Синтез людвигита осуществлен под воздействием щелочных растворов ( $pH>8$ ) при температуре 400 и  $500^{\circ}C$ . Таким образом, установлено, что  $pH$  борсодержащих растворов является одним из определяющих факторов в образовании магнезиально-железистых боратов. Изменение щелочности борсодержащих растворов приводит к изменению железистости людвигита, изменению соотношения двух- и трехвалентного железа в борате.

Определенное значение имеет и химический потенциал железа в гидротермальных растворах.

В скарных силикатах магматической и постмагматической стадий, магнезиальных боратах и боросиликатах фиксируется двухвалентное железо. В двух- и трехвалентном состоянии оно присутствует в составе шпинели, магнетита и магнезиально-железистых боратов. Концентратом трехвалентного железа на заключительном этапе скарного процесса (в наложенных известковых скарнах) является андрадит. Из этого следует, что на протяжении всего времени образования скарнов и боратовой минерализации железо присутствует в составе гидротермальных растворов, и имеет место эволюционное изменение степени его окисления. Варьирует и количество привносимого железа, выражающееся в интенсивности образования магнетита и магнезиально-железистых боратов вплоть до образования промышленно-ценных их концентраций.

Наличие комплексных месторождений магнетит-людвигитовых руд и постоянное наличие людвигита в магнезиальноскарновых месторождениях бора указывают на возможную общность форм переноса бора и железа. Вероятно, что в рудообразующих растворах осуществляется перенос железа в двухвалентном состоянии, а окисление происходит при вступлении растворов в скарновые зоны на фоне понижающейся температуры и изменения щелочности растворов. На всех месторождениях, где известен суанит и котоит<sup>1</sup>, оказывается возможным наблюдать

<sup>1</sup> В составе суанита и котоита железо практически отсутствует, и их железистость составляет 0—5%, редко достигая 10%.

замещение этих боратов людвигитом, т. е. имеет место более поздний привнос железа по сравнению с бором в концентрациях, достаточных для образования людвигита или магнетита.

Исследования А. А. Маракушева (1961, 1963) показали, что объяснение этого факта следует искать в различии подвижности бора и железа. Опережение железа бором обуславливается более легкой фильтруемостью крупных комплексных анионов бора по сравнению с сильно гидратированными катионами железа. А. А. Маракушев отмечает также, что ионы двухвалентного железа имеют большую подвижность по сравнению с ионами трехвалентного железа. Приведенные факты не отрицают возможности одновременного образования людвигита и магнетита и замещения магнетитовых руд людвигитом. Месторождения последнего типа широко распространены в Забайкалье (СССР), Окна де Фер (РСР) и в других регионах мира. Анализ взаимоотношений и составов эндогенных боратов и магнетита указывает на существенные изменения железистости рудоносных растворов во времени и на значительное влияние этого фактора на образование скарновых месторождений бора и железа.

Постоянное присутствие людвигита в магнезиальноскарновых месторождениях бора свидетельствует о предпочтительном вхождении трехвалентного железа в состав бората даже по сравнению с магнием, вследствие чего людвигитом замещаются и суанит, и котоит, а парагенезисы суанит+магнетит и котоит+магнетит оказываются невозможными и вместо них образуется реакционный людвигит. В. Л. Барсуковым (Барсуков, Егоров, 1957; Барсуков, 1960<sub>2</sub>) показано, что вхождение трехвалентного железа в состав ортоборатов кристаллохимически и энергетически более выгодно, чем образование ортобората магния. Соединение иона  $[\text{BO}_3]^{3-}$  с ионами магния возможно и осуществляется, но только в случае отсутствия или недостаточности трехвалентного железа. Вероятно, этим обуславливается отсутствие котоита и суанита в месторождениях бора, где метасоматическому замещению людвигитом подвергались ранее образовавшиеся магнетитовые руды.

Из экспериментальных данных следует, что на соотношение двух- и трехвалентного железа в рудообразующих растворах, косвенно фиксирующегося в соотношении закислого и окисного железа в минералах серии людвигита — вонсенита, оказывают влияние изменение рН растворов, окислительное действие кислорода и режим углекислоты.

В природных разностях минералов серии людвигита — вонсенита соотношение  $\text{FeO} : (\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  варьируют от 0,06 в магнезиолюдвигите ( $f = 2,5\%$ ) до 0,64 в крайне железистом вонсените ( $f = 100\%$ ) с промежуточными значениями у разностей с железистостью 25, 50 и 75% соответственно 0,33, 0,48 и 0,57.

Как уже указывалось, разности магнезиально-железистых боратов людвигитового состава синтезированы в аподоломитовых парагенезисах в щелочной среде при рН борсодержащего раствора более 8. В опытах при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  нами получены и дендритообразные сростки кристаллов котоита в ассоциации с людвигитом, аналогичные наблюдаемым в природных котоитовых рудах (см. фиг. 13). В опытах при идентичных условиях ( $\text{pH}=9-7,7$ ;  $t=500^{\circ}\text{C}$ ), но при наличии добавки калиевого полевого шпата на магнезите и доломите образовывался флогопит, а по алюмосиликату — турмалин. Наложение полей устойчивости указанных минералов объясняет сингенетичность образования турмалина, флогопита и боратов в природных объектах.

Проведенные исследования показывают, что поле устойчивости людвигитов занимает наиболее щелочную область ( $\text{pH} > 8$ ) при температуре выше  $400^{\circ}\text{C}$ , в то время как высокожелезистые вонсениты образуются в менее щелочной и даже кислой обстановке при температуре более  $250^{\circ}\text{C}$ . Этот результат полностью согласуется с наблюдаемым в природе замещением людвигита вонсенитом в процессе развития известковых скарнов по магнезиальным с людвигитовой минерализацией. Происходящее при этом вытеснение магния (более сильного основания) железом и кальцием (более слабыми основаниями) обуславливается понижением щелочности гидротермальных растворов на фоне понижающейся температуры.

Щелочной характер бороносных растворов, при взаимодействии которых с вмещающими породами образуются эндогенные бораты, способствует переходу железа из двухвалентного состояния в трехвалентное. Из анализа окислительно-восстановительных процессов в образовании руд В. В. Щербиной (1965) показано, что окисление железа в щелочной среде осуществляется легче, чем в кислой. Например, реакция окисления  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  до  $\text{Fe}_2(\text{OH})_3$  в кислой среде характеризуется в стандартных условиях потенциалом  $+0,7711 \text{ в}$ , в то время как в щелочной среде потенциал реакции равен  $+0,561 \text{ в}$ , аналогично окислительно-восстановительный потенциал реакции  $4 \text{ OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4 \text{ e}$  в щелочной среде составляет лишь  $+0,401 \text{ в}$ , тогда как в кислой  $+1,23 \text{ в}$ . Результаты экспериментального воспроизведения процесса образования эндогенных боратов свидетельствуют о сохранении этой тенденции и в условиях высоких температур (Александров, 1966).

Режим углекислоты в рудообразующих растворах влияет на их щелочность. Проведенные эксперименты показали, что добавление  $\text{CO}_2$  при зарядке автоклава заметно снижает щелочность растворов, и в серии опытов при  $400^{\circ}\text{C}$  не оказалось возможным синтезировать людвигит. Полученные магнезиально-железистые бораты по составу являлись крайне железистыми вонсенитами.

Эти данные согласуются с теоретическими построениями А. А. Маракушева (1961).

Таким образом, для образования магнезиально-железистых боратов необходим привнос железа рудообразующими растворами в достаточных концентрациях. Состав боратов и соотношение двух- и трехвалентного железа в них определяются совокупным влиянием щелочности растворов, окислительно-восстановительного действия кислорода и, возможно, углекислоты и режима углекислоты при всех прочих благоприятных условиях. Различные сочетания указанных факторов и определяют возникновение магнезиально-железистых боратов всех возможных составов, от магнезиолюдвигита до вонсенита.

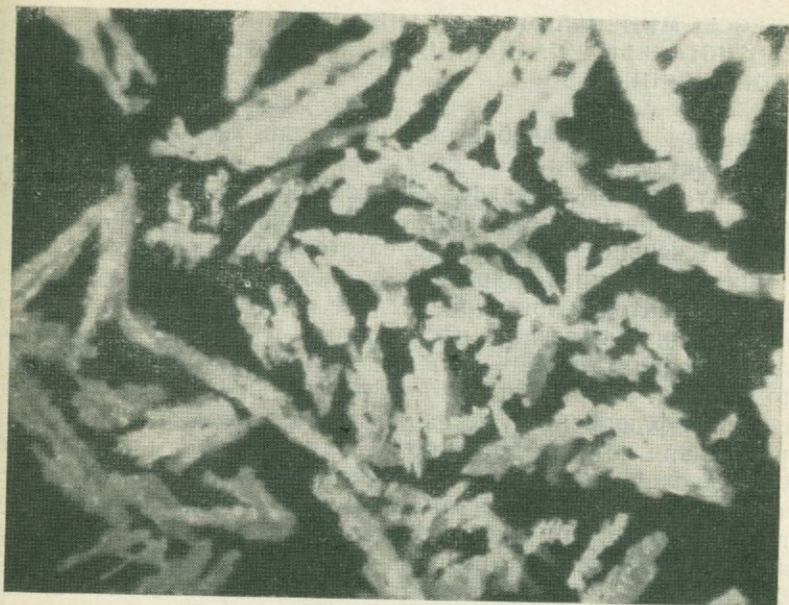
Приведенный материал характеризует геохимическую обстановку образования эндогенных боратов в наиболее высокотемпературный послемагматический этап минералообразования, в раннюю щелочную стадию метасоматического процесса, по терминологии Д. С. Коржинского.

Геохимическая характеристика формирования месторождений эндогенных боратов будет неполной, если не коснуться вопроса о турмалине, аксините и данбурите, иногда образующихся в заключительные фазы ранней щелочной стадии и в целом сингенетичных наложению известковых скарнов на магнезиальные скарны. Турмалин и аксинит развиваются с замещением вонсенит-пироксенового скарна и полевошпатовых пород, соответственно, в слабощелочной и умереннокислой средах. Данбурит в единственном случае обнаружен в качестве минерала, замещающего котоитсодержащий кальцифир. Данные Фронделя и Коллетта (Frondel, Collette, 1957) показывают, что турмалин образуется в слабощелочной и кислой средах с низкой концентрацией железа, кальция и магния при температурах выше  $350^{\circ}\text{C}$ . В. Л. Барсуковым и Н. Н. Дерюгиной (1961) проведен синтез данбурита с замещением кремнистого известняка под воздействием борсодержащих растворов ( $\text{pH}=8-6,3$ ) при температуре  $360-400^{\circ}\text{C}$ .

Физико-химическая обстановка образования аксинита экспериментально не изучена. Что касается флюоборита, то исходя из парагенетических ассоциаций, можно предположить, что он образуется в заключительные фазы минералообразования ранней щелочной стадии, когда геохимическая обстановка становится неблагоприятной для образования первичных эндогенных боратов.

Экспериментальные данные по условиям образования карбонато-боратов в настоящее время отсутствуют. Синтетические карбонато-бораты получены нами (Александров, 1966,1) при синтезе магнезиальных и марганцевых боратов при  $300^{\circ}\text{C}$  и  $\text{pH}$  исходного раствора 9,4 (при  $20^{\circ}\text{C}$ )<sup>1</sup>, а прореагировавшего раство-

<sup>1</sup> В качестве исходного раствора взято 50 мл насыщенного раствора буры с добавлением 2 г  $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



Фиг. 37. Сrostки кристаллов синтетического борокарбоната. Увел. 20

ра — 9. За время опыта (53 час) карбонаты заместились боратами, а в качестве новообразований присутствовали розовые радиальнолучистые сrostки минерала (фиг. 37), вскипающего в соляной кислоте и дающего четкую качественную реакцию на бор. Образование минерала имело место при низком парциальном давлении углекислоты. Дифракционная картина минерала отличается от таковых годефруайта, сахайта, боркарита и харкерита. Отсутствие химического анализа синтезированного карбонато-бората позволяет провести лишь самую общую аналогию с условиями образования природных разновидностей минералов этой группы. По-видимому, они образуются при низком парциальном давлении углекислоты в пределах поля устойчивости вонсенита, что близко соответствует их природным парагенезисам. Этот вопрос требует дальнейшего исследования с целью установления границ поля устойчивости карбонато-боратов, по составу аналогичных природных разновидностям, температуры и щелочности рудообразующих растворов и режима углекислоты в процессе их образования. Приведенные выше данные кратко характеризуют знания в области геохимических особенностей формирования первичных эндогенных боратов в наиболее высокотемпературную стадию постмагматического процесса.

## ПРОЦЕССЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ СТАДИИ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НА МАГНЕЗИАЛЬНОСКАРНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ БОРА

Процессы минералообразования стадии кислотного выщелачивания составляют второй, среднетемпературный этап формирования оруденения в магнезиальноскарновых месторождениях. Этот этап на разных месторождениях проявлен с различной степенью интенсивности и характеризуется образованием сульфидной минерализации в скарнах, а также процессами грейзенизации приконтактной зоны гранитоидов и магнезиальных скарнов. Грейзенизация магнезиальных скарнов проявлена в некоторых месторождениях Малайи, КНР и ГДР и в настоящее время еще мало изучена. Характерно, что в этих условиях возникают рудопроявления флюоборита, незначительно распространенного в месторождениях котоита, суанита и людвигита, формирующихся в раннюю щелочную стадию метасоматического процесса. По отношению к отложению сульфидов грейзенизация представляется более высокотемпературным процессом и сопровождается образованием бериллиевых минералов и вольфрамита.

Характерной чертой стадии кислотного выщелачивания в собственно магнезиальных скарнах является относительно слабое ее проявление, выражающееся в эпидотизации, окварцевании, альбитизации и пренитизации околоскарновых пород, гранитоидов и частично наложенных известковых скарнов и хлоритизации флогопит- и шпинель-пироксеновых скарнов. Л. И. Шабынин (Шабынин и др., 1964) считает, что малая интенсивность кислотного выщелачивания магнезиальных скарнов обусловлена наличием в растворах магния (сильного основания), снижающего кислотность гидротермальных растворов. Вследствие этого стадия кислотного выщелачивания имеет место в области низких температур.

В подавляющем большинстве случаев минералообразование в рассматриваемой стадии ограничивается отложением сульфидов в виде прожилков и гнезд в людвигитовых и магнетитовых рудах, магнезиальных и наложенных известковых скарнах; в последних образуется и шеелит. На месторождениях Аляски получается распространение и касситерит (Knopf, 1908; Steidtmann, Catheart, 1922; Lorian a. o., 1958).

Наиболее распространенными сульфидами в скарнах являются пирротин, пирит, халькопирит, арсенопирит и сфалерит, другие сульфиды редки. В то же время даже в пределах одного рудного поля количество сульфидов в рудах изменяется весьма значительно — от промышленно ценных концентраций до полного отсутствия. Данные декрипитации пирита и халькопирита из месторождения Лебединое, ЯАССР (Маракушев, 1959) показа-

ли, что оба минерала образовались при температуре 250—270° С.

Во всех известных нам случаях в рассматриваемую стадию не происходит образования (за исключением флюоборита) и изменения первичных боратов, и в ассоциации их с сульфидами последние выполняют роль цемента. Наличие или отсутствие сульфидов в боратовых рудах оказывает влияние на последующие преобразования боратов в ходе низкотемпературной поздней щелочной стадии постмагматического процесса и в процессе гипергенного изменения эндогенных боратов.

## **ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ БОРОСИЛИКАТОВОГО ОРУДЕНЕНИЯ В ИЗВЕСТКОВЫХ СКАРНАХ**

Минералы бора в известковых скарнах представлены боросиликатами (данбуритом и датолитом), бороалюмосиликатами (аксинитом) и боратами кальция (кальциборитом, сибирскитом, уралборитом, нифонтовитом, фроловитом и пентагидроборитом), из которых в настоящее время лишь данбурит и датолит иногда слагают крупные месторождения. Геологическая позиция скарных месторождений боросиликатов и боратов, геохимическая обстановка их формирования и экспериментальное воспроизведение процесса образования боросиликатов с различной степенью детальности освещена в работах советских и зарубежных исследователей (Курман, 1934; Курман, Усачева, 1937; Смирнов, 1944; Мельницкий, Курман, 1947; Кантор, 1950; Шабынин, 1959; Жариков, 1960<sub>1</sub>; Michitosni a. o., 1961; Куршакова, 1961; Василькова, Кузьмин, 1961; Барсуков, Дерюгина, 1961; Eugster, Wise, 1963; Малинко, 1963<sub>2</sub>; Лисицын, 1965; Куршакова, 1965 и др.).

Образование известковых скарнов генетически связано с постмагматическим метасоматозом на контакте или в приконтактовом ореоле гранитоидных интрузий с известняками, кремнистыми известняками и песчано-глинистыми породами с карбонатным цементом. В случаях частого переслаивания карбонатных и алюмосиликатных пород возникают скарноиды, в образовании которых при общем преобладании инфильтрационного метасоматоза значительную роль играет и диффузионный метасоматоз.

Известковые скарны с боросиликатовым оруденением формируются в условиях гипабиссальной фации в областях проявления герцинской и более молодой магматической деятельности. Крупные месторождения датолита и данбурита генетически связаны с проявлением верхнекеммерийского и третичного магматизма.

В отличие от магнезиальных скарнов в известковых скарнах не проявляется четкая метасоматическая зональность. Оказывается возможным установить лишь последовательность образования скарных минералов на основании наблюдения фактов их взаимного замещения. Обобщенные данные по ряду полей

развития известковых скарнов показывают, что наиболее ранним силикатом, развивающимся по известнякам и кремнистым известнякам, является волластонит, замещаемый всеми более поздними скарновыми минералами.

Волластонит по составу отвечает безжелезистым разностям, и только иногда отмечаются разности с железистостью до 20% (Tilley, 1951) и его марганцовистые разновидности. Волластонит на большинстве месторождений не пользуется широким распространением вследствие интенсивного замещения его геденберgitом и мангангеденберgitом, развивающимися также и при замещении карбонатных пород. В отдельных случаях в известковых скарнах распространен ильваит, образующийся позже геденбергита, замещающий его, но раньше андрадита, венчающего процесс дорудного скарнообразования и развивающегося по всем ранним силикатам и известнякам. На отдельных известковоскарновых проявлениях некоторые из скарновых силикатов, главным образом ильваит и волластонит, отсутствуют, но геденберgit и андрадит распространены повсеместно. Для скарнов характерно присутствие кварца.

Сопоставление составов скарновых минералов свидетельствует о значительном изменении железистости постмагматических растворов, окислительно-восстановительного потенциала и интенсивности привноса кремнезема в процессе образования известковых скарнов, так как происходит отчетливое увеличение во времени железистости растворов при одновременном росте их окислительного потенциала на фоне общего понижения температуры минералообразования. Отложения гидроксилсодержащих минералов на этой стадии процесса не происходит.

В известковых скарнах, образовавшихся по песчано-сланцевым, алюмосиликатным породам, количественно преобладают геденберgit и гранат андрадит-гросулярового состава при резко подчиненной роли везувиана и сохранении полевошпатового материала.

Данные Л. Д. Куршаковой (1961) по температурным условиям формирования известковых скарнов с боросиликатовой минерализацией показывают, что волластонит, геденберgit, гранаты и кварц образуются при температурах 480—460, 460—380, 480—460 и около 470°С соответственно, т. е. в наиболее высокотемпературный этап известковоскарнового процесса.

Анализ последовательной смены минеральных парагенезисов известковых скарнов позволяет установить, что они формируются при вполне подвижном поведении кремнезема и железа на фоне повышающейся щелочности и роста окислительного потенциала. Одновременно устанавливается широкий диапазон щелочности растворов в процессе образования андрадита. Это позволяет сделать вывод об образовании высокотемпературных скарновых минералов в раннюю щелочную стадию постмагматического процес-

са, но на качественно более низком уровне щелочности растворов по сравнению с рассмотренными ранее постмагматическими магнезиальными скарнами ранней щелочной стадии.

Образование борсодержащих минералов в известковых скарнах происходит на заключительных этапах формирования скарнов. Наиболее высокотемпературным боросиликатом является данбурит, возникающий, по данным Л. Д. Куршаковой (1961), в интервале температур 430—410°С. Данбурит ассоциирует с андрадитом и ранним кварцем, но не с геденбергитом. Реликты последнего обнаруживаются в андрадите. Отсутствие геденбергита в ассоциации с данбуритом, возможно, обуславливается идентичностью соотношения  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  в этих минералах, являющегося благоприятным фактором для замещения геденбергита данбуритом (Шабынин, 1959).

Л. Д. Куршакова (1961, 1965) объясняет этот факт возможностью образования лишь одного из указанных минералов в зависимости от соотношения химических потенциалов железа и бора в гидротермальных растворах. Это подтверждается локальным проявлением данбурита и повсеместным распространением геденбергита в пределах рассматриваемого рудного поля. Минеральные парагенезисы данбурита и широкое распространение последующих замещений околоскарновых апоалюмосиликатных пород эпидотом и альбитом и известковых скарнов сульфидными минералами позволяют предполагать, в соответствии с данными экспериментальных работ (Барсуков, Дерюгина, 1961; Eugster, Wise, 1963), что образование данбурита происходит на заключительных этапах ранней щелочной стадии на фоне понижения щелочности рудообразующих растворов. Благоприятным фактором для появления данбурита следует считать наличие в замещаемых карбонатных породах кремнезема, так как замещение данбуритом чистых нескарнированных известняков проявлено весьма незначительно.

В пределах областей развития боросиликатовой минерализации процессы кислотного выщелачивания не получают широкого распространения и выражаются в локальном проявлении гнездовой и вкрапленной сульфидной минерализации и в более широком проявлении эпидотизации в скарнованных песчаниках и алевролитах.

Формирование промышленноценных концентраций бора связано с интенсивным развитием датолита по известковым скарнам и частично по мраморам и близким по времени образованием аксинита по алюмосиликатным скарнированным породам, что отчетливо подчеркивает роль состава замещаемых пород для образования того или иного минерала бора. Так, в случаях частого тонкого переслаивания мраморов и аргиллитов по мраморам или заместившим их скарнам развивается датолит, а по алюмосиликатной породе — аксинит.

Возможно, что аксинит образуется и на заключительных этапах стадии кислотного выщелачивания в условиях достаточно низкого потенциала бора в гидротермальных растворах, па что указывает его довольно широкое распространение в околосокарновых породах на участках интенсивного проявления сульфидного оруденения в полиметаллических месторождениях того же скарнового поля. Высокотемпературная датолитовая минерализация на этих месторождениях отсутствует. Аксинит интенсивно замещает геденбергит-гранатовые скарны и ассоциирует с реликтами этих минералов при преобладающей роли аксинит-эпидитового парагенезиса с кварцем и кальцитом. Возникновение последнего происходит в условиях возрастающей кислотности минералообразующих растворов (Куршакова, 1965). На участках развития боросиликатовой минерализации, кроме указанного парагенезиса, обычна и ассоциация аксинита с гранатом и реже с геденбергитом, образующаяся на несколько большей щелочности гидротермальных растворов (Куршакова, 1965).

Образование крупных концентраций датолита связано с замещением им скарновых силикатов и в меньшей мере с замещением данбурита и известняков. Данные по экспериментальному воспроизведению процесса образования боросиликатов (Барсуков, Дерюгина, 1961) и по температурным условиям их отложения (Куршакова, 1961) указывают, что образование датолита происходит в интервале температур 380—270°С, в этом же интервале температур образуется и аксинит. Интенсивное проявление датолитового оруденения и тесная ассоциация датолита с кварцем и кальцитом, возникающая при замещении известняков, данбурита и скарновых минералов, главным образом волластонита и геденбергита, свидетельствуют о высоком потенциале бора в гидротермальных растворах и большей щелочности этих растворов по сравнению с необходимой для образования данбурита (Куршакова, 1965). Условиям высокого потенциала бора отвечает и локально распространенная ассоциация датолита с аксинитом, образующаяся при замещении геденбергит-гранатовых скарнов. Сопоставление условий образования датолита с условиями и последовательностью отложения сульфидов и данные по синтезу датолита позволяют считать, что развитие датолита происходит в позднюю щелочную стадию метасоматического процесса.

В заключительные фазы этой постмагматической стадии на некоторых месторождениях боросиликатов проявляются процессы образования кальциевых боратов или замещения данбурита и датолита кварцем и кальцитом. Последние сопровождаются интенсивным выносом бора без образования его вторичных концентраций.

В настоящее время в собственно известковых и наложенных известковых скарнах ряда месторождений Урала и Сибири уста-

новлено наличие метаборатов кальция, образующихся на заключительных этапах метасоматического гидротермального процесса формирования боросиликатового и магнезиально-боратowego оруденения (Малинко, 1963; Лисицын и др., 1965). Наиболее высокотемпературным боратом этой минеральной серии является кальциборит (Петрова, 1955; Малинко и др., 1963), имеющий температуру декрипитации 325—345°С (Малинко, 1963). Кальциборит обнаружен в виде скоплений в слабо скарнированных доломитах и пространственно разобщен с датолитовой минерализацией, локализуемой в роговиках близлежащего скарновородного поля. Геохимическая характеристика образования этого безводного метабората кальция мало изучена. Наиболее вероятно, что он образуется в позднюю щелочную стадию метасоматического процесса, сингенетично или несколько позже отложения датолита в условиях относительно высокого окислительного потенциала минералообразующих растворов. О последнем косвенно свидетельствует его парагенезис с гидротермальным ангидритом.

Рассмотрение условий образования других метаборатов кальция, замещающих кальциборит или образующихся при более низких температурах, будет приведено ниже.

## ИЗМЕНЕНИЯ ЭНДОГЕННЫХ БОРАТОВ И БОРОСИЛИКАТОВ В ХОДЕ ПОСТРУДНОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ПРОЦЕССА

---

Процессы преобразования минерального состава первичного боратового и боросиликатового оруденения широко проявлены на многих месторождениях, сингенетичны минеральным преобразованиям рудовмещающих пород и выражаются как в гистерогенном разложении первичных скарновых и рудных минералов, так и в замещении борсодержащих новообразований силикатами и карбонатами. В согласии с классификацией постмагматических процессов Д. С. Коржинского мы считаем, что рассматриваемые в настоящей главе преобразования минерального состава первичного оруденения имеют место в позднюю щелочную стадию метасоматического процесса. Наибольшее количество данных, имеющихся в нашем распоряжении, освещает стадийность и геохимическую обстановку гистерогенного разложения первичных эндогенных боратов и ассоциирующих с ними силикатов, в то время как вопросы пострудных изменений боросиликатов изучены в меньшей мере. Возможно, что открытие большой группы кальциевых боратов и детальное изучение геохимии бора на заключительных этапах постмагматического процесса внесут большую ясность в познание специфических особенностей преобразования боросиликатов и эндогенных боратов в гидротермальных условиях.

Кратко рассмотрим сингенетичные процессы гидротермального разложения рудовмещающих скарнов.

Наибольшее, почти повсеместное проявление получают процессы серпентинизации форстеритовых и реже пироксеновых скарнов. Следствием этого является широкое распространение серпентинитов желто-зеленого и темно-зеленого цветов, замещающих, соответственно, форстеритовые и пироксеновые скарны. Темную окраску апопироксеновым серпентинитам придает микрзернистый магнетит, образующийся при частичном окислении двухвалентного железа, присутствующего в диопсиде. Различие в окраске указанных серпентинитов имеет и практическое значение, так как форстеритовые, а не пироксеновые скарны в боль-

шинстве случаев являются рудовмещающими породами промышленно ценных концентраций эндогенных боратов.

Серпентиниты слагаются хризотилом с некоторым количеством антигорита, пеннина и реликтов форстерита и секутся многочисленными прожилками более поздних асбеста и серпфита. Частичной или полной серпентинизации подвергается и клиногумит. Характерной особенностью серпентинитов является их бороносность (Барсуков, Курильчикова, 1957<sub>2</sub>), что обусловлено сингенетичностью процессов серпентинизации скарнов и ссайбелиитизации эндогенного первичного боратового оруденения. Повышенная бороносность серпентинитов характерна не только для скарновых полей с боратовой минерализацией, но и для серпентинизированных основных и ультраосновных магматических пород (Сахама, 1952; Виноградов, 1956; Барсуков, Курильчикова, 1957<sub>2</sub>; Мельницкий, 1957; Варлаков, Жужгова, 1964). Это явление объясняется В. Л. Барсуковым и Г. Е. Курильчиковой (1957<sub>2</sub>) присутствием в серпентинитах не примеси минералов бора, а нахождением этого элемента в серпентине в виде борной кислоты вместе с цеолитной водой; одновременно эти исследователи указывают на невозможность изоморфного вхождения бора в решетку серпентина.

Более поздние исследования структуры ссайбелиита (Пэн Чжи-чжун и др., 1963) и сопоставление ее со структурой антигорита установили наличие совпадения (100) [010] ссайбелиита с (001) [100] антигорита, что обеспечивает возможность образования смешаннослоистых структур с присутствием обоих минералов. Действительно, параметр  $b$  элементарной ячейки ссайбелиита, равный 10,42 Å, почти тождествен удвоенному параметру  $a$  (10,60 Å) антигорита, а утроенное значение  $c$  ссайбелиита (9,42 Å) близко к величине параметра  $b$  антигорита (9,20 Å). Несмотря на то, что некоторыми авторами оспаривается наличие цеолитной воды в серпентине, указанные точки зрения наиболее четко объясняют причину повышенной бороносности серпентинитов, но не исключают иной ее трактовки.

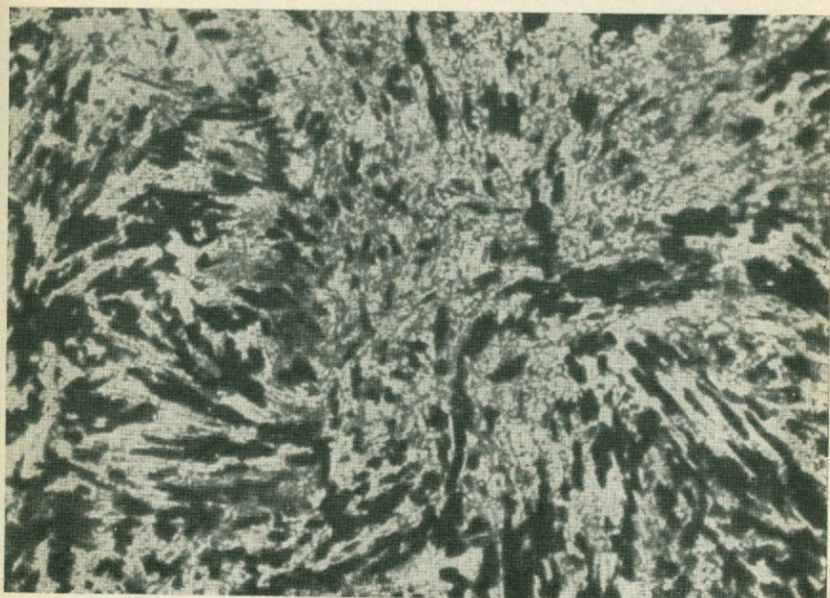
Длительность сохранения условий, благоприятных для образования серпентина, подтверждается наличием поздних его генераций, замещающих новообразования ссайбелиита на заключительных этапах постмагматического процесса. Сказанное справедливо и в отношении процесса хлоритизации. Хлоритом замещаются как флогопитсодержащие скарны, так и ссайбелиит, но хлоритизация скарнов сингенетична процессам серпентинизации форстерита и гистерогенному разложению первичных боратов, а замещение ссайбелиита хлоритом имеет место в низкотемпературных фазах гидротермального процесса.

## ГИСТЕРОГЕННЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ПЕРВИЧНЫХ ЭНДОГЕННЫХ БОРАТОВ В МАГНЕЗИАЛЬНОСКАРНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Первичные эндогенные бораты не являются устойчивыми и в ходе пострудного гидротермального процесса претерпевают гистерогенное разложение с образованием полиминеральных псевдоморфоз различного состава. Процессы изменения эндогенных боратов по интенсивности проявления широко варьируют не только в пределах рудного поля или месторождения, но и в различных участках отдельных рудных тел, и в каждом случае имеют свои специфические особенности. Это находится в соответствии с положением Д. С. Коржинского о том, что волна кислотности (щелочности) в просачивающихся растворах проявляется в разных месторождениях или отдельных участках одного месторождения в различных температурных интервалах. Температура процессов гистерогенного разложения боратов в совокупности со щелочностью минералообразующих растворов определяют возникновение того или иного типа полиминеральных псевдоморфоз; окислительно-восстановительные реакции и роль потенциала кислорода в этом процессе проявляются локально.

Наиболее распространен процесс ссайбелиитизации суанита, котоита и магнезиально-железистых боратов, в меньшей степени развит процесс их бруситизации.

Образование псевдоморфоз брусита по котоиту локально проявлено на одном из рудопроявлений Северо-Востока СССР на контакте с бруситизированным людвигитом. Развитие брусита происходит в контуре зерен котоита с сохранением реликтов последнего. Наблюдается последующее замещение котоита и брусита ссайбелиитом. А. И. Шабыниным и Н. Н. Перцевым (1963) описаны псевдоморфозы брусита и по суаниту. Значительно чаще образуются бруситосодержащие псевдоморфозы по людвигиту, известные как на указанном рудопроявлении, так и на отдельных участках месторождений Забайкалья и Горной Шории. Этот же тип псевдоморфоз наблюдался нами в образцах из месторождения Крумово, в Болгарии. Псевдоморфозы по людвигиту состоят из микрозернистого агрегата брусита и магнетита (фиг. 38). Замещение брусита ссайбелиитом в псевдоморфозах и по котоиту, и по людвигиту и сохранение его в качестве реликтовых участков в ссайбелиитизированных боратных рудах позволяет считать, что бруситсодержащие псевдоморфозы являются наиболее высокотемпературным типом гистерогенного разложения первичных боратов, образующимся в условиях, неблагоприятных для возникновения ссайбелиита, возможно, в условиях низких концентраций бора в гидротермальных растворах.



Фиг. 38. Псевдоморфозы брусита (светлое) и магнетита (черное) по людвигиту. Обр. ТТ-043

Значительно шире, но не повсеместно проявлены процессы ссайбелиитизации первичных эндогенных боратов. Наименее устойчивым боратом является суанит, замещаемый ссайбелиитом даже в тех случаях, когда ассоциирующий с ним людвигит не испытывает никаких изменений (см. фиг. 35). Этой особенностью суанита частично и определяется его относительно редкое нахождение в природе. Обнаружение его на месторождениях Северо-Востока СССР, Якутии и Горной Шории оказалось возможным лишь после детального изучения псевдоморфных образований ссайбелиита, проведенного Л. И. Шабьиним и Н. Н. Перцевым (1963) на основании материала из суанитовых месторождений Сино-Корейской области.

Для суанита, как это указывалось в минералогическом его описании, характерны своеобразные формы кристаллов (призматические, клиновидные, бутылкообразные, брусковидные и чечевицеобразные) и наличие разных видов двойникования. Псевдоморфозы представлены ссайбелиитом<sup>1</sup> с незначительным содержанием мелкозернистого магнетита, возникновение которого

<sup>1</sup> Железистость ссайбелиита, развивающегося по суаниту, иногда достигает 10%.

обусловлено частичным окислением изоморфной примеси двухвалентного железа в суаните. Одновременно наблюдается частичное переотложение ссайбелиита по трещинам и между зернами вмещающей породы, обусловленное различием в объемах суанита и новообразующихся минералов.

Процесс ссайбелиитизации котоитовых руд проявлен значительно на месторождении бора в провинции Кришана в Румынии. Но и в этом случае обнаруживается наличие ассоциации ссайбелиитизированного котоита с неизмененным или почти неизмененным людвигитом. Ссайбелиит не образует четких псевдоморфоз по котоиту и разрастается в виде спутанно-призматических масс как в контуре зерен первичного бората, так и с замещением или выполнением трещин карбонатной породы. Вероятно, образование ссайбелиита вне контура зерен котоита также обусловлено различием в объемах замещаемого и замещающего минералов.

Наиболее широко проявлен процесс ссайбелиитизации магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита с образованием полиминеральных псевдоморфоз, состав которых определяется в значительной мере составом замещаемых боратов. Аналогично процессу ссайбелиитизации суанита и котоита, при гистерогенном замещении магнезиально-железистых боратов не происходит существенного привноса магния, бора и железа, но имеет место некоторое их перераспределение. Экспериментальными исследованиями В. Л. Барсукова и Г. Е. Курильчиковой (1957<sub>1</sub>) и В. Л. Барсукова и Н. Н. Дерюгиной (1960) установлено, что процессы ссайбелиитизации людвигита и котоита не требуют привноса бора и магния, но наличие бора в гидротермальном растворе интенсифицирует этот процесс с образованием некоторых дополнительных количеств ссайбелиита.

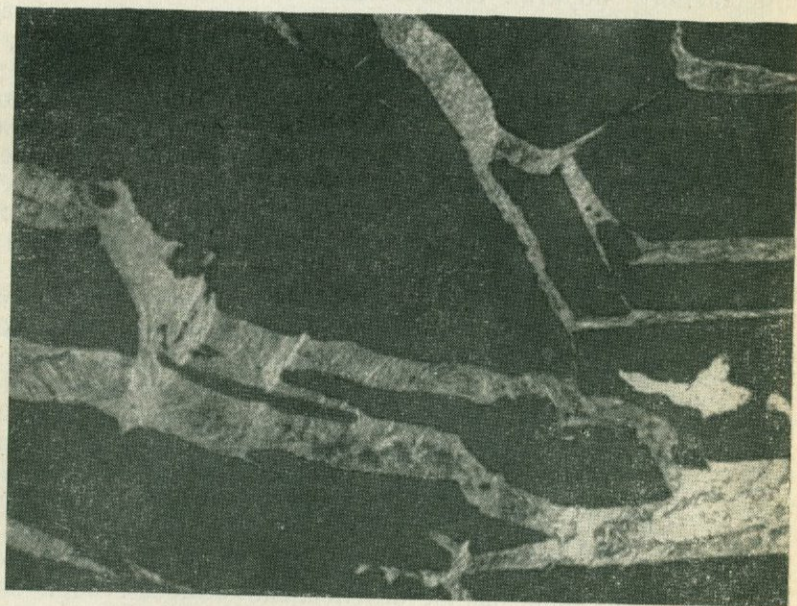
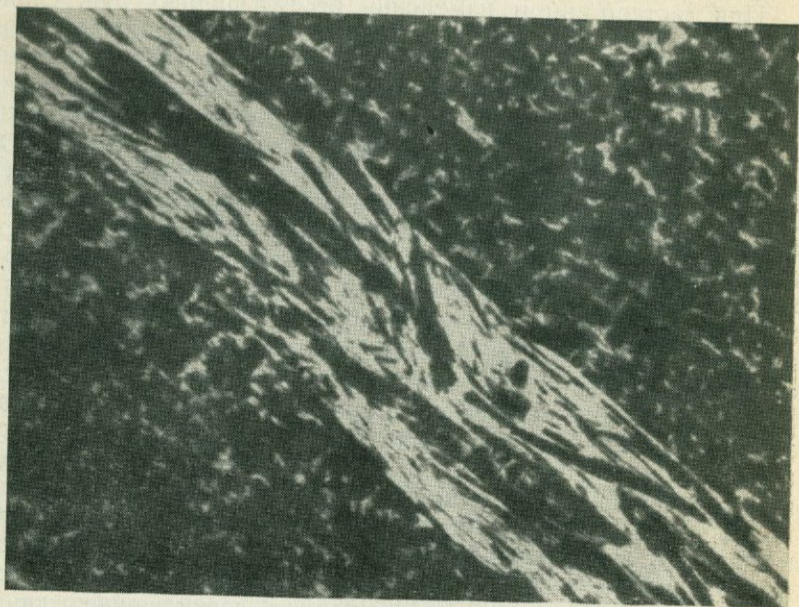
В минеральной серии магнезиально-железистых боратов возможно выделить разности, в процессе ссайбелиитизации которых образуются псевдоморфозы приблизительно одинакового минерального состава, но с различным соотношением вторичных минералов, а именно, магнезиолюдвигита ( $f=0-25\%$ ), людвигита ( $f=25-75\%$ ) и вонсенита ( $f=75-100\%$ ).

Процесс ссайбелиитизации магнезиолюдвигита, широко распространенный на месторождениях Забайкалья и Средней Азии в СССР (Александров, 1959, 1961), северных районов КНР (Asano, 1943), в штате Невада, США (Gillson, Shannon, 1925), на некоторых участках месторождения Хол-Кол, КНДР, месторождениях Швеции (Giejer, 1939), рудопроявлениях о-ва Скай, Англия (Tilley, 1951) и в других районах мира, проходит различно в зависимости от наличия или отсутствия сульфидов в людвигитовых рудах.

При гистерогенном изменении бессульфидных руд, сложенных магнезиолюдвигитом, образуются полиминеральные псевдоморфозы, наследующие текстурные особенности агрегата первичного бората и состоящие из мелкокристаллических ссайбелиита, магнетита и гематита при подчиненном развитии гидроталькита и брусита. Эти минералы не только выполняют контуры замещаемого бората, но и частично переотложены на небольшие расстояния по трещинам руд и пород (магнезиальные минералы). Количественное соотношение гематита и магнетита определяется исходным составом замещаемого магнезиолюдвигита. С увеличением железистости боратов этой подгруппы количество гематита в псевдоморфозах убывает, и в ссайбелиитизированных разностях людвигита с железистостью 25% единственным соединением железа является магнетит.

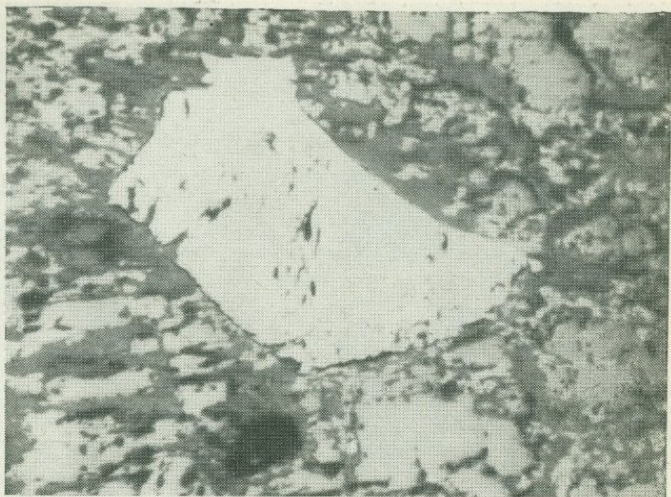
Сопоставление химических анализов неизмененного магнезиолюдвигита и его ссайбелиитизированных разностей показывает, что в большинстве случаев содержание бора, магния, двух- и трехвалентного железа практически не меняется. Следовательно, образование вторичных минералов в условиях привноса бора в концентрациях, недостаточных для образования дополнительных количеств ссайбелиита, происходит за счет компонентов замещаемого бората. Количественное соотношение двух- и трехвалентного железа в магнезиолюдвигите обуславливают соотношение гематита и магнетита в составе псевдоморфоз, бор и часть магния расходуются на образование ссайбелиита. Избыток магния фиксируется в новообразованиях брусита и гидроталькита, в состав последнего входит и алюминий, освобождающийся при ссайбелиитизации алюмолюдвигита. Естественно, что суммарный объем вторичных минералов превышает объем замещаемого бората, но это компенсируется переотложением некоторого количества вторичных минералов (фиг. 39, а, б) или частичным выносом компонентов.

В случаях, когда в псевдоморфозах с гематитом и магнетитом ассоциирует только ссайбелиит и химическими или нейтронметрическими анализами устанавливается повышенное по сравнению с неизмененными рудами содержание бора, следует уверенно предполагать наличие привноса бора гидротермальными растворами в концентрациях, достаточных для полного связывания магния замещаемых боратов в ссайбелиит. Локальное проявление аполюдвигитовых руд с аномально высоким содержанием бора (до 20—22%  $B_2O_3$ ) без признаков иных первичных боратов, кроме людвигита, известно в Забайкалье. Возможно, что их образование обусловлено выносом бора из тех участков аполюдвигитовых рудных тел, где не было условий, необходимых для образования ссайбелиита, например, из участков бруситизированных аполюдвигитовых руд.



Фиг. 39 Частичное переотложение ссайбелита по трещинам аполодвиги-  
вых (а) и магнетитовых (б) руд. Увел. 20. Обр. П-02 и ЗС-17





Фиг. 41. Отсутствие замещения пирротина (белое) при ссайбелиитизации руд людвигитового состава. Увел. 20. Обр. ТМ-0!

людвигита, сульфидов и продуктов их изменения. Данные рентгеноструктурного изучения также не позволили диагностировать этот минерал, но показали, что он не является ни графитом, ни сульфидом железа. Содержание бора в минерале «х» ничтожно и соизмеримо с количеством в нем примеси реликтового людвигита и ссайбелиита.

Характерно, что замещение пирротина магнетитом и появление минерала «х» проявлено тем интенсивнее, чем меньше железистость людвигита в ассоциации с пирротином; это замещение не наблюдается, когда людвигит имеет железистость более 25%. В случаях, когда ссайбелиитизации подвергаются сульфидсодержащие собственно людвигитовые ( $f > 25\%$ ) и вонсенитовые руды, сульфиды не участвуют в этом процессе (фиг. 41). Участие сульфидов железа в процессе ссайбелиитизации магниолюдвигита обуславливается, с нашей точки зрения, невозможностью существования неравновесной ассоциации пирротина с гематитом, образующейся при гистерогенном разложении маложелезистых разновидностей людвигита, следствием чего и является замещение пирротина магнетитом. Количество магнетита в контуре кристаллов замещенного бората определяется содержанием двухвалентного железа в борате.

Процесс замещения пирротина магнетитом не обусловлен повышением потенциала кислорода в гидротермальных растворах, так как пирротин в близлежащих магнетитовых рудах и

скарнах, вне ассоциации с магнезиолюдвигитом, не подвергается никаким изменениям. Низкое содержание бора в сульфидсодержащих аполодвигитовых рудах, по сравнению с их бессульфидными разновидностями, свидетельствует о некотором выносе бора, что, возможно, объясняется локальным изменением щелочности минералообразующих растворов.

Приведенный выше материал получен при изучении ассоциаций магнезиолюдвигита с сульфидами (пирротинном, пиритом и халькопиритом) на месторождениях Забайкалья и подтверждается исследованием образцов аполодвигитовых сульфидсодержащих руд из Якутии, Средней Азии, месторождения Хол-Кол в Корею и других районов.

Особенности минерального состава псевдоморфоз, возникающих при ссайбелиитизации людвигита ( $f=25-75\%$ ), изучались нами на многих месторождениях разных регионов СССР. За рубежом процессы гидротермального изменения людвигита описаны на месторождениях Швеции. Полиминеральные псевдоморфозы по людвигиту состоят из мелкозернистого агрегата ссайбелиита и магнетита в различном количественном соотношении при резко подчиненной роли гидроталькита и брусита. Вторичный магнетит составляет до 60—70% объема псевдоморфоз. Характерно отсутствие в составе псевдоморфоз гистерогенного гематита и инертность сульфидов, в том числе и пирротина, в процессе ссайбелиитизации людвигитов с железистостью более 25%.

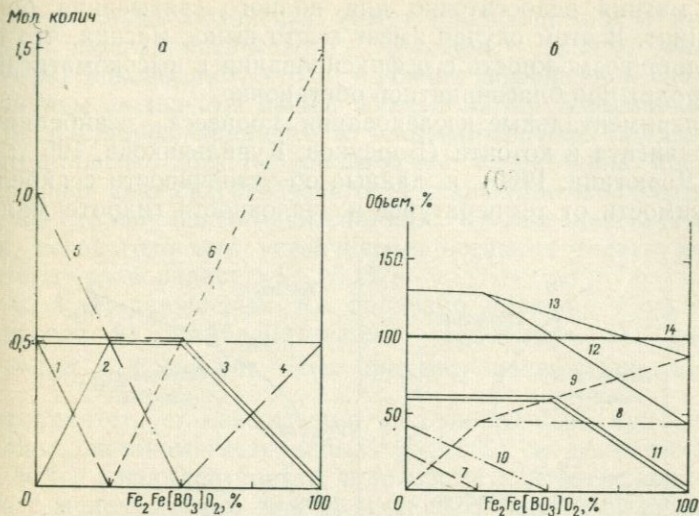
Таким образом, имеет место взаимосвязь состава бората с составом образующихся продуктов его гистерогенного разложения. Значительное увеличение количества новообразований магнетита при ссайбелиитизации высокожелезистых разновидностей людвигита свидетельствует о частичном окислении двухвалентного железа в составе бората, избыточного над количеством, необходимым для полного связывания трехвалентного железа бората в магнетит; это и приводит к образованию дополнительных количеств магнетита. В то же время соотношение магния и бора в людвигите убывает с увеличением железистости бората. Этим определяется возможность образования не только минералов магния, но и ссайбелиита. Соотношение  $MgO : V_2O_5$  в людвигите варьирует в пределах от 1,73 до 1,16 и 0,69 при соответственной железистости 25, 50 и 75%. Аналогичное соотношение окислов в ссайбелиите равно 1,16 и тождественно этому соотношению в людвигите с железистостью 50%. Действительно, при ссайбелиитизации высокожелезистых людвигитов ( $f > 50\%$ ) в составе псевдоморфоз резко преобладает магнетит, а часть бора выносятся и фиксируется в высокомагнезиальных средах, например, в доломитсодержащих магнетитовых рудах и серпентинизированных форстеритовых скарнах.

Гистерогенное разложение боратов вонсенитового состава ( $f=75-100\%$ ) наблюдается крайне редко вследствие малого распространения этой разности магнезиально-железистых боратов. В редких случаях замещения вонсенита магнетитом не всегда можно рассматривать это как проявление процесса ссайбелиитизации. Но, вероятно, общая тенденция гистерогенного разложения боратов при тесной связи количественных соотношений вторичных минералов псевдоморфоз с составом замещаемого бората предполагает возникновение псевдоморфоз магнетита при подчиненном развитии ссайбелиита вплоть до мономинеральных образований магнетита по вонсениту. Это обусловлено частичным окислением двухвалентного железа вонсенита с образованием дополнительных количеств магнетита. В процессе гистерогенного разложения вонсенита, как и при ссайбелиитизации людвигита с железистостью более 50%, происходит вынос бора и возможное фиксирование его в высокомагнезиальных средах в виде ссайбелиита.

Химические анализы и рентгеноструктурное исследование в совокупности с другими методами диагностики показывают, что магнезиальные минералы, магнетит и гематит в псевдоморфозах по составу и свойствам соответствуют собственно магнезиальным (ссайбелиит, брусит и гидроталькит) и собственно железистым (магнетит и гематит) разностям; весьма незначительные количества двухвалентных железа и марганца являются единственной изоморфной примесью в них.

Характеризуя явление ссайбелиитизации первичных магнезиальных и магнезиально-железистых боратов в целом, следует отметить различную устойчивость суанита, котоита и магнезиально-железистых боратов в пострудном гидротермальном процессе. В отношении магнезиальных боратов и некоторых разностей людвигита это частично обусловлено высокими значениями соотношения магния и бора, вследствие чего не требуется высокой активности бора в минералообразующих растворах, а определяющими факторами возможности их гистерогенного разложения являются щелочность растворов и температура. Широкое проявление процесса ссайбелиитизации первичных боратов в месторождениях как абиссальной, так и гипабиссальной фации позволяет сделать предположение о несущественной роли давления в этом процессе.

Зависимость химического состава замещаемого бората и минерального состава продуктов его ссайбелиитизации дает возможность теоретически рассчитать количественные соотношения вторичных минералов и их объемы в псевдоморфозах по высокотемпературным боратам и, в первую очередь, по магнезиально-железистым боратам (фиг. 42). Сравнение приведенных выше данных с расчетными позволяет сделать некоторые заме-



Фиг. 42. Зависимость минерального состава продуктов процесса ссайбелинитизации (а) и их объемов от состава замещаемых боратов серии людвигита — вонсенита (б)

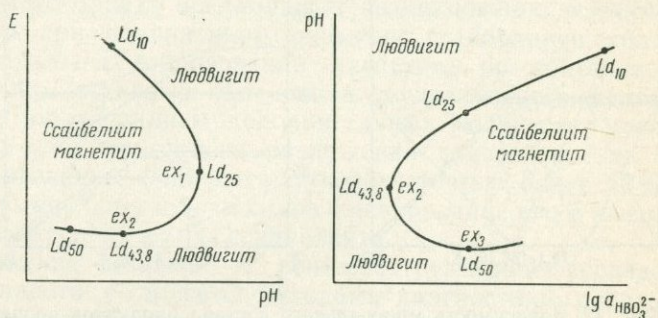
Образование гематита (1), магнетита (2), ссайбелинита (3), вынос бора (4), образование минералов магния, условно  $Mg(OH)_2$  (5), вынос железа, условно  $Fe(НСО_3)_2$  (6). Объем гематита (7), магнетита с учетом и без учета выноса железа (8, 9), минералов магния (10), ссайбелинита (11), суммарный объем с учетом и без учета выноса железа (12, 13), объем замещаемых боратов (14)

чания о поведении ведущих компонентов магниезально-железистых боратов в процессе ссайбелинитизации. Минеральный состав продуктов гистерогенного разложения магниезиолюдвигита ( $f=0-25\%$ ) наиболее сложен, а вонсенита ( $f=75-100\%$ ) наиболее прост. Трехвалентное железо боратов полностью фиксируется в составе псевдоморфоз в виде либо гематита, либо магнетита в зависимости от содержания двухвалентного железа в замещаемом борате. Некоторый избыток двухвалентного железа над количеством, необходимым для полного связывания окисного железа в магнетит, отмечаемый в людвигите ( $f=25-75\%$ ) и вонсените, при частичном окислении также фиксируется в составе псевдоморфоз.

Магний в разностях людвигита с железистостью до 50% находится в избытке над количеством, необходимым для полного связывания бора людвигитов в ссайбелинит. За счет этого образуются либо минералы магния (например, гидроталькит), либо при достаточно высокой активности бора в гидротермальных растворах дополнительные количества ссайбелинита. В высокожелезистых разностях людвигита ( $f>50\%$ ) и в вонсените содер-

жание магния недостаточно для полного связывания бора в ссайбелиит. В этом случае имеет место вынос магния, что предопределяет возможность его фиксирования в высокомагнезиальных породах при благоприятной обстановке.

Экспериментальные исследования процесса ссайбелиитизации людвигита и котоита (Барсуков, Курильчикова, 1957; Барсуков, Дерюгина, 1960) и данные об устойчивости ссайбелиита в зависимости от температуры и щелочности гидротермальных



Фиг. 43. Поля устойчивости людвигита и ассоциаций ссайбелиита с магнетитом на диаграммах Eh—pH (при постоянстве активности бора) и pH—lg HBO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (при постоянстве Eh) в условиях  $t=500^{\circ}\text{K}$  (по А. А. Маракушеву, 1965)

растворов (Александров, 1966<sub>1</sub>) показывают, что ссайбелиитизация первичных эндогенных боратов происходит при воздействии на них слабощелочных углекислых растворов при температуре 160—250°С. Ссайбелиитизация суанита имеет место в области более высоких температур (200—250°С) по сравнению с людвигитом (160—200°С). Замещение эндогенных боратов не требует привноса ни магния, ни бора, но наличие последнего в гидротермальных растворах является благоприятным фактором в процессе ссайбелиитизации и несколько изменяет состав псевдоморфоз за счет образования дополнительных количеств ссайбелиита.

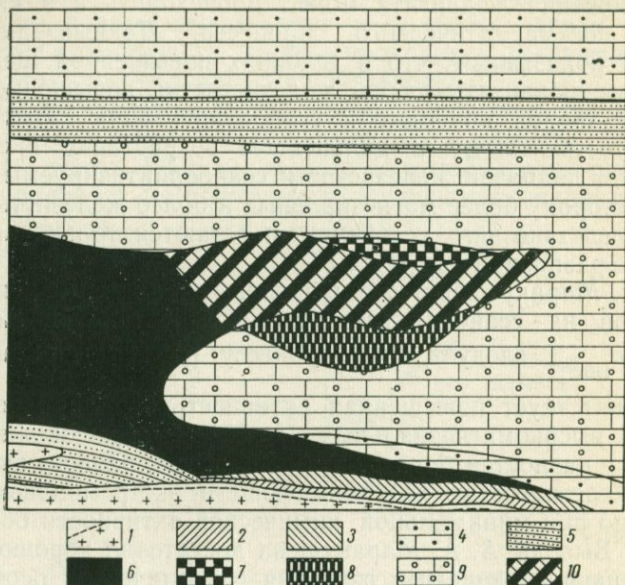
Теоретическое рассмотрение гистерогенного разложения людвигитов различной железистости и экстремальных состояний в реакции разложения людвигит→ссайбелиит+магнетит, проведенное А. А. Маракушевым (Маракушев, 1965), показало, что при постоянстве температуры и давления в равновесии людвигит—ссайбелиит намечаются три экстремальных состояния (фиг. 43). Анализ полей устойчивости позволяет А. А. Маракушеву сделать вывод о том, что процессу ссайбелиитизации людвигита благоприятствует снижение щелочности растворов и возрастание в них активности бора, вследствие чего гистероген-

ное разложение людвигита может происходить и в кислотную стадию постмагматического процесса. Данные диаграммы Eh — pH показывают, что в условиях повышенной щелочности устойчивы людвигиты любой железистости; повышение кислотности растворов приводит к ссайбелиитизации людвигитов с железистостью 25%, а дальнейшее возрастание кислотности расширяет диапазон железистости ссайбелиитизируемых людвигитов в сторону более магниезальных и более железистых разновидностей, вследствие чего устойчивыми остаются только высокожелезистые разновидности ( $f > 50\%$ ).

А. А. Маракушевым же показано влияние «бороносности» растворов на ссайбелиитизацию людвигита. Из диаграммы pH —  $\lg a_{\text{HVO}_3^{2-}}$  следует, что процессу разложения людвигита

благоприятствует повышенная активность бора при ссайбелиитизации высокомагнезиальных ( $f < 25\%$ ) и высокожелезистых ( $f > 50\%$ ) разновидностей бората, в то время как разложение людвигита с железистостью 43,8%, имеющего экстремальный состав, возможно при минимальной химической активности бора в растворах. Выводы А. А. Маракушева достаточно хорошо согласуются с нашими данными изучения геохимических особенностей ссайбелиитизации магниезально-железистых боратов (Александров, 1959, 1961) и данными экспериментального воспроизведения процесса их гистерогенного разложения (Барсуков, Курильчикова, 1958; Барсуков, Дерюгина, 1961) и намечают пути дальнейшего изучения этого процесса с целью получения количественной его характеристики.

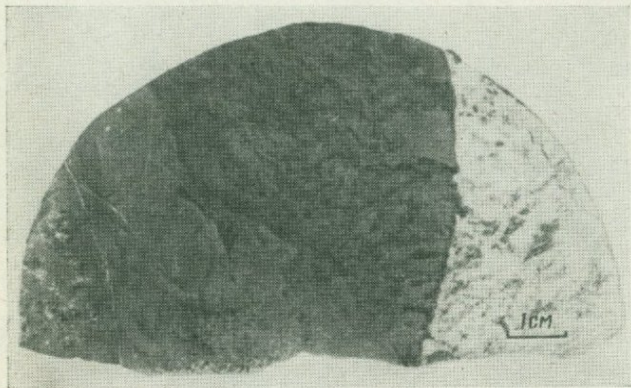
На одном из рудопроявлений Северо-Востока СССР в контакте котоитового мрамора и ссайбелиитизированного людвигита обнаружен карбонато-борат — боркарит (Перцев и др., 1965), ассоциирующий с кальцитом, ссайбелиитом и серпентинитом, но образующийся ранее двух последних минералов. Включения магнетита в боркарите имеют удлиненную форму и, вероятно, являются псевдоморфозами по людвигиту. Карбонато-борат развивается по котоитовому мрамору и слагает прожилки в ссайбелиитизированном людвигите. Единичность находок боркарита не позволяет дать характеристику геохимических особенностей его образования. Отчетливо проявлена абиссофобность минерала и его закономерная приуроченность к магниезальным скарнам фаций наименьших глубин, где парциальное давление углекислоты в растворах достаточно мало и не препятствует реакции образования боркарита на месте котоитовых мраморов или в непосредственной близости от них (фиг. 44). Реакционные взаимоотношения и парагенетические ассоциации карбонато-бората указывают на образование его одновременно с ссайбелиитизацией людвигита и котоита или несколько раньше, в позднюю щелочную стадию постмагматического процесса.



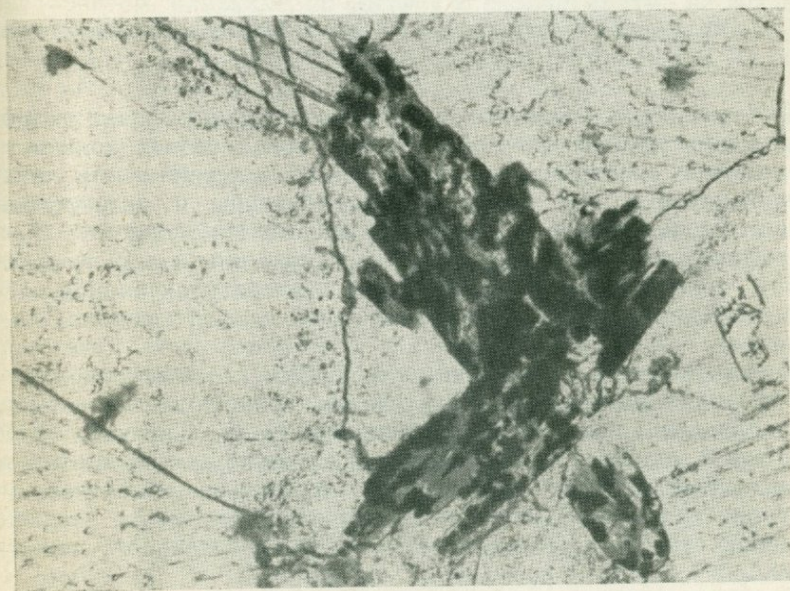
Фиг. 44. Положение карбонато-боратов в одном из магнезиальноскарновых контактов

1 — гранит, в приконтактной части замещаемый аксинитом; 2 — андраит-пироксеновый скарн; 3 — шпинель-форстерит-диоксидовый скарн; 4 — периклазовый мрамор; 5 — роговики и песчано-сланцевые породы; 6 — суанит-людвигитовая порода; 7 — сахит и 8 — боркарит, замещающие котонитовые мраморы; 9 — ссайбелиитизированный людвигит

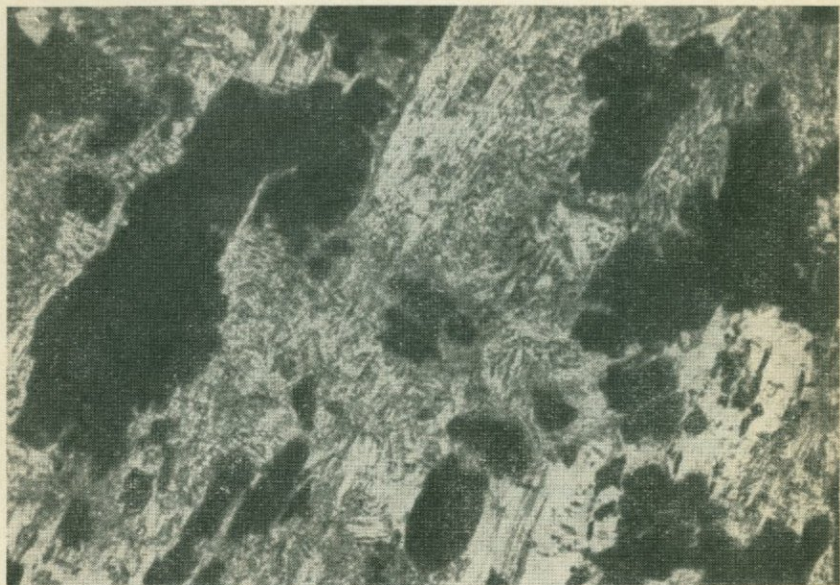
В завершающие фазы поздней щелочной стадии гидротермального процесса неустойчивым минералом становится и ссайбелиит, он замещается силикатами (серпентином, хлоритом, лейхтенбергитом) и карбонатами (фиг. 45, 46, 47) с возникновением псевдоморфоз. Взаимоотношения новообразующихся минералов указывают на более раннее по сравнению с карбонатами образование силикатов. Карбонаты развиваются по ссайбелииту и в условиях зоны гипергенеза. Замещение ссайбелиита сопровождается выносом бора за пределы рудных залежей, и лишь в единичных случаях он фиксируется в виде позднего прожилкового датолита, известного на некоторых месторождениях Забайкалья, на которых серпентинизация и карбонатизация ссайбелиита проявлены наиболее интенсивно. Возможной минеральной формой существования бора в этих условиях являются бораты кальция (Лисицын и др., 1965), но на изученных нами месторождениях их не обнаружено.



Фиг. 45. Замещение ссайбелита (светлое) серпентином (темное) в аполюдвигитовых рудах. Обр. ЗС-6-05



Фиг. 46. Псевдоморфозы хлорита (серое) по ссайбелиту в аполюдвигитовых рудах. Увел. 20. Обр. СО-016



Фиг. 47. Псевдоморфозы кальцита (серое) по ссайбелиниту в аполудвигитовых рудах. Увел. 40. Обр. R=07/1

Разложение ссайбелинита на заключительных фазах гидротермального процесса без образования соизмеримых количественных борных минералов свидетельствует о неустойчивости солей борной кислоты при понижении температуры и возрастании концентраций кремневой и угольной кислот. Наблюдаемые факты согласуются с результатами исследований А. Д. Кешана (1955), показавшего, что при низких температурах борная кислота вытесняется из ее солей даже такой слабой кислотой, как угольная.

Весьма редко в ссайбелинитизированных людвигитовых рудах проявляется процесс мартитизации вторичного магнетита, наблюдавшийся нами на месторождении Пела, Саксония, ГДР (Galilaeg а. о., 1964), и на некоторых проявлениях людвигита в Саянах. Этот процесс сингенетичен процессу карбонатизации ссайбелинита и имеет место в заключительные фазы поздней щелочной стадии в условиях высокого окислительного потенциала.

Процессы гистерогенного разложения боросиликатов и кальциевых боратов в известковых скарнах проявлены локально и не получают такого широкого распространения, как это было показано в отношении первичного боратового оруденения в маг-

незидальных скарнах. Отсутствуют также и данные по экспериментальному воспроизведению этих процессов.

Только в последнее время получены сведения о замещении датолита и кальциборита на заключительных фазах гидротермального процесса водными метаборатами кальция, не сопровождающемся выносом бора (Василькова, 1962; Малинко, 1963<sub>1, 2</sub>, и др.).

Гистерогенное разложение датолита на одном из полиметаллических месторождений Хакассии (Василькова, Кузьмин, 1961) сопровождается интенсивным замещением его пелитоморфным агрегатом, состоящим из сибирскита (кальциевого аналога ссайбелиита) с примесью хлорита группы пеннина — клинохлора. Интенсивность этого замещения варьирует в широких пределах. Наблюдается преемственность состава замещаемого боросиликата и состава псевдоморфоз, в чем проявляется сходство процессов ссайбелиитизации эндогенных боратов и сибирскитизации датолита. В отношении данбурита подобного изменения не наблюдалось.

Более простые преобразования происходят при замещении кальциборита поздними боратами кальция. С. В. Малинко описаны замещения этого бората сибирскитом, коржинскитом и фроловитом, близкими по составу к кальцибориту, но содержащими различные количества молекулярной воды. Последнее позволяет рассматривать это замещение как явление гидратации метабората кальция, происходящее на фоне снижения температуры минералообразующих растворов. Указанные гидроксилсодержащие и водные бораты кальция развиваются по кальциту, ассоциируют с ссайбелиитом, антигоритом, доломитом и ангидритом и сопровождаются рядом водных метаборатов кальция (уралборитом, нифонтовитом и пентагидроборитом), образующихся при еще меньших температурах и содержащих большие количества воды.

О температурном интервале формирования метаборатов кальция и их положении в отношении ссайбелиита дают представление данные С. В. Малинко (1963<sub>2</sub>), полученные методом декрипитации: ссайбелиит 225—270, уралборит 160—170, нифонтовит 120—160, фроловит 95°С. Таким образом, четко определяется образование водных метаборатов кальция в заключительные фазы гидротермального процесса. Ассоциации сибирскита и коржинскита с ангидритом, а более поздних боратов с гипсом указывают на достаточно высокий потенциал кислорода в процессе их образования (Малинко, 1963<sub>1,2</sub>). Фактором, определяющим возможность возникновения боратов кальция, вероятно, является не щелочность, а потенциал бора в гидротермальных растворах, но нет оснований не предполагать образования метаборатов кальция в позднюю щелочную стадию метасоматического процесса.

Значительно чаще локально проявляются процессы гистерогенного разложения боросиликатов без образования минералов бора, а следовательно, с выносом этого элемента за пределы рудных залежей.

Гистерогенное разложение данбурита и датолита этого типа имеет место на заключительных этапах гидротермального процесса и выражается в совместном или раздельном проявлении окварцевания или карбонатизации боросиликатов с образованием псевдоморфоз кварца и кальцита или только кальцита. Подобные преобразования характерны для поздней щелочной стадии метасоматического процесса, они свидетельствуют о вытеснении бора из его соединений кремневой и угольной кислотами и сопровождаются выносом бора, аналогично процессам серпентинизации, хлоритизации и карбонатизации ссайбелинита, описанным выше.

Данные о характере низкотемпературных изменений карбонато-боратов отсутствуют, но известно, что харкерит (Tilley, 1951) и сахаит замещаются кальцитом с образованием псевдоморфоз по сети трещин с сохранением реликтов исходного минерала.

Приведенный материал отражает основные черты геохимической обстановки формирования первичного боратового и боросиликатового оруденения и поведения бора в пострудном гидротермальном процессе, но ряд положений требует более детального изучения.

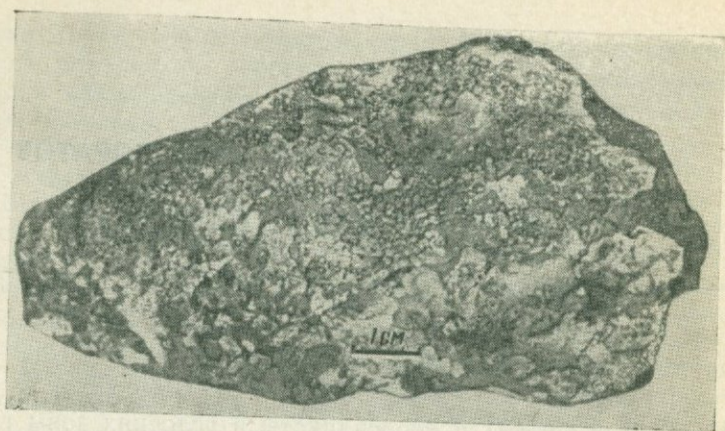
## ИЗМЕНЕНИЯ ЭНДОГЕННЫХ БОРАТОВ И БОРОСИЛИКАТОВ В УСЛОВИЯХ ЗОНЫ ГИПЕРГЕНЕЗА

---

Эндогенные бораты и боросиликаты в условиях зоны гипергенеза неустойчивы вследствие их окисления, карбонатизации, гидролиза и кислотного выщелачивания, сопровождающихся выносом бора грунтовыми водами при частичном фиксировании его в качестве сорбированной примеси в гидроокислах железа или редко в виде новообразований водных боратов кальция и магния. Интенсивность гипергенного разложения боратов и боросиликатов определяется различной устойчивостью этих минералов к агентам зоны гипергенеза и рядом региональных (климат, геоморфология района) и локальных (минеральный состав и физические особенности рудных тел и вмещающих пород, тектонические нарушения и т. п.) факторов.

Изучение боратовой и боросиликатовой минерализации ряда районов СССР позволит дать краткую характеристику гипергенных изменений магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита, котоита, апосуанитовых пород, ссайбе-лиита, сибирскита, датолита и данбурита.

Изменения магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита благодаря широкому распространению минералов этой серии в борсодержащих магнезиальных скарпах проявлены почти повсеместно. В зоне гипергенеза людвигит окисляется с образованием псевдоморфоз гидроокислов железа по замещаемому борату, на поверхности которых возникает корка гидромагнезита (фиг. 48) вследствие одновременного проявления процесса окисления и гидролиза. Состав гидроокислов железа в псевдоморфозах по боратам различен и изменяется от гидрогетита до гидрогематита. Последний наиболее распространен в зоне гипергенеза людвигитовых руд. Установлено, что степень кристалличности гидроокислов железа изменяется от коллоидной у гидрогетита до субкристаллической у гидрогематита, т. е. с увеличением дегидратации гидроокислов железа увеличивается и степень их раскристаллизованности, но во всех случаях гидроокислы железа полностью сохраняют структурные и тек-

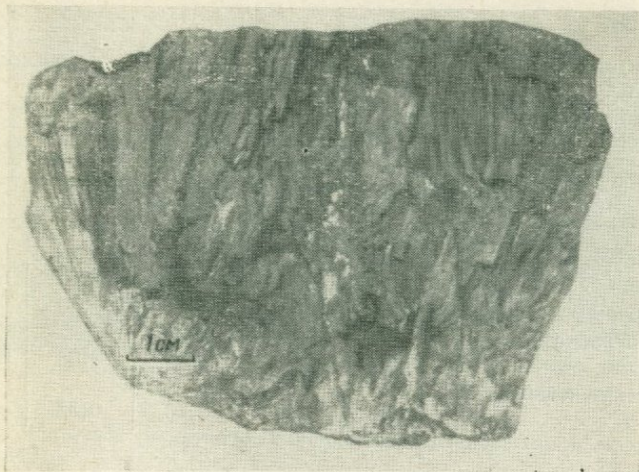
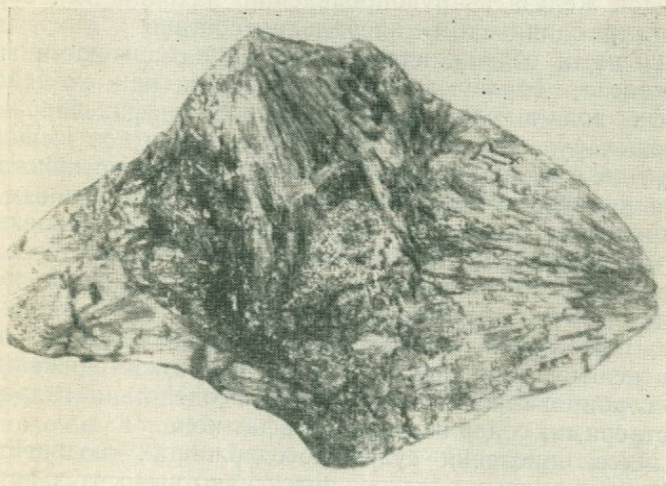


Фиг. 48. Корка гидромагнетита на поверхности окисленного людвигита. Обр. Ив-09

стурные особенности замещенного ими агрегата магнезиально-железистых боратов (фиг. 49, а, б). В условиях континентального климата Забайкалья реликты людвигита обнаруживаются только в псевдоморфозах гидрогетитового состава, но не установлены в аполюдвигитовых образованиях, сложенных гетитом и гидрогематитом; в условиях полупустынного климата Средней Азии реликты людвигита сохраняются и в псевдоморфозах гидрогематитового состава.

Изучение бороносности гидроокислов железа в псевдоморфозах по людвигиту показало, что наибольшее содержание борного ангидрида (около 5%) характерно для псевдоморфоз гидрогетитового состава, образующихся в начальные стадии окисления магнезиально-железистых боратов. В разностях гидроокислов гетитового состава содержание борного ангидрида ниже (от 1 до 3%), а в разностях гидрогематитового состава устанавливаются следы или полное отсутствие бора (Александров, 1959). Повышенная бороносность гидроокислов при отсутствии в них реликтов людвигита или других минералов бора, вероятно, обусловлена высокой сорбционной способностью гидроокислов железа по отношению к анионам. Это подтверждается и уменьшением содержания бора в гидроокислах железа с увеличением степени их раскристаллизованности.

В процессе гипергенного изменения магнезиально-железистых боратов бор выносится за пределы рудных залежей. Частично бор фиксируется в качестве сорбированной примеси в гидроокислах и весьма редко — в виде экзогенных боратов кальция и магния. При интенсивной циркуляции вод происходит вымывание бора и из гидроокислов железа. Изучение показало, что

*a**б*

Фиг. 49. Псевдоморфозы гетита (*a*) и гидрогематита (*б*) по людвигиту. 3/4 натур. вел. Обр. К-155

этот процесс приводит к полному выносу бора только из псевдоморфоз гидрогематитового состава, но в псевдоморфозах гетитового состава сорбированный бор удерживается более прочно (табл. 28) и в количествах тем больших, чем выше степень гидратации окислов железа. Действительно, на примере забайкальских проявлений людвигита установлено, что бороносность псевдоморфоз гидроокислов железа в рудопроявлениях, расположенных на водоразделах и склонах гор, выше бороносности

Содержание и степень вымываемости сорбированного бора из гидроокислов железа ( $B_2O_3$ , %)

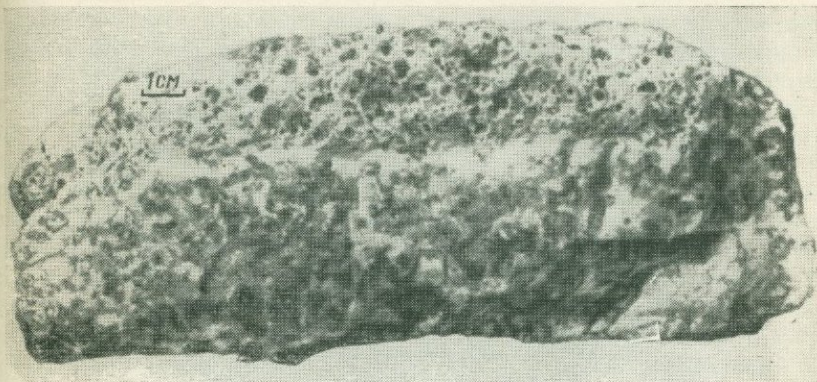
Состав гидроокислов железа, развивающихся по людвигиту	В мономинеральной фракции гидроокислов	Перешедшего в раствор			
		при разделении фракции	при перемешивании в течение		
			30 мин	1 час	2 час
Гетит желто-бурый с зеленоватым оттенком . . . . .	2,30	0,86	1,95	1,82	Не опр.
Гетит желто-бурый . . . . .	1,93	0,69	1,27	1,30	1,32
Гетит желто-бурый с красноватым оттенком . . . . .	1,09	0,40	0,88	0,88	Не опр.
Гидрогематит красного-бурый . . . . .	0,38	0,17	0,23	0,33	» »

гидроокислов железа из рудопроявлений, находящихся в русле ручьев, при их одинаковом минеральном составе.

Наименьшими содержаниями бора характеризуются гидроокислы железа, образующиеся по боратам при воздействии сульфатных вод в случаях окисления сульфидсодержащих людвигитовых руд. При этом происходит кислотное выщелачивание боратов с возникновением пустот на месте кристаллов людвигита в магнетитовых рудах и скарнах, заполненных рыхлыми гидроокислами железа. Содержание бора в гидроокислах гетитового и гидрогематитового состава весьма незначительно и составляет сотые доли процента и меньше. Эти данные хорошо согласуются с результатами исследования В. А. Полякова (Крайнов, 1964), показавшего высокую сорбцию бора гидроокислами железа из водных растворов, но резкое снижение количества сорбированного бора при взаимодействии гидроокислов с растворами, содержащими сульфат-ион.

В процессе окисления сульфидсодержащих людвигитовых руд за пределы рудных залежей интенсивно выносятся не только бор и магний, но и железо. Последнее наглядно проявлено на одном из месторождений Горного Алтая, где при окислении сульфидсодержащих вонсенит-пироксеновых скарнов на месте боратов возникают пустоты выщелачивания.

При всех прочих равных условиях окисление вкрапленного людвигита в кальцифирах происходит менее интенсивно, чем людвигита мономинеральных руд и скарнов, и тем медленнее, чем меньше зернистость людвигита и вмещающих его пород. Наличие зон трещиноватости способствует более интенсивному гипергенному изменению магнезиально-железистых боратов, которое прослеживается на большую глубину. Сравнение интенсивности проявления гипергенных процессов в зависимости от

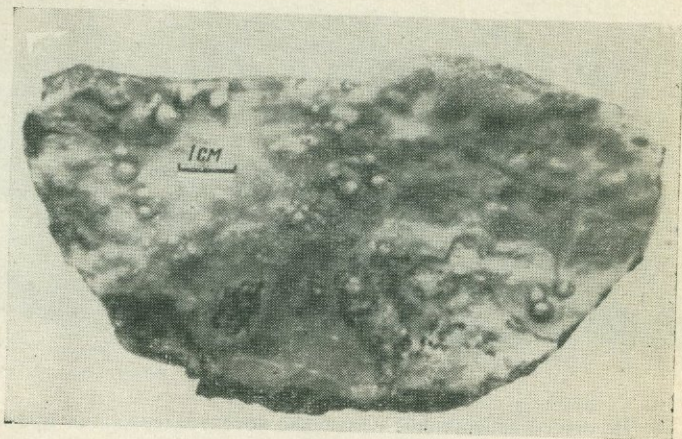


Фиг. 50. Частичное гипергенное изменение котоитсодержащих мраморов.  
Обр. R-040

климатических условий показывает, что в целом разложение минералов серии людвигита в районах высоких широт (Северо-Восток СССР) происходит медленнее, чем в условиях умеренного климата Забайкалья, Горной Шории и Дальнего Востока, но соизмеримо с процессами окисления людвигита на его рудопрооявлениях, расположенных в регионах Средней Азии с полупустынным жарким климатом. Интенсивное проявление эрозионных процессов снижает возможность образования зон гипергенеза на большую глубину. В настоящее время не представляется возможным дать сравнительную оценку гипергенных изменений магнезиально-железистых боратов в зависимости от их состава.

Несмотря на неустойчивость магнезиально-железистых боратов в процессе гипергенеза, известны находки людвигита в тяжелой фракции шлихов терригенных алювиальных и делювиальных отложений в регионах с интенсивным проявлением эрозионных процессов. М. Д. Булгаковой (1965) обломочный людвигит установлен в тяжелой фракции шлихов верхнепалеозойских отложений Северного Хараулаха по всему разрезу от нижнего карбона до верхней перми. Наличие больших количеств людвигита (до 14—25%) в тяжелой фракции шлихов позволяет автору предполагать наличие на прилегающей территории более древних крупных оруденелых зон с боратым оруденением, подвергшихся размыву в верхнепалеозойское время.

В современных алювиальных отложениях людвигит известен на значительном удалении (до 10—15 км) от месторождений в регионах с интенсивным проявлением эрозионных процессов (Северо-Восток СССР, Средняя Азия и т. д.). Это объясняется высоким удельным весом и твердостью магнезиально-железистых боратов.



Фиг. 51. Натёки индерита на поверхности сахантовых пород, состоящих из сахаита и магниолюдвигита. Обр. В-0500

Гипергенные изменения котоита менее изучены вследствие его малого распространения. Котоитовые мраморы наблюдались нами в естественных обнажениях на Северо-Востоке СССР и в провинции Кришана, РСР. В условиях полярного климата Северо-Востока происходит растворение мраморов, вследствие чего котоит, людвигит и сопутствующие им силикаты выступают над поверхностью мрамора. Процессы химического изменения боратов весьма мало интенсивны, и преобладающую роль играет физическое выветривание их. Этому способствует высокая плотность и мелкозернистое строение мраморов и отсутствие сульфидов в котоитсодержащих кальцифирах.

В провинции Кришана, РСР, гипергенные изменения котоитовых мраморов, содержащих вкрапленность радиальнолучистого людвигита и сульфидов, проявлены весьма интенсивно. На поверхности коренных обнажений образуется светло-коричневая корка с пустотами выщелачивания на месте котоита и людвигита (фиг. 50). Коричневая корка состоит из кальцита, окрашенного гидроокислами железа, образующимися при окислении людвигита. На границе бурого кальцита с неизменным котоит-людвигитовым мрамором намечается белая оторочка из кальцита с вкрапленностью котоита и ссайбелиита, но с частично окисленным людвигитом. Гипергенные преобразования котоита и ссайбелиита выражаются в их гидролизе, сопровождающемся выносом бора. Содержание бора в продуктах гипергенеза весьма низкое и обусловлено единичными реликтами боратов в частично измененных рудах, но внешний вид этих продуктов может служить косвенным поисковым признаком рассматриваемых боратных руд.

Экзогенные преобразования суанита и сахаита в настоящее время не изучены из-за малого распространения этих минералов в коренных обнажениях. Единичные данные по Северо-Востоку СССР показывают качественное сходство в изменении этих минералов. На поверхности людвигитсодержащих суанитовых и сахаитовых пород образуются белые корки, почки и наетки (фиг. 51) в местах, защищенных от механических повреждений. Данные Н. Н. Перцева (1968), детально изучившего состав этих новообразований, показали, что белые корки состоят из индерита с примесью иньонита (~10%). Возникновение гипергенных боратов обусловлено выносом бора и магния при изменении суанита и сахаита и выпадением его в виде боратов при испарении борсодержащего раствора на поверхности обломков. Экспериментальные данные по сравнительной устойчивости суанита и сахаита по отношению к агентам гипергенеза отсутствуют, но известно, что на свежей поверхности сахаитовой породы белая корка образуется значительно быстрее по сравнению с суанит-людвигитовыми рудами. М. Г. Валяшко и Г. К. Годэ (1960), изучавшие связь формы выделения боратов из растворов с величиной их рН, показали, что и индерит, и иньонит образуются при температуре 25° и рН в пределах, соответственно, 7,4—9,2 и 7,4—9,5. Измерение рН просачивающихся вод на поверхности глыб суанитсодержащих руд, проведенное нами на рудопроявлениях Северо-Востока, показало значения рН 5,7—6,3, а в ручьях до 5,5. Следовательно, можно предполагать, что образование указанных минералов в природе происходит и из слабокислых растворов. От аналогичных по внешнему виду новообразований карбонатов описываемые корки отличаются положительной качественной реакцией на бор.

Харкерит и боркарит в условиях зоны гипергенеза карбонатируются и покрываются коркой карбонатов, окрашенных гидроокислами железа в буроватые и желтоватые тона (Перцев и др., 1965).

Изменения ссайбелиита в гипергенных условиях изучались на материале аполюдвигитовых, апосуанитовых, апокотоитовых и других типов руд. Исследования показали, что ссайбелиит не устойчив к гипергенным агентам (Ефимов, 1955; Горбов, 1956; Павлов, 1958; Александров, 1959). Гипергенные изменения ссайбелиита вызываются воздействием тех же агентов, которые способствуют разложению первичных эндогенных боратов; остаются справедливыми и различия гипергенеза бессульфидных и сульфидсодержащих руд.

Ссайбелиит в бессульфидных рудах под воздействием грунтовых углекислых вод замещается кальцитом с образованием псевдоморфоз (фиг. 52), сохраняющих текстуру первичных боратов (людвигита, суанита). Одновременно происходит вынос

бора, иногда частично фиксирующегося с гипергенных индерице и иньоните (Перцев, 1968), образующих корки и натеки на глыбах и скальных обнажениях ссайбелиитсодержащих пород.

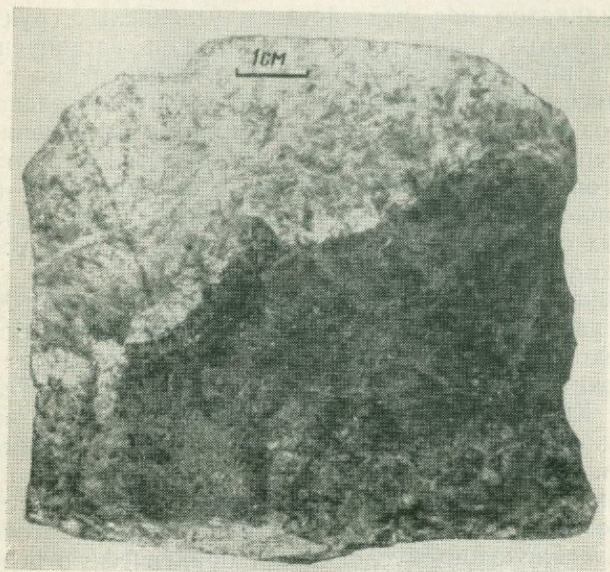
При гипергенном изменении сульфидсодержащих ссайбелиитовых пород происходит выщелачивание ссайбелиита. В результате на месте аполоудвигитовых руд возникают рыхлые черные агрегаты, состоящие из магнетита с примесью гидроокислов железа, так называемые магнетитовые сыпучки (фиг. 53). Этот процесс сопровождается полным выносом бора, но внешний вид измененных продуктов при всех прочих благоприятных условиях является поисковым признаком лудвигитовых руд.

Гипергенные изменения эндогенных кальциевых боратов, боросиликатов и бороалюмосиликатов изучены мало. Данные Н. Н. Васильковой (Василькова, Кузьмин, 1961; Василькова, 1962) показывают, что сибирскит в зоне гипергенеза неустойчив и замещается кальцитом с сохранением хлорита и монтмориллонита при одновременном выносе бора. Наличие в породах замещенного сибирскита, но сохранение реликтового датолита позволяет считать датолит более устойчивым минералом в условиях зоны гипергенеза.

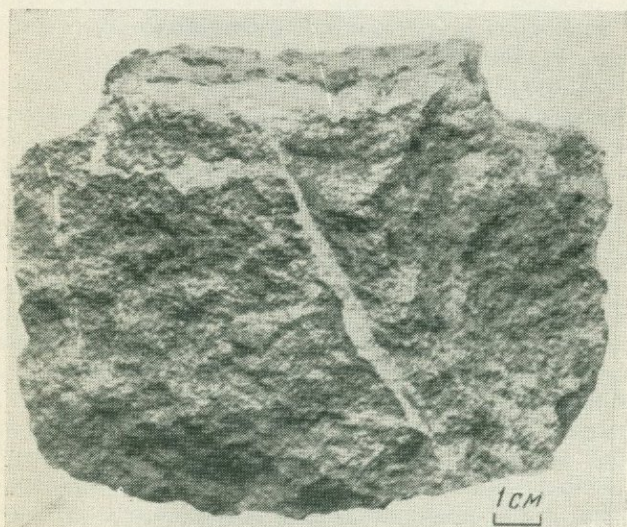
Датолит при углекислотном выветривании растворяется с образованием мелкозернистых кальцита и кварца или только кальцита, при этом возможно и некоторое переотложение указанных вторичных минералов. Растворимость датолита повышается с увеличением кислотности подземных вод (Капранов, 1961), что приводит к образованию зоны выщелачивания датолитовых пород (Микельсон, 1962). Данбурит более устойчив, чем датолит, и очень редко наблюдаются псевдоморфные образования кварца и кальцита по этому минералу. В последнее время для гипергенного данбурита из сульфатных отложений Средней Азии описаны его гипергенные замещения гипсом (Коробов и др., 1965) под воздействием грунтовых вод. Этот процесс сопровождается выносом бора или образованием псевдоморфоз улексита по данбуриту. Последующая дегидратация улексита вызывает его преобразование в проберит (Седлецкий, 1965).

Гипергенные изменения гидротермальных кальциевых боратов не наблюдались, но возможно, что некоторые из них оказываются устойчивыми в этих условиях. Это предположение основывается на близкой идентичности составов пентагидроборита и гидрохлорборита. Последний обнаружен в озерных отложениях Китая.

Аксинит и турмалин, особенно последний, устойчивые минералы. Тем не менее И. И. Гинзбургом и И. В. Витовской (1956) описаны случаи выветривания аксинита с замещением его минералами группы монтмориллонита. Турмалин является наиболее устойчивым соединением бора и не претерпевает изменений в зоне гипергенеза.



Фиг. 52. Карбонатизация ссайбелиита (серое) с поверхности аполудвигитовых руд (темное) в условиях зоны гипергенеза. Обр. ЗШ-0191



Фиг. 53. Рыхлые агрегаты магнетита — продукты сульфатного выщелачивания аполудвигитовых руд в гипергенных условиях. Обр. ЗШ-03

Таким образом, гипергенные изменения эндогенных боратов и боросиликатов под воздействием углекислых грунтовых вод сопровождаются процессами гидролиза и растворения, а при наличии в них двухвалентного железа и окисления с интенсивным выносом бора за пределы рудных зон с образованием псевдоморфоз карбонатов по этим минералам. Отложение эндогенных минералов бора отмечается редко и требует дополнительных благоприятных условий для концентрации бора (сорбционное накопление бора в гидроокислах железа или наличие пересыщенных солевых растворов, из которых отлагаются бораты: иньоит, индерит и др.).

Наличие в грунтовых водах сульфатов способствует гипергенному разложению гидротермальных минералов бора, вынос бора происходит более интенсивно и практически без фиксации в гидроокислах железа или образования самостоятельных минералов. Характерно отсутствие псевдоморфоз, но возникновение специфических рыхлых продуктов выщелачивания минералов бора.

Интенсивный вынос с образованием ореолов вод с повышенными его содержаниями близ месторождений эндогенных боратов и боросиликатов обуславливает практическую ценность гидрохимических методов поисков промышленно ценных концентраций этого элемента (Крайнов, 1964).

## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПОИСКОВЫЕ ПРИЗНАКИ ЭНДОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОРА

Приведенный материал показывает, что промышленные эндогенные месторождения бора генетически могут быть подразделены на два типа: магнезиальноскарновые и известковоскарновые. В первых оруденение представлено боратами при преимущественном развитии одного из них: людвигита, суанита или котоита, либо одновременным присутствием всех трех минералов в промышленно ценных концентрациях в пределах скарново-рудной залежи. Кроме того, известны случаи крупных скоплений и флюоборита. В известковоскарновых месторождениях наиболее крупные концентрации слагаются датолитовыми и данбурит-датолитовыми рудами при резко подчиненном проявлении кальциевых боратов, являющихся гистерогенными или самостоятельными минералами, образующимися в низкотемпературный этап гидротермального процесса.

В обоих генетических типах эндогенного борного оруденения известны месторождения с запасами в несколько миллионов тонн борного ангидрида, но в количественном отношении и по величине запасов бора на первом плане находятся магнезиальноскарновые месторождения. Последнее, возможно, обусловлено недостаточной изученностью поисковых и оценочных критериев в отношении известковоскарновых месторождений бора.

При сопоставлении масштабов проявления борного эндогенного оруденения и общего числа известных в мире месторождений и рудопроявлений (около 150) четко проявляется несоизмеримость количества и масштаба оруденения в ходе геологической истории Земли (Шабынин, 1959; Лисицын, 1965). Наиболее крупные по запасам и многочисленные месторождения магнезиальноскарнового типа локализируются в контактовых ореолах докембрийских и верхнемезозойских зон гранитизации и магматической деятельности при меньших масштабах проявления этих месторождений в зонах герцинской и тем более кайнозойской и каледонской складчатости. В отношении известковоскарновых месторождений бора наибольшие масштабы оруденения приурочены к геосинклинальным областям мезозойско-кайнозойского времени и генетически связаны с интрузиями этого возраста.

При этом обнаруживается локализация магнезиальноскарновых месторождений бора непосредственно на контакте мигматов или интрузий изверженных пород. Исключение составляют котоитовые месторождения, которые образуют обрамление магнезиальноскарновых трубчатых тел и столбов, отходящих по зонам трещиноватости в направлении движения гидротермальных растворов на расстояние в несколько сот метров от контакта интрузивного массива (Хол-Кол, Корея; Кришана, Румыния; Дальний Восток, СССР). Удаление от материнского очага на большие расстояния (более 1 км) характерно и для наиболее крупных датолитовых и данбури-датолитовых месторождений.

Четко устанавливается наличие магнезиальноскарновых месторождений во всех фациях глубинности от абиссальных до гипабиссальных и в фации наименьших глубин. Столь же четко устанавливается и зависимость минерального состава борных руд от глубины их формирования. В абиссальных месторождениях архейского возраста в условиях высоких давлений углекислоты наиболее крупные концентрации бора представлены суанитом (Сино-Корейский щит) или людвигитом (Алданский и Балтийский щиты) при резко подчиненном развитии или отсутствии суанита. В фации умеренных глубин промышленные месторождения бора представлены людвигитом и главным образом магнезиолюдвигитом (Забайкалье, СССР) при отсутствии котоита и суанита. В фациях наименьших глубин наиболее широко распространены месторождения людвигита и котоита, а также комплексные месторождения, характеризующиеся наличием суанитового, людвигитового и котоитового типов оруденения в пределах одного контактового ореола и локальным проявлением вонсенитовой, сахантовой, харкеритовой и других типов минерализации. В отличие от магнезиальноскарновых крупные известково-скарновые месторождения располагаются на значительном удалении (более 1 км) от интрузивов, но в ореолах контактового изменения вмещающих пород.

Имеющиеся данные неоспоримо показывают, что на магнезиальноскарновых месторождениях активные интрузивные породы представлены гранитоидами (гранитами, гранодиоритами, монцонитами, кварцевыми диоритами и сиенитами, а в докембрийских месторождениях — мигматитами и аляскитовыми гранитами). Гранитизация магнезиальных скарнов в отдельных рудопроявлениях (Крумово, Болгария, и др.) приводит к локальному образованию в приконтактной части крупных интрузивов пород повышенной основности до габбро-диоритов включительно. Известковоскарновые месторождения бора также локализуются в контактовых ореолах гранитоидов, а также близ даек диоритовых и диабазовых порфиритов и гранит-порфиров. Сколько либо значительных проявлений боратовой и боросиликатовой минерализации в ореолах щелочных основных и ультраосновных мас-

сивов неизвестно. Изучение борносности интрузивных пород позволило установить, что гранитоиды, с которыми генетически связано образование месторождений бора, содержат элемент в 3—5 раз больше (0,010—0,15%  $B_2O_3$ ) по сравнению со средним содержанием его в этом типе пород (0,003—0,005%  $B_2O_3$ ), характерном и для «неборосных» интрузий. В совокупности с другими факторами это помогает в оценке перспективности региона на нахождение месторождений эндогенного бора.

Принцип разделения скарновых месторождений бора на два типа указывает: на необходимость классификации состава вмещающих пород на карбонатные породы доломитового или магнезитового и кальцитового составов, что определяет возможность возникновения магнезиальных или известковых скарнов при метасоматических процессах в контактовых ореолах гранитоидов. Неблагоприятным для формирования крупных концентраций бора признаком является частое переслаивание карбонатных пород доломитового и кальцитового составов с песчано-сланцевыми породами алюмосиликатного состава (месторождение Пёла, Сан-Христоф и др. в Саксонии, ГДР) в противоположность литологически выдержанным мощным карбонатным отложениям Сино-Корейского и Алданского щитов и складчато-глыбовому обрамлению Колымского массива. Содержание бора в карбонатных породах весьма низко, вплоть до его отсутствия, и они не могут рассматриваться в качестве его источника для образования месторождений и поисковым признаком вне проявления скарновых ореолов.

Эти факторы благоприятствуют формированию магнезиальных или известковых скарнов, являющихся рудовмещающими по отношению к борному оруденению. Магнезиальные скарны образуются в магматическую, прогрессивную стадию, и возникающая инфильтрационная метасоматическая зональность является закономерным результатом процесса гранитизации доломитовых пород в условиях всех фаций глубинности. Известковые скарны являются постмагматическими и развиваются с замещением и карбонатных пород, и гранитоидов.

В постмагматический этап образование магнезиальных скарнов ограничено. Наиболее проявлены постмагматические скарновые образования в ореолах абиссальных интрузий или в зонах мигматизации, но с ними генетически связаны флогопитовые, а не боратовые месторождения. Реже, в условиях малых глубин, проявляется замещение шпинель-пироксеновых скарнов постмагматическими оливиновыми скарнами; в последних отмечается более поздняя вкрапленная людвигитовая минерализация. Отложение первичного боратового оруденения происходит в постмагматический этап, и этому сингенетично постмагматическое преобразование магнезиальных скарнов. Следствием этого процесса является возникновение гидроксил- и фторсодер-

жащих минералов (роговых обманок, флогопита, минералов группы гумита, скаполита и т. п.). Содержание фтора в роговых обманках составляет до 0,9%, а во флогопите достигает 1,95%.

В общем случае в составе постмагматически преобразованных магнезиальных скарнах присутствуют одновременно магнезиальные минералы и минералы магматической стадии, а при проявлении известковоскарнового постмагматического процесса и такие минералы, как монтичеллит, везувиан, ксантофиллит и гранат, характерные для месторождений малой глубинности. Во многих из этих минералов устанавливается высокое содержание бора, наиболее богаты которым глиноземсодержащие пироксены и амфиболы (до 0,020—0,030%  $B_2O_3$ ), гиперстены (0,088%  $B_2O_3$ ) из магнезиальных скарнов и везувиан (до 1,68%  $B_2O_3$ ) и гранаты (до 0,040%  $B_2O_3$ ) из наложенных известковых и собственно известковых скарнов. Повышенная боросодержательность скарновых минералов является индикатором на возможное обнаружение боратового и боросиликатового оруденения.

Приведенные предпосылки и признаки являются косвенными данными для установления лишь вероятности нахождения в исследуемом регионе проявлений и месторождений эндогенного бора и перспективности обнаружения их в безрудных скарнах.

Прямыми признаками борного оруденения в исследуемом районе следует считать находки боратов или боросиликатов в аллювиальных и делювиальных отложениях и в коренном залегании. На значительное по масштабам оруденение указывает нахождение боратов и боросиликатов в ассоциациях, характеризующих их образование в условиях наивысшего потенциала бора в постмагматических растворах. Как следует из ранее приведенных данных, таковыми ассоциациями для магнезиальноскарновых месторождений следует считать парагенезис суанита с пироксеном, суанита и людвигита с форстеритом и пироксеном в скарнах и проявление ассоциации суанита и котоита (в месторождениях малых глубин) в карбонатном обрамлении скарнов (в кальцифирах и доломитах), а также людвигита в форстеритовых скарнах. Развитие спорадической вкрапленности людвигита в кальцифирах и магнетитовых рудах является прямым признаком боросодержательности скарновых контактов региона, но еще не свидетельствует о масштабах и промышленной ценности установленных рудопоявлений. Для известковоскарновых месторождений бора подобной предельной ассоциацией является наличие данбурит-датолитового парагенезиса в скарнах и датолит-аксинитового парагенезиса в околоскарновых породах.

Боратовые месторождения локализуются в экзоскарновых метасоматических зонах, и, в оптимальном случае, оруденение (суанитовое и людвигитовое) развивается с замещением шпинель-пироксеновых и шпинель-форстеритовых скарнов, в той или иной мере преобразованных в паргасит-, флогопит- и гумитсодержа-

шие породы, и форстеритовых кальцифиров и доломитов. Котоит приурочен к доломитовому и кальцифировому обрамлению скарнов и характерен для скарновых контактов малых глубин.

Людвигитовое оруденение проявляется как сопутствующее и в магнезиальноскарновых магнетитовых месторождениях. Наличие боратов в таких рудах является природнолегирующей добавкой, увеличивающей ценность магнетитовых руд (Саяны, Алтай, Забайкалье). Несомненную ценность представляет наличие в людвигите изоморфной примеси олова, наибольших величин достигающей на магнезиальноскарновых месторождениях бора Северо-Востока СССР (до 1,3—1,6% в мономинеральной фракции людвигита и 0,3—0,5% Sn в рудах).

Наложенное оруденение в месторождениях эндогенных боратов представлено сульфидами меди, мышьяка, цинка и реже молибдена, свинца и висмута. В условиях гипабиссальной фации, в наложенных известковых скарнах, известны проявления шеелита (Забайкалье, СССР, Пёла, ГДР). В месторождениях котоита развито и золотое оруденение (Хол-Кол, Корея).

Проявление грейзенизации в магнезиальноскарновых месторождениях благоприятствует развитию флюоборита, образующего концентрации или широко распространенного на некоторых месторождениях (Карелия, СССР; Зелебин, Малайя). На месторождениях этого типа известны промышленно ценные концентрации вольфрама.

Известковоскарновые месторождения боросиликатового и боратового типа сопровождаются металлическим оруденением, и в пределах одного и того же рудного поля в ряде случаев известны крупные полиметаллические месторождения. Но отмечается, что большинство известковоскарновых концентраций бора локализуется на флангах скарновых полей, а полиметаллические руды развиты в центральной их части. Наложённый, более поздний характер проявления металлического оруденения не является поисковым признаком для обнаружения месторождений бора, но развитие боратовой минерализации не исключает возможности нахождения промышленно ценных концентраций полиметаллов в скарнах.

Для довольно многих месторождений первичных эндогенных боратов характерно проявление их ссайбелинитизации различной степени интенсивности с образованием апосуанитовых, апокотитовых и аполюдвигитовых руд и существенной серпентинизацией и хлоритизацией рудовмещающих скарновых пород. Серпентины из боратовых месторождений отличаются повышенной бороносностью и содержат до 0,30%  $V_2O_5$ , в то время как серпентины из магнезиальных скарнов, не несущих борного оруденения, содержат в среднем 0,04 и редко до 0,1%  $V_2O_5$ , что также является поисковым признаком. Исследования показали, что этот процесс не сопровождается выносом бора и, следовательно, не

уменьшает запасов бора и не снижает ценности боратовых руд. Установлено, что минеральный состав продуктов ссайбелиитизации определяется составом замещаемых боратов, и новообразования наследуют облик их кристаллов и агрегатов. Последующее гидротермальное замещение ссайбелиита серпентином, хлоритом и кальцитом имеет локальный характер, редко достигает большой интенсивности и вызывает вынос бора из рудных залежей.

Гистерогенное разложение, аналогичное ссайбелиитизации, проявлено и в отношении датолитового оруденения при замещении его сибирскитом. И в этом случае состав новообразований соответствует составу замещаемого минерала, и не происходит выноса бора за пределы рудной залежи. Вынос бора имеет локальный характер в участках окварцевания и карбонатизации первичных боросиликатов (данбурита и датолита) и сибирскита, но интенсивность этого явления на заключительных стадиях гидротермального процесса весьма невелика.

В условиях зоны гипергенеза бораты магнезиальноскарновых месторождений, боросиликаты и сибирскит неустойчивы и замещаются карбонатами. Очень редко на поверхности ссайбелиитизированных апосуанитовых людвигитовых руд и сахаитовых пород образуется гипергенный индерит. Первоначальный внешний облик сохраняют лишь людвигитовые и ссайбелиитизированные людвигитовые руды, превращающиеся в условиях зоны гипергенеза в гидроокислы железа или в сажисто-черные или серые агрегаты кальцита и магнетита. Гидроокислы железа, развивающиеся по людвигиту, характеризуются наличием сорбированного бора, содержание которого уменьшается в зависимости от степени дегидратации гидроокислов. В разностях гидрогетитового состава, содержащих реликты людвигита, присутствует до 5%  $B_2O_5$ , это количество снижается до 1—3% и до следов бора в гетитовых и гидрогематитовых псевдоморфозах по людвигиту. Гипергенез сульфидсодержащих руд приводит к полному выносу бора из гидроокислов железа и карбонатизированных ссайбелиитсодержащих руд.

Котоитовые мраморы в зоне гипергенеза превращаются в ячеистую бурую карбонатную породу, содержащую реликты котоита и ссайбелиита и гидроокислы железа; при малых содержаниях сульфидов в мраморах продукты гипергенеза характеризуются повышенной бороносностью.

В регионах с активным проявлением эрозионных процессов в шлихах алювиальных отложений людвигит и боросиликаты обнаруживаются на расстоянии до нескольких километров от рудных залежей. Приведенные данные проверены при проведении поисково-ревизионных работ в ряде регионов СССР и показали плодотворность их применения в этих целях.

- Александров С. М. Геохимические особенности вторичных изменений лодвигитовых руд.— *Геохимия*, № 2, 1959.
- Александров С. М. Некоторые геохимические особенности процесса ашаритизации магнезиально-железистых боратов.— *Геохимия*, № 6, 1961.
- Александров С. М. Гидротермальный синтез магнезиально-железистых боратов.— Тезисы докладов VII Всес. совещ. по эксперим. минералогии и технич. петрографии. Львов, 1964.
- Александров С. М. Экспериментальное исследование условий образования эндогенных боратов (новые данные). Информация о новых экспериментальных работах в области глубинных процессов.— *Геохимия*, № 8, 1965.
- Александров С. М. Некоторые геохимические особенности образования эндогенных боратов по данным экспериментального исследования.— Труды VII Всес. совещ. по эксперим. минералогии и технич. петрографии. Изд-во «Наука», 1966.
- Александров С. М. Некоторые вопросы минералогии и диагностики магнезиально-железистых боратов (серия лодвигита — вонсенита).— *Сб. ВИМСа МГ СССР*, № 13, 1968.
- Александров С. М., Ахманова М. В., Карякин А. В. Исследование с помощью ИК-спектров боратных минералов серии лодвигита — вонсенита.— *Геохимия*, № 9, 1965.
- Андреев Г. В. Магнезиальные скарны в контакте доломитов с нефелиновыми сиенитами.— *Докл. АН СССР*, 161, № 4, 1965.
- Ахманова М. В., Курильчикова Г. Е. Инфракрасные спектры поглощения гидроксофтороборных комплексов калия и натрия.— *Оптика и спектроскопия*, VIII, вып. 4, 1960.
- Ахманова М. В., Курильчикова Г. Е. Исследование состояния ионов в борфторсодержащих растворах соединений калия и натрия методом ИК-спектров.— *Ж. неорг. химии*, 7, № 3, 1962.
- Бакакин В. В., Кравченко В. Б., Белов Н. В. Кристаллические структуры данбурита,  $\text{CaB}_2\text{SiO}_8$  и херлбутита,  $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ .— *Докл. АН СССР*, 129, № 2, 1959.
- Барсанов Г. П., Шевелева В. А. Материалы по изучению люминесценции минералов.— Труды Минер. музея АН СССР, вып. 6, 1954.
- Барсуков В. Л. Об изоморфизме бора в силикатах.— *Геохимия*, № 7, 1958.
- Барсуков В. Л. Минералы-индикаторы борносности скарнов.— *Геохимия*, № 5, 1960.
- Барсуков В. Л. Геохимия гипогенного бора.— Труды Межд. геол. конгр., XXI сессия, докл. сов. геологов. Госгеолтехиздат, 1960.
- Барсуков В. Л. Некоторые вопросы геохимии бора.— *Геохимия*, № 7, 1961.
- Барсуков В. Л. О металлогенической специализации гентрузий.— В кн. «Химия земной коры», т. II. Изд-во «Наука», 1964.

- Барсуков В. Л., Дерюгина Н. Н. Экспериментальное исследование условий образования котоит-ашаритовых руд.— *Геохимия*, № 1, 1960.
- Барсуков В. Л., Дерюгина Н. Н. Некоторые экспериментальные данные по условиям образования датолита и данбурита.— *Геохимия*, № 3, 1961.
- Барсуков В. Л., Егоров А. П. Некоторые геохимические особенности условий образования месторождений гипогенных боратов.— *Геохимия*, № 8, 1957.
- Барсуков В. Л., Курильчикова Г. Е. Об условиях образования эндогенного ашарита.— *Геохимия*, № 4, 1957<sub>1</sub>.
- Барсуков В. Л., Курильчикова Г. Е. О бороносности серпентинитов.— *Геохимия*, № 5, 1957<sub>2</sub>.
- Башарина А. А. Эксгальции Камчатских вулканов в зависимости от состава магмы и стадий ее остывания.— В кн. «Проблемы вулканизма». Петропавловск-Камчатский, 1964.
- Белов Н. В., Белова Е. Н. Кристаллическая структура турмалина.— *Докл. АН СССР*, 69, № 2, 1949.
- Бровкин А. А., Александров С. М., Некрасов И. Я. Рентгенометрическое изучение минералов людвижит-вонсенитовой серии.— *Рентгенография минерального сырья*, № 3, 1963.
- Бровкин А. А., Некрасов И. Я., ОзOLEвская Г. В. Исследование везувианов из скарнов северо-восточных районов СССР.— *Рентгенография минерального сырья*, № 4, 1964.
- Булгакова М. Д. О присутствии обломочной киновари и людвигита в верхнепалеозойских породах Северного Хараулаха.— *Докл. АН СССР*, 162, № 4, 1965.
- Валяшко М. Г. Некоторые черты геохимии бора.— В сб. «Химия бора». Рига, Изд-во АН Латв. ССР, 1953.
- Валяшко М. Г., Годэ Г. К. О связи форм выделения боратов из растворов с величиной их рН.— *Ж. неорг. химии*, 5, вып. 6, 1960.
- Варлаков А. С., Жужгова М. Ф. Геохимия бора в гипербазитах Оренбургской области.— *Геохимия*, № 8, 1964.
- Василькова Н. Н. Новый кальциевый борат — сибирскит.— *Записки Всес. Минер. об-ва*, ч. 91, вып. 4, 1962.
- Василькова Н. Н., Кузьмин В. И. Об изменении датолитсодержащих пород в зоне гипергенеза.— *Геол. рудн. месторожд.*, № 6, 1961.
- Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— *Геохимия*, № 1, 1956.
- Виноградов А. П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры.— *Геохимия*, № 7, 1962.
- Волосатов А. А. Геологическое строение северо-восточных цепей хребта Черского.— *Труды ГГУ ГУСМП Сов. Мин. СССР*, вып. 31, 1947.
- Германов А. И. О возможном участии подземных вод в гидротермальном рудообразовании.— *Изв. АН СССР*, серия геол., № 6, 1953.
- Гетлинг Р. В., Савинова Е. Н. Некоторые данные о содержании бора в изверженных породах Турьинского рудного поля на Урале.— *Геохимия*, № 4, 1958.
- Гетлинг Р. В., Савинова Е. Н. О распределении бора в породах и скарновых минералах Вадимо-Александровского месторождения (Северный Урал).— *Геохимия*, № 1, 1959.
- Гинзбург И. И., Витовская И. В. Выветривание гранатовых, аксинитовых и тремолитовых пород в засушливых районах Казахстана.— В кн. «Кора выветривания», т. 2. Изд-во АН СССР, 1956.
- Гитар Ж., Лаффит П. Скарны пика Костабонн (Восточные Пиренеи).— В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Изд-во АН СССР, 1961.
- Гольдшмидт В. М. Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах.— В кн. «Сб. статей по геохимии редких элементов». М.— Л., ГОНТИ, 1938.

- Гольдшмидт В. М. Геохимические принципы распределения редких элементов.— В кн. «Редкие элементы в изверженных породах». ИЛ, 1952.
- Гольдшмидт В. М., Петерс К. К. Геохимия бора.— В кн. «Сб. статей по геохимии редких элементов». М.— Л., ГОНТИ, 1938.
- Горбов А. Ф. О процессах карбонатизации индерских боратов.— Докл. АН СССР, 109, № 1, 1956.
- Граменицкий Е. Н. Анализ парагенезисов флюоборита.— Геол. рудн. месторожд., № 1, 1966.
- Григорьев А. П., Некрасов И. Я. Гидротермальный синтез минералов людовигит-вонсенитового ряда.— Докл. АН СССР, 151, № 3, 1963.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии, т. 2, полутом 1. ИЛ, 1953.
- Егоров А. П. Роль магния в составе метасоматических образований с боратной минерализацией.— Геохимия, № 2, 1960.
- Едовин Ю. И., Утехин Г. М. О флюоборите из Средней Азии.— Докл. АН СССР, 142, № 3, 1962.
- Ершова К. С., Малинко С. В., Солнцева Л. С. О воде в метаборатах кальция.— В кн. «Минеральное сырье», № 7, изд-во «Недра», 1963.
- Ефимов И. А. О наличии борной минерализации на месторождении Железный кряж.— Докл. АН СССР, 105, № 6, 1955.
- Жариков В. А. Геология и метасоматические явления скарново-полиметаллических месторождений Западного Карамазара.— Труды ИГЕМ АН СССР, вып. 14, 1959.
- Жариков В. А. Условия образования скарновых руд.— Труды Межд. геол. конгр., XXI сессия, докл. сов. геологов (сб. «Генетические проблемы руд»). Госгеолтехиздат, 1960.
- Жариков В. А. Магматическое замещение карбонатных толщ.— Труды Межд. геол. конгр., XXI сессия, докл. сов. геологов (Пробл. 14. Гранито-гнейсы). Изд-во АН СССР, 1960.
- Иванова-Понайотова В. Мервинитът при с. Иглика, Елховско.— Списание Бълг. геол. дружество, 23, № 1, 1962.
- Ишниязов Д., Парпиев Н. А. К условиям образования аксессуарных минералов бора в хомогенной толще верхней юры Узбекистана.— Узбекск. геол. ж., № 5, 1963.
- Кадик А. А., Хитаров Н. И. Влияние давления на массообмен между магматическим расплавом и водой внешней среды.— Геохимия, № 5, 1965.
- Канищев А. Д. Глиноземистый людовигит из Центрального Забайкалья.— Вести научн. информ. Забайкальск. отд. географ. об-ва СССР, № 3, 1965.
- Кантор М. З. О датолите и датолитовой породе Турьинских скарновых месторождений на Урале.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 79, вып. 4, 1950.
- Капранов С. Д. Опыт разработки гидрохимического метода поисков месторождений боросиликатов.— Сб. VI научн. конф. мл. научн. сотр. и ст. инженеров ВСЕГИНГЕО, 1961.
- Кешан А. Д. Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Рига, Изд-во АН Латв ССР, 1955.
- Комаров П. В. О связи образования магнезиальных скарнов с гранитизацией.— Изв. АН СССР, серия геол., № 5, 1959.
- Коржинский Д. С. Факторы минеральных равновесий и минеральные фации глубинности.— Труды ИГН АН СССР, вып. 12, 1940.
- Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов.— В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1955.
- Коржинский Д. С. Поведение воды при магматических и постмагматических процессах.— Геол. рудн. месторожд., № 5, 1962.
- Коробов С. С., Малинко С. В., Седлецкий В. И. Новые данные о борной минерализации и ангидритовой толще Средней Азии.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 94, вып. 6, 1965.
- Крайнов С. Р. Гидрохимический метод поисков месторождений бора.— Труды ВСЕГИНГЕО, новая серия, № 6, 1964.

- Красинцева В. В. О накоплении бора в минеральных водах в результате выделения его из осадочных пород.— В кн. «Проблемы гидрогеологии». Гостехиздат, 1960.
- Кузьмин В. И. О специализации магматических комплексов в отношении бора на примере отдельных районов Красноярского края.— В кн. «Металлогенетическая специализация магматических комплексов». Изд-во «Недра», 1964.
- Курильчикова Г. Е. Изучение изменения состава тетрафтортрибората калия и гексафторотрибората натрия в водных растворах в зависимости от величины рН.— Ж. неорг. химии, 6, № 10, 1961.
- Курман И. М. Геологические исследования месторождений борсодержащих пород на горах Бык и Золотой Курган.— Труды НИИ по удобрениям, вып. 125, 1934.
- Курман И. М., Усачева З. М. Геологическое строение и генезис даптолитовых месторождений минераловодских лакколлитов.— Труды НИИ по удобрениям, вып. 142, 1937.
- Курнаков Н. С., Белянкин Д. С., Катомин-Бударин Ф. А. Исследование боратов железа.— Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 4, 1933.
- Куршкова Л. Д. Температурные условия боросиликатной минерализации.— Сообщ. Дальневост. фил. СО АН СССР, вып. 14, 1961.
- Куршкова Л. Д. О даптолите и его месте в последовательности образования боросиликатных скарнов.— Геол. рудн. месторожд., № 3, 1965.
- Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ, 1954.
- Лисицын А. Е. О некоторых геохимических особенностях бора в процессе образования известково-скарновых скарнов на Урале.— В кн. «Минеральное сырье», вып. 7. Изд-во «Недра», 1963.
- Лисицын А. Е. Геологические особенности известково-скарновых месторождений бора.— Геол. рудн. месторожд., № 3, 1965.
- Лисицын А. Е., Жаров А. П. Минерализация суанитового типа в Казахстане.— Бюлл. научно-техн. инф. ГК СССР, отд. научно-техн. инф. ВИЭМС, № 1 (51), 1964.
- Лисицын А. Е., Малинко С. В., Румянцев Г. С. О новых находках фроловита и пентагидроборита.— Докл. АН СССР, 164, № 1, 1965.
- Лисицын А. Е., Хитров В. Г. Распределение бора в минералах некоторых изверженных и метаморфических породах среднего Урала по результатам микроспектрального анализа.— Геохимия, № 3, 1962.
- Лугов С. Ф. Основные черты геологического строения и металлоносности Чукотки. Госгеолтехиздат, 1962.
- Малинко С. Д. Система  $H_2O-CO_2$  при высоких температурах и давлениях.— Геохимия, № 3, 1959.
- Малинко С. В. Новые минералы бора — уралборит и пентагидроборит.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 90, вып. 6, 1961<sub>1</sub>.
- Малинко С. В. Эндогенный ашарит в контактово-метасоматических месторождениях Урала.— Бюлл. научно-техн. инф. МГ и ОН СССР, № 2 (30), 1961<sub>2</sub>.
- Малинко С. В. Новый борат кальция — коржинскит.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 92, № 5, 1963<sub>1</sub>.
- Малинко С. В. Новый тип эндогенной борной минерализации и некоторые вопросы генезиса боратов в гидротермальном процессе.— Геол. рудн. месторожд., № 6, 1963<sub>2</sub>.
- Малинко С. В., Кузнецова Н. Н., Пенсионерова В. М., Рыбакова Л. И. Новые данные о кальциборите.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 92, № 6, 1963.
- Малинко С. В., Лисицын А. Е. Новый минерал бора — нифонтовит.— Докл. АН СССР, 139, № 1, 1961.
- Мамедов Х. С., Белов Н. В. О структурной аналогии (изоструктурности) между диортосиликатами и ортоборатами.— Геохимия, № 11, 1964

- М а р а к у ш е в А. А. Парагенезисы борсодержащих магнезиальных скарнов в Таежном месторождении в архее Алданской плиты.— Геохимия, № 1, 1958.
- М а р а к у ш е в А. А. Связанный с гранитизацией метасоматизм доломитовых мраморов и кристаллосланцев на Таежном месторождении в архее Алданской плиты.— Труды Дальневост. фил. СО АН СССР, серия геол., 3, 1958<sub>2</sub>.
- М а р а к у ш е в А. А. Гипогенные бораты в кембрийских доломитах Алданского щита.— Докл. АН СССР, 124, № 4, 1959.
- М а р а к у ш е в А. А. Парагенезисы людвигита.— Труды Межд. геол. конгр., XXI сессия, докл. сов. геологов (об. «Генетические проблемы руд»). Госгеолтехиздат, 1960.
- М а р а к у ш е в А. А. Парагенезисы скарновых боратовых месторождений, их зависимость от кислотности постмагматических растворов и поисковое значение.— Сообщ. Дальневост. фил. СО АН СССР, вып. 14, 1961.
- М а р а к у ш е в А. А. Инфильтрационная зональность магнетито-боратowego оруденения и условия ее образования.— Труды конф. «Проблемы постмагматического рудообразования», 1. Прага, 1963.
- М а р а к у ш е в А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. Изд-во «Наука», 1965.
- М а р а к у ш е в А. А., Лаговская Е. А. О влиянии химического потенциала бора в гидротермальных растворах на состав людвигита в парагенезисах с магнетитом.— Сообщ. Дальневост. фил. СО АН СССР, вып. 24, 1965.
- М а р а к у ш е в А. А., Хетчиков Л. Н., Ефимова М. И., Ким Мин Себ, Ким Чан Вон, Ким Хак Дзе. О находке варвикита и пайгента в докембрийских доломитовых мраморах Северной Кореи.— Докл. АН СССР, 134, № 1, 1960.
- М е л ь н и ц к и й В. В. О боропроявлении в Тагило-Кушвинском районе Урала.— Докл. АН СССР, 112, № 4, 1957.
- М е л ь н и ц к и й В. В., Курман И. М. О новом месторождении борсодержащих датолитовых пород.— Техн. инф. ГИГХС, № 2, 1947.
- М и к е л ь с о н Э. Э. К вопросу о поисках месторождений эндогенного бора гидрохимическим методом.— Инф. сборн. ВСЕГЕИ, № 56, 1962.
- М и н е р а л ы, т. 2, вып. 1. Изд-во АН СССР, 1963.
- Н е к р а с о в И. Я., Д и м а н Е. Н., Б р о в к и н А. А., К о м а р Л. В. О новом типе оловянного оруденения в магнезиальных скарнах северо-востока СССР.— Геол. рудн. месторожд., № 2, 1965.
- Н е ф е д о в Е. И. Магниоборит — новый минерал.— Труды ВСЕГЕИ, новая серия, вып. 45, 1961.
- Н и к о л а е в А. В. Физико-химическое изучение природных боратов. Изд-во АН СССР, 1947.
- О р г а н о в а Н. И. О моноклинности ссайбелиита.— Рентгенография минерального сырья, № 4, 1964.
- О с т р о в с к а я И. В., П е р ц е в Н. Н., Н и к и т и н а И. Б. Сахаит — новый борат-карбонат кальция и магния и его соотношение с харкеритом.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 95, вып. 1, 1966.
- П а в л о в В. А. О полиминеральных псевдоморфозах по людвигиту.— В кн. «Очерки осадочных месторождений полезных ископаемых». Изд-во АН СССР, 1958.
- П а в л о в П. В., Б е л о в Н. В. Определение структур датолита и гадолинита прямыми методами.— Кристаллография, 4, № 3, 1959.
- П а н а й о т о в В., И в а н о в а - П а н а й о т о в а В. Младата интрузия от Манастирските височине и свързаните с нея орудяване.— Годишник на управление за геоложки и минни проучвания, отд. А, т. VI, 1954.
- П е р ц е в Н. Н. Харкерит и котонт в скарнах Полярной Якутии.— Геол. и геофиз., № 7, 1961.

- Перцев Н. Н. Новые данные о продуктах гипергенных изменений эндогенных боратов.— Труды ВИМС, № 18, 1968.
- Перцев Н. Н., Александров С. М. Людвигит с высоким содержанием глинозема.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 93, № 1, 1964.
- Перцев Н. Н., Никитина И. Б. Флюоборит из Южной Якутии.— Материалы по геологии рудн. м-ний, петрогр., минералог. и геохимии. Изд-во АН СССР, 1959.
- Перцев Н. Н., Никитина И. Б. Новые данные о серендибите.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 88, № 2, 1959.
- Перцев Н. Н., Островская И. В., Никитина И. Б. Новый минерал — боркарбит.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 94, вып. 2, 1965.
- Петрова Е. С. Новый минерал — кальциборит.— Труды ГИГХС, вып. 2, 1955.
- Петрова Е. С. Новый водный борат — фроловит.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 86, № 5, 1957.
- Пухарева А. И. О геологии и особенностях локализации оруденения Южно-Якутских железорудных месторождений.— Геол. рудн. месторожд., № 1, 1959.
- Пын Чжи-чжун, У Чэн-юй, Чжан Пи-син. Кристаллическая структура ашарита.— *Scientia Sinica*, 12, № 11, 1963.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. ИЛ. 1962.
- Сахама Т. Г. Рассеянные элементы в породах Южной Финской Лапландии.— В кн. «Редкие элементы в изверженных породах». ИЛ, 1952.
- Седлецкий В. И. Условия замещения данбурита проборитом и улукситом.— Изв. АН Туркм. ССР, серия физ.-техн., хим. и геол. наук, № 2, 1965.
- Сердюченко Д. П. Алюмоферроашарит — новый минерал.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, № 12, 1956.
- Сердюченко Д. П. Еще об алюмоферроашарите.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 94, № 2, 1965.
- Се Сянь-дэ, Цянь Цзы-цянь, Лю Лай-бо. Новый минерал — карборит,  $MgCa_2[CO_3][B_2O_5] \cdot 10H_2O$ .— *Scientia Sinica*, 13, № 4, 1964.
- Смирнов С. С. О концентрациях бора в северо-восточной рудной провинции.— Докл. АН СССР, 45, № 1, 1944.
- Соколов Г. А., Комаров П. В. Изменения людвигита на магнетитовом месторождении Железный Кряж, Восточное Забайкалье.— Изв. АН СССР, серия геол., № 8, 1958.
- Ставров О. Д., Хитров В. Г. Бор в породах и пегматитах Восточных Саян.— Геохимия, № 5, 1960.
- Ставров О. Д., Знаменский Е. Б. Распределение редких щелочей и минерализаторов в гранитоидах Калбинского массива (Восточный Казахстан).— Геохимия, № 12, 1961.
- Треггер В. Е. Таблицы для оптического определения породообразующих минералов. Госгеолтехиздат, 1958.
- Утехин Г. М. Находка флюоборита в Восточном Забайкалье.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 89, № 6, 1960.
- Фаворская М. А., Волчанская И. К., Фрих-Хор Д. И., Баскина В. А., Дудыкина А. С. Магматизм юго-восточной Камчатки и его связь с процессами тектонической активизации. Изд-во «Наука», 1965.
- Ферсман А. Е. Пегматиты. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1931.
- Хардер Г. Геохимия бора. Изд-во «Недра», 1965.
- Хитаров Н. И. Информация о новых экспериментальных работах в области глубинных процессов.— Геохимия, № 3, 1965.
- Шабьнин Л. И. О находке сингалита ( $2MgO \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ ) в СССР.— Докл. АН СССР, 108, № 2, 1956.
- Шабьнин Л. И. О генезисе Южно-Якутских железорудных месторождений.— Изв. АН СССР, серия геол., № 1, 1958.
- Шабьнин Л. И. К вопросу о направлениях и методах поисков эндогенных борных концентраций скарнового типа.— Бюлл. научно-техн. инф. МГ и ОН СССР, № 4 (16), 1958.

- Шабынин Л. И. О закономерностях размещения и условиях образования концентраций бора в эндогенных боратах скарновых месторождений.— Изв. АН СССР, серия геол., № 3, 1959.
- Шабынин Л. И. Магнезиальные скарны и связанное с ними оруденение.— Труды Межд. геол. конгр., XXI сессия, докл. сов. геологов. (Сб. «Генетические проблемы руд»). Госгеолтехиздат, 1960.
- Шабынин Л. И. О некоторых особенностях образования рудоносных скарнов в доломитовых контактах.— Геол. рудн. месторожд., № 1, 1961.
- Шабынин Л. И. О контактово-метасоматических месторождениях бора в магнезиальных скарнах.— Геол. рудн. месторожд., № 3, 1961.
- Шабынин Л. И. О так называемом магниоборите.— Записки Всес. минер. об-ва, вторая серия, ч. 90, 1961.
- Шабынин Л. И., Лицарев М. А., Перцев Н. Н., Шмакин Б. М. Шпильель-пироксеновые породы как метасоматические образования.— В кн. «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд», т. 1. Изд-во АН СССР, 1961.
- Шабынин Л. И., Митюшина Т. М. Новые данные о ссайбелиите и так называемом алюмоферроаширите.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 93, № 1, 1964.
- Шабынин Л. И., Перцев Н. Н. Варвикит и серендибит из магнезиальных скарнов Южной Якутии.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 85, № 4, 1956.
- Шабынин Л. И., Перцев Н. Н. Некоторые новые данные о суаните и его парагенезисах.— Записки Всес. минер. об-ва, ч. 92, № 2, 1963.
- Шабынин Л. И., Перцев Н. Н., Малинко С. В. Условия нахождения и диагностические признаки борных минералов скарновых месторождений. Изд-во «Недра», 1964.
- Штрунц Г. Минералогические таблицы. Госгеолтехиздат, 1962.
- Щербина В. В. Роль окислительно-восстановительных процессов в образовании руд.— Труды по геол. Болгарии, серия геох., минер. и петрогр., № 5, 1965.
- Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. Изд-во АН СССР, 1951.
- Ahrens L. H. Use of ionization potentials. I. Ionic radii of the elements.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2, p. 155—169, 1952.
- Asano G. Occurrence and properties of some boric minerals of the Tahsichia and Tahuangkou region, Kuantien Prefecture, Antung Province, Manchuria.— *Bull. Geol. Serv. Manchouruo*, 108, p. 53—70, 1943.
- Bäckström H. Ett pinakiolit närstående mineral från Långban.— *Geol. Fören. Förh.*, 17, p. 257—279, 1895.
- Bauer L., Berman H. Moorite, a new mineral and fluoborite from Sterling Hill, New Jersey.— *Amer. Miner.*, 14, N 5, 1929.
- Bennet W. A. G., Thorsen G. W. Mode of deposition of ludwigite, kotoite and cubanite in dunitе of jumbo Mountain, Snohomish county, Washington.— *Bull. Geol. Soc.*, 71, N 12, pt. 2, 1960.
- Berger S. V. The crystal structure of  $B_2O_3$ .— *Acta Cryst.*, 5, N 3, 1952.
- Bertaut E. F. Structures des boroferrites.— *Acta Cryst.*, 3, N 6, 1950.
- Bertolani M. Boron in silicates.— *Atti. Soc. Toscana, Sci. nat., Pisa, Mem. Ser. A*, 56, 59, 1949.
- Bloch S., Burley G., Perloff A., Mason R. D. Refinement of the crystal structure of triclinic magnesium piroborate.— *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 62, N 6, 1959.
- Bragg L., Claringbull G. F. Crystal structure of minerals. London, G. Bell & Sons, 1965.
- Brisi C., Eitel W. Identity of nocerite and fluoborite.— *Amer. Miner.*, 42, N 3—4, 1957.
- Burnham C. W. Contact metamorphism of magnesium limestones of Crestmore, California.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 70, p. 879—920, 1959.

- Burrigato F. Ritrovamento di breislakite in bombe vulcaniche da una cava di pozzolana nera del Vulcano Laziale.— *Period. miner.*, **32**, N 2—3.
- Cameron E. N., Green L. H. Polarisation figures and rotation properties in reflected light and their application to the identification of ore minerals.— *Econ. Geol.*, **45**, N 8, 1950.
- Carpenter R. H., Cameron E. N. Additional measurements of rotation properties of ore mineral.— *Econ. Geol.*, **58**, N 8, 1963.
- Chesterman C. W. Ludwigite from Fresno county, California.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **70**, N 12, pt. II, 1959.
- Chesterman C. W., Bowen O. E. Fluorborite from San Bernardino county, California.— *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **69**, N 12, pt. II, 1958.
- Chevalier R., Mathieu S., Girard J. Monographie du boroferrite ferreux.— *Bull. Soc. Chim. France*, N 5—6, 1948.
- Claringbulle G., Hey M. Sinhalite ( $Mg_2AlBO_4$ ), a new mineral.— *Miner. Mag.*, **29**, N 217, 1952.
- Clark J. R. Crystallographic data for the iron borate mineral hulsite.— *Amer. Miner.*, **50**, N 1—2, 1965.
- Codarcea A. L., Kissling A., Kissling M. Aspura ludwigitului de la Ocna de Fier.— *Bull. Sci. Acad. R. P. R., Sec. Geol., Geogr.*, **2**, N 3—4, 1957.
- Drescher-Kaden F. K. Über Assimilations vorgänge, Migmatitbildung und ihre Bedeutung bei der Entstehung der Magmen nebst einigen grundsätzlichen Erwägungen.— *Chemie d. Erde*, **10**, 1936.
- Eakle A. S. Vonsenite, a preliminary note on a new mineral.— *Amer. Miner.*, **5**, N 8, 1920.
- Edwards M. G. Ludwigite from Peru.— *Amer. J. Sci.*, V ser., **7**, p. 467—469, 1924.
- Edwards J. O., Morrison G. C., Ross V. F., Schultz J. W. The structure of the aqueous borate ion.— *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, p. 266—268, 1955.
- Ellsworth H. V., Poitevin E. Camsellite, a new borate mineral from British Columbia, Canada.— *Trans. Roy. Soc. Canada*, **15**, N 1, 1921.
- Eskola P., Juurinen A. Fluorborite from Pitkäranta.— *Bull. Commis. Geol. Finland*, N 157, 1953.
- Eugster H. P., Wise W. S. Synthesis and stability of datolite and danburite.— *Schweiz. Miner. und Petrogr. Mitt.*, **43**, h. 1, 1963.
- Fang J. H., Newham R. E. The crystal structure of sinhalite.— *Miner. Mag.*, **35**, N 269, 1965.
- Federico M. Sulla breislakite.— *Period. miner.*, **26**, N 1, 1957.
- Federico M. Chemical changes of breislakite.— *Period. miner.*, **27**, p. 293—303, 1958.
- Fron del C., Collette R. L. Synthesis of tourmaline by reaction of mineral grains with  $NaCl-H_3BO_3$  solution and its implication in rock metamorphism.— *Amer. Miner.*, **42**, N 11—12, 1957.
- Fron del C., Ito J. Sussexite from Sterling Hill, New Jersey.— *Amer. Miner.*, **50**, N 3—4, 1965.
- Galilaer L., Hösel G., Utechin G. M. Über Borminerale und Schaalit un Skarn von Pöhla (Erzgebirge).— *Z. angew. Geol.*, **10**, N 12, 1964.
- Geijer P. Norbergite and fluorborite, two new mineral from the Norberg.— *Geol. Fören. Förh.*, **48**, p. 84, 1926.
- Geijer P. The paragenesis of ludwigite in Swedish iron ores.— *Geol. Fören., Stockholm*, **61**, N 2, 1939.
- Gillson S. L., Shannon E. V. Szaibeliite from Lincoln country, Nevada.— *Amer. Miner.*, **10**, N 6, 1925.
- Green J. Geochemical table of the elements for 1959.— *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **70**, 1127—1184, 1959.
- Gruner J. M. Magnesiosussexite, a new mineral from a Michigan iron mine, isomorphous with sussexite and camselite.— *Amer. Miner.*, **17**, N 11, 1932.
- Harada J. Beiträge zur kenntnis der chemischen Eigenschaften des Ludwigites

- von Hol-Kol bei Suan, Korea.—J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ., ser. IV, 4, N 1—2, 1938.
- Hasegawa S., Sugaki A. Ludwigite from Hayama nickel mine, Fukushima Prefecture.—J. Japan Assoc. Miner., Petrogr., Econ. Geol., 36, p. 103—109, 1952.
- Johnston R., Tilley C. E. On fluoborite from Selibin Malaya.—Geol. Mag., 77, p. 141, 1940.
- Jouravsky G., Permingeat F. La gaudelfroyite, une nouvelle espèce minérale,  $\text{Ca}_4\text{Mn}_{3-x}[\text{BO}_3]_3[\text{CO}_3](\text{O}, \text{OH})_3$ .—Bull. Soc. franç. miner. et cryst., 87, N 2, 1964.
- Ito J., Takeuchi Y. The crystal structure of axinite.—Acta Cryst., 5, N 2, 1952.
- Knopf A. Geology of the Seward Peninsula tin deposits, Alaska.—Bull. U. S. Geol. Serv., N 358, 1908.
- Knopf A. Ludwigite from Colorado Galch, near Helena, Montana.—Amer. Miner., 27, N 12, 1942.
- Koch S. Ludwigite from the Ocna de Fer.—Acta Miner., Petrogr., 13, p. 9—16, 1960.
- Krauskopf K. B. The heavy metal content of magmatic vapor at 600° C.—Econ. Geol., 52, N 7, 1957.
- Landergren. Sture, Contribution to the Geochemistry of boron.—Ark. Kem. Min. Geol., 19A, N 25, 1945.
- Larsen E. S., Schaller W. T. Serendibite from Warren country, and its paragenesis.—Amer. Miner., 17, N 10, 1932.
- Leonard B. F., Hildebrand F. A., Vlisidis A. C. Members of the ludwigite—vonsenite series and their distinction from ilvaite.—Petrol. Studies: a volume to honor A. F. Buddington, p. 523—568, 1962.
- Leonard B. F., Vlisidis A. C. Vonsenite at the Jayville magnetite deposit, St. Lawrence county, New York.—Amer. Miner., 46, p. 786—811, 1961.
- Lorian S. H., Wells R. R., Miro M. M., a. o. Lode-tin mining host River, Seward Peninsula, Alaska.—W. S. Bur. Mines Inf., Cirk 7871, 1958.
- Lundegårdh P. H. Rock composition and development in Central Raslugen Sweden.—Ark. Kem. Min. Geol., 23A, N 9, 1946.
- Mason B. Principles of geochemistry. 2 ed., New York, John Wiley, 1958.
- Michitoshi M., Nobuya T., Kunichiko M. Datolite from the Obira mine, Oita prefecture.—Japan. Miner. J., N 3, 1961.
- Miller F. A., Wilkins C. H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions.—Analyt. Chem., 24, N 8, 1952.
- Moenke H. Nachweis von  $\text{BO}_3$ - und  $\text{BO}_4$ -gruppen in gen höuf-igsten natürlich gebildeten Silicaten.—Silicatechnic, 13, N 8, 1962.
- Mroze M. E., Fleischer M. The probable identity of magnesioborite with suanite.—Amer. Miner., 48, N 7—8, 1963.
- Murdoch J. Wightmanite, a new borate mineral from Crestmore, California.—Amer. Miner., 47, N 5—6, 1962.
- Niggli P., Fesv K. Bormineralen — Z. Krist., 60, p. 175—177, 1924.
- Nockolds S. R., Mitchell R. Z. The geochemistry of some Caledonian plutonic rocks.—Trans. Rag. Edinburg, LXI, No II, 1944—1948.
- Okada S. Chemical composition of Japanese Granitic Rocks in Regard to Petrographie Provinces.—Sci. Rep. Tokyo Kyoiko Daigaku Set. c. Part III, 4, 1955.
- Pauling L. Sizes of ions and structure of ionic crystals.—J. Amer. Chem. Soc., 49, 765, 1927.
- Payne C. J. A crystal of Sinhalite from Modok, Burma.—Miner. Mag., 31, N 242, 1958.
- Prior H. T., Coomaraswamy. Serendibite, a new borosilicate from Ceylon.—Miner. Mag., 13, p. 224—227, 1903.
- Ramberg H. Relative stability of some sample silicates as related to the polarization of oxygen ions.—Amer. Miner., 39, N 3—4, 1954.

- Randmets R. Orthopinakiolite, a new modification of  $Mg_3Mn^{2+}Mn_2^{3+}B_2O_{10}$  from Langban, Sweden.—*Arkiv för miner. och geol.*, 2, N 6, 1961.
- Rankama K., Sahama Th. G. *Geochemistry*. Chicago Univ. of Chicago Press, 1950.
- Richmond G. M. Serendibite and associated minerals from the New Sity quarry, Riverside, California.—*Amer. Miner.*, 24, p. 725—726, 1939.
- Sadanaga R. The crystal structure of kotoite,  $Mg_3B_2O_6$ .—*X-rays*, Osaka, 5, p. 2—7, 1948.
- Sahama Th. G. Spurenelemente der Gesteine im südlichen finisch. Lapland.—*Bull. Comm. Geol., Finlande*, N 135, 1945.
- Schäfer H., Sieverts A. Steigerung der Acidität der Borsäure durch Zusatz von Neutralsalze.—*Z. anorg. Chem.*, 246, p. 149—157, 1941.
- Schaller W. T. Chemical composition of hulsite and paigeite.—*U. S. Geol. Serv., bull.*, 490, p. 8—24, 1911<sub>1</sub>.
- Schaller W. T. Ludwigite from Montana.—*U. S. Geol. Serv., bull.*, 490, p. 28—32, 1911<sub>2</sub>.
- Schaller W. T. Identity of ascharite, camsellite and  $\beta$ -ascharite with szaibelyite, and some relations of the Mg-borate minerals.—*Amer. Miner.*, 27, p. 467, 1942.
- Schaller W. T. Second occurrence of the mineral sinhalite.—*Amer. Miner.*, 40, N 5—6, 1955.
- Schaller W. T., Butler B. S. Magnesioludwigite, a new mineral.—*Washington Acad. Sci. J.*, 7, p. 29—31, 1917.
- Schaller W. T., Knopf A. Two new boron minerals of contact-metamorphic origin.—*Amer. J. Sci.*, IV ser. 25, p. 323—331, 1908.
- Schaller W. T., Mrose M. E. The naming of the hydrous magnesium borate minerals from Boron, California, a preliminary note.—*Amer. Miner.*, 45, p. 732—734, 1960.
- Schaller W. T., Vlisidis A. C. Composition of aluminian ludwigite from Crestmor, California.—*Amer. Miner.*, 46, N 3—4, 1961.
- Schaller W. T., Vlisidis A. C. Ludwigites from the Read magnetic deposit Stevens County, Washington.—*Econ. Geol.*, 57, N 6, 1962.
- Segnit E. R., Lancuchi C. J. Fluoborite from Crestmore, California.—*Amer. Miner.*, 48, N 5—6, 1963.
- Serivenor J. *The geology of Malayau ore deposits*. London, 1931.
- Shannon E. V. Ludwigites from Idaho and Korea.—*Proc. U. S. Nation Mus.*, 49, 1921.
- Silva da J. C., Clark J. R., Christ C. L. Crystal structure of ludwigite,  $Mg_3Fe^{3+}BO_3O_2$ .—*Bull. Geol. Soc. Amer.*, 66, N 12, pt. 2, 1955.
- Steidtmann E. Q., Cathcart S. H. *Geology of the Jork tin deposits*, Alaska.—*U. S. Geol. Surv. bull.*, 733, 1922.
- Takeuchi Y. The structure of fluoborite.—*Acta Cryst.*, 3, pt. 3, 1950.
- Takeuchi Y. The crystal structure of magnesium pyroborate.—*Acta Cryst.*, 5, p. 574—581, 1952.
- Takeuchi Y. The crystal structure of vonsenite.—*Miner. J.*, 2, N 1, 1956.
- Takeuchi Y. The interpretation of X-ray powder diffraction patterns of the szaibelyite—susselite series.—*Miner. J.*, 2, N 2, 1957.
- Takeuchi Y. Infrared absorption and structures of borate poliatomic ions.—*Miner. J.*, 2, p. 245—268, 1958.
- Takeuchi Y., Watanabe T., Ito T. The crystal structures of warwickite, ludwigite and pinakiolite.—*Acta Cryst.*, 3, pt. 2, 1950.
- Tennison C. Eine systematik der Borate auf kristallchemischer Grundlage.—*Fortschr. Miner.*, 41, N 1, 1963.
- Thompson R. M., Gower I. A. A magnesium borate from Iserre, France and Swift river, Iukon Territory, with X-ray powder data for some anhydrous borates.—*Amer. Miner.*, 39, N 5—6, 1954.
- Tilley C. E. The zoned contact-skarns of the Broadford area, Skye: a study of boron-fluorine metasomatism in dolomites.—*Miner. Mag.*, 29, N 214, 1951.

- Tonani F. La distribuzione del boro nelle intrusioni.— *Atti. Soc. Toscana, Sci. nat.*, Ser. A, **64**, 1957.
- Tsuse A. Paragenesis of minerals of ludwigite series.— *J. Japan. Assoc. Miner., Petrogr., Econ. Geol.*, **43**, p. 309—317, 1959.
- Tsuse A. Contact metasomatic iron and copper ore deposits Kamaishi Mining District Northeastern Japan.— *J. Fac. Sci. Univ. of Tokio*, ser. 2, **13**, 1961.
- Turekian K. K., Wedepohl K. H. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust.— *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **72**, 175—192, 1961.
- Wasserstein B. Some African granites and their botom content.— *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **1**, 329, 1951.
- Watanabe T. Kotoite ein neus gestein bildendes Magnesioborate.— *Miner. Petr. Mitt.*, **50**, N 6, 1939.
- Watanabe T. Geology and Mineralogy of the Suan district, Tyosen (Korea).— *J. Fac. Sci. Hokkaido Imp., Univ.*, ser. IV, *Geol. Miner.*, **6**, N 3—4, 1943.
- Watanabe T. Suanite, a new magnesium borate mineral from Hol-Kol, Suan, North Korea.— *Miner. J.*, **1**, N 1, 1953.
- Watanabe T. On the occurrence of warwikite  $(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$  at Hol-Kol, Korea, a study of boron metasomatism.— *J. Fac. Sci. Univ. Tokyo*, sec. II, **9**, pt. II, 1954.
- Watanabe T., Ito J. Paigeite (ferroludwigite) from Kamaishi mine Jwate prefecture, Japan.— *Miner. J.*, **1**, p. 84—88, 1954.
- Watanabe T., Kato A., Matsumoto T., Ito J. Jimboite,  $Mn_3(BO_3)_2$ , a new mineral from Kaso mine, Tochigi prefecture, Japan.— *Proc. Japan. Acad.*, **39**, N 3, 1963<sub>1</sub>.
- Watanabe T., Kato A., Katsura T. Kotoite,  $Mg_3(BO_3)_2$  from the Neichi mine, Iwate prefecture, Japan.— *Proc. Japan Acad.*, **39**, N 3, 1963<sub>2</sub>.
- Wolf D. Vergleichende geochemische und poragenutische Untersuchung der Lagerstätten Breitenbrunn und Berggießhübel. Unverröff, Dipl., Arb., Bergakademie Freiberg, 1961.
- Zachariasen W. H. The precise structure of orthoboric acid.— *Acta Cryst.*, **7**, N 4, 1954.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

---

Предисловие . . . . .	3
Глава I. Геохимические особенности бора, определяемые его положением в периодической системе и его кристаллохимией (В. В. Щербина)	5
Глава II. Кристаллохимия и минералогия эндогенных боратов (В. В. Щербина, С. М. Александров)	14
Глава III. Распространенность бора в изверженных и осадочных породах земной коры (В. Л. Барсуков)	72
Глава IV. Источник и формы миграции бора в гидротермальных растворах (В. Л. Барсуков)	84
Глава V. Условия образования эндогенных боратов и боросиликатов (С. М. Александров)	91
Глава VI. Изменения эндогенных боратов и боросиликатов в ходе пострудного гидротермального процесса (С. М. Александров)	138
Глава VII. Изменения эндогенных боратов и боросиликатов в условиях зоны гипергенеза (С. М. Александров)	157
Глава VIII. Геохимические поисковые признаки эндогенных месторождений бора (В. Л. Барсуков, С. М. Александров)	167
Литература . . . . .	173

---

Станислав Михайлович Александров, Валерий Леонидович Барсуков,  
Владимир Витальевич Щербина

### Геохимия эндогенного бора

Утверждено к печати Ордена Ленина Институтом геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского

Редактор Г. Б. Попова. Технический редактор Т. А. Прусакова

Сдано в набор 20/XII 1967 г. Подписано к печати 12/V 1968 г. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага № 2  
Усл. печ. л. 11,5. Уч.-изд. л. 11,6. Тираж 3 000 экз. Т-07727. Тип. зак. 7085. Цена 70 коп.

Издательство «Наука». Москва, К-62, Подсосенский пер., 21  
2-я типография издательства «Наука». Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

70 коп.

997



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»