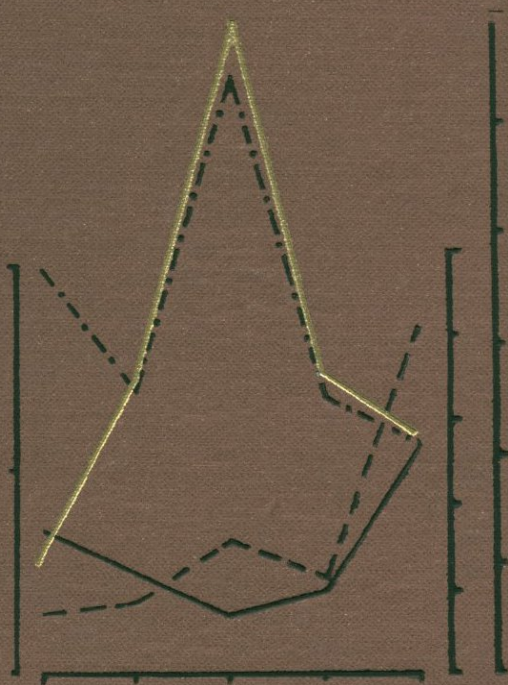


ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ И ЕГО ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ



INSTITUTE OF GEOLOGY OF ORE DEPOSITS, PETROGRAPHY,
MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY

*

ALL-UNION INSTITUTE OF MINERAL RESOURCES

*

INSTITUTE OF MINERALOGY, GEOCHEMISTRY AND CRYSTAL
CHEMISTRY OF RARE ELEMENTS

TYPOMORPHISM OF MINERALS
AND ITS
PRACTICAL SIGNIFICANCE

MOSCOW, PUBLISHING HOUSE «NEDRA» · 1972

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ПЕТРОГРАФИИ,
МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ АКАДЕМИИ НАУК СССР

*

ВСЕСОЮЗНЫЙ ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
МИНИСТЕРСТВА ГЕОЛОГИИ СССР

*

ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ РЕДКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ МИНИСТЕРСТВА ГЕОЛОГИИ СССР

ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ
И ЕГО
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

572

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА» - Москва, 1972



Типоморфизм минералов и его практическое значение. М., «Недра», 1972, 260 с. (Ин-т геологии рудных М-ний, петрограф., минер. и геохимии АН СССР. Весоюз. ин-т минер. сырья Министерства геологии СССР. Ин-т минер., геохимии и кристаллохимии редких элементов Министерства геологии СССР).

В книге суммированы новые материалы, характеризующие особенности минералов и их сообществ, типичных для определенных условий. Рассматриваются общие вопросы типоморфизма структурного состояния, состава и свойств минералов, политипия и определяющие ее факторы, признаки минералов, которые могут использоваться как геотермометрические показатели. Излагаются современные представления о физической природе закономерных различий свойств минералов и дается анализ энергетических факторов, влияющих на такие различия. Приводятся результаты исследований типоморфизма кварца, касситерита, вольфрамита, сфалерита, халькопирита, титаномагнетита, карбонатов, флюорита, слюд, минералов бора и редких земель, а также минеральных парагенезисов ряда рудных формаций. Характеризуются возможности использования типоморфных признаков для целей поисков и оценки минеральных месторождений.

Работа рассчитана на геологов, занимающихся вопросами прогноза и поисков месторождений полезных ископаемых, а также научных работников, изучающих закономерности строения месторождений.

Таблиц 45, иллюстраций 101, список литературы — 280 названий.

Редакционная коллегия:

академик *Ф. В. Чухров* (главный редактор)
доктор геол.-минер. наук *А. И. Гинзбург*
доктор геол.-минер. наук *Н. В. Петровская*
доктор геол.-минер. наук *Т. Н. Шадлун*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Типоморфизм минералов, значение которого неоднократно подчеркивал А. Е. Ферсман, в последние годы привлекает все большее внимание исследователей. Совершенствуются теоретические основы учения о типоморфизме и накапливаются материалы, характеризующие типоморфные минералы и типоморфные особенности минералов, образующихся в различных условиях. Успехи в этой области важны для развития теории образования руд и горных пород, а также для определения типов и формаций месторождений металлических и неметаллических полезных ископаемых. Вместе с тем все более очевидной становится необходимость широкого использования типоморфизма минералов для поисков и оценки месторождений минерального сырья. Этим вопросам была посвящена Межведомственная конференция по типоморфизму минералов, проведенная в 1970 г. в Москве. В ее решениях подчеркивалась актуальность разработки рассматриваемой проблемы с использованием комплекса современных методов исследований минерального вещества и эффективность применения минеральных индикаторов промышленного оруденения.

В настоящей работе освещаются новые данные по сравнительному изучению минералов различного генезиса и по экспериментальному исследованию зависимостей состава и свойств минералов от различных факторов минералообразования, а также рассматриваются возможности практического использования типоморфных особенностей минералов при проведении поисково-разведочных работ.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТИПОМОРФИЗМА МИНЕРАЛОВ

Определившееся в последние годы содержание понятия «типоморфизм» соответствует его значению в работах А. Е. Ферсмана. Типоморфными считаются минералы, образующиеся в довольно определенных условиях и позволяющие судить об этих условиях. К типоморфным особенностям относят различные черты минералов, которые позволяют конкретизировать условия их образования в определенных ассоциациях. Таковы особенности морфологии, состава, свойств и структуры минералов. Очевидно буквальное значение слова «типоморфизм» не соответствует тому смыслу, который в него вкладывается в настоящее время; смысл некоторых других научных терминов, примером которых может служить «изоморфизм», также не совпадает с их буквальным значением. Несомненно, что это не ограничивает развития соответствующих разделов науки. Поэтому нельзя положительно отнестись к предложению о замене термина «типоморфизм» равнозначным по содержанию новым термином «типогенез». Точно так же нет необходимости в замене термина «типоморфизм» термином «типохимизм», если речь идет о типоморфном значении особенностей химического состава минералов. Едва ли целесообразно называть «атипоморфными» те минералы, которые образуются при весьма различных условиях.

Понятие о типоморфизме минералов включает понятия о геологических термометрах и геологических барометрах.

Ряд общих вопросов о связи особенностей выделений минералов с условиями их образования освещен в сборнике «Типоморфизм минералов», который вышел в свет в 1969 г. Ниже рассмотрены некоторые новые результаты исследований, имеющие значение для развития представлений в этой важной области минералогии.

Морфологические особенности минералов

Работами отдельных авторов намечаются новые пути изучения типоморфного значения кристалломорфологии минералов. Предпринимаются попытки установления связей между обликом кристаллов и значениями Eh и pH растворов, а также степенью пересыщения растворов соответствующим соединением. Так, С. А. Вилльямс (S. A. Williams, 1969 г.) на основании изучения большого числа кристаллов гемиморфита одинакового состава сделал выводы о зависимости форм на аналогичном и антилогичном полюсах от Eh и pH растворов, а также от положения этих полюсов по отношению к подложке. И. Костов (Kostov, 1968) отметил зависимость формы кристаллов ряда минералов (турмалин, фенакит, франклинит, кварц и др.) не только от температуры, но и от степени пересыщения растворов. Г. К. Киров и др. (Kirov e. a.,

1969) экспериментально изучили зависимость габитусных форм кальцита от степени пересыщения раствора.

И. Костов (Kostov, 1968) приводит данные о зональном распределении морфологически различных цеолитов вокруг источника тепла регионального или локального значения: зоны цеолитов, связанных с плаyto-базальтами и орогенными базальтами, располагаются в следующем порядке: около магматического тела — высокотемпературная зона волокнистых цеолитов (натролит, мезолит, темсонит, сколецит) и анальцима; далее — среднетемпературная, существенно ломонтитовая зона; за ней следует внешняя низкотемпературная зона листоватых цеолитов (стильбит, гейландит, морденит). Х. Кёлер (H. Köhler, 1970 г.) сделал попытку связать особенности морфологии кристаллов циркона со степенью дифференциации гранитной магмы.

Более детальных исследований заслуживают структуры распада твердых растворов. Изучение титаномагнетитов показало, что некоторые из них после распада твердого раствора на магнетит и ульвёшпинель (с образованием соответствующих структур) подвергались разогреванию в связи с внедрением новых порций магмы. При этом часть вещества титаномагнетита гомогенизировалась, а при последующем охлаждении вновь происходил распад твердого раствора на магнетит и ульвёшпинель; структуры первого и второго распада имеют существенные различия (Богатиков и др., 1971).

Состав минералов

Вариации состава минералов во многом отражают различное проявление в них изоморфных замещений. В дополнение к более ранним работам появились новые публикации, подчеркивающие большое влияние давления на изоморфные замещения, их пределы и направленность.

Обоснованы представления о региональных типоморфных особенностях минералов. Примером может служить изучение состава хромитов с помощью электронного микроскопа. Установлено, что хромиты Югославии, Турции, Афганистана и Пакистана, заключенные в серпентинитах, обычно не содержат трехвалентного железа. В отличие от них встречающиеся в гарцбургитах и бронзититах хромиты бушвельдского комплекса и Большой дайки в Южной Родезии содержат заметное количество трехвалентного железа. Более богаты трехвалентным железом хромиты в анортозитах бушвельдского комплекса. Очень высокое содержание трехвалентного железа характерно для хромитов Финляндии, но максимальное оно в хромитах Западной Норвегии.

Получены новые данные о типоморфном значении элементов-примесей в ряде минералов. Р. И. Тиллингом и др. (R. I. Tilling et al., 1969 г.) установлено, что содержание скандия в биотите подвержено значительным колебаниям в пределах одного и того же плутона, хотя кристаллизация магмы в его разных частях происходила при весьма близких физико-химических условиях. Это указывает на несовершенство так называемого геотермометра Офтедаля. Сформулированы положения об использовании в качестве геотермометров и геобарометров состава других сосуществующих минералов. Особенно большое внимание уделено паре гранат—биотит. Однако О. Даль (O. Dahl, 1969 г.) установил, что распределение магния и железа в паре гранат—биотит зависит не только от температуры, но и от количества титана и алюминия в октаэдрической координации в биотите. Дж. Б. Лайонз и С. А. Морс (J. B. Lyons, S. A. Morse, 1970 г.) нашли, что использование пары гранат—биотит в качестве геотермометра осложняется также переменной величиной отношения $FeO : Fe_2O_3$ в биотите и аналитическими ошибками. Т. Барт на основании данных других исследователей

внес уточнения в ранее предложенный им двухполюсшпатовый геотермометр.

Обращено внимание на возможное значение для определения температур и давлений при образовании минералов особенностей статистически упорядоченных твердых растворов, для которых характерны сверхструктуры с подрешетками; к таким минералам относятся некоторые амфиболы и пироксены. Предложено математическое выражение зависимости распределения компонентов между подрешетками минерала от температуры и давления (Перчук, 1967).

Сделаны новые обобщения о генетическом значении микровключений в минералах. Накоплено много новых данных о типоморфном значении состава минералов, но до сих пор все еще мало внимания уделяется генетической расшифровке причин изменения состава минералов в процессе роста их отдельных индивидов; значительный интерес в этом отношении представляют зонарные монокристаллы.

Изотопные отношения элементов

Наиболее детально изучался изотопный состав серы, кислорода, углерода, стронция, свинца. Истолкование изотопных отношений серы основывается на общепринятом представлении об аналогии изотопного состава первичной серы Земли и серы метеоритного троилита. Главным процессом разделения изотопов серы S^{32} и S^{34} в природе является бактериальная сульфатредукция, при которой возникает сероводород, обогащенный изотопом S^{32} , и сульфат, обогащенный изотопом S^{34} . Данные различных исследователей позволяют сделать следующие обобщения.

1. Сера, изотопный состав которой не отличается от изотопного состава серы метеоритного троилита, может иметь источником верхнюю мантию. Сера, которая по изотопному составу заметно отличается от серы метеоритного троилита, прошла цикл сульфатредукции, вероятно, при участии бактерий.

2. Изотопный состав серы гидротермальных месторождений, испытывшей изотопное фракционирование, может характеризоваться значительным или малым различием величин изотопных отношений; их большой разброс наиболее характерен для некоторых стратиформных месторождений и говорит об участии в рудообразовании серы, находившейся в породах, вмещающих руды.

Рассмотрим некоторые примеры использования типоморфного значения изотопного состава серы на основе указанных положений.

Для медно-никелевых руд Норильского района характерно аномально высокое содержание изотопа S^{34} , которое объясняется ассимиляцией серы гипс-ангидритовых толщ (Годлевский, Гриненко, 1963); доказано аналогичное происхождение обогащенной изотопом S^{34} сульфатной серы некоторых рудных месторождений Карамазара (Виноградов и др., 1969).

Несомненно биогенно-осадочное происхождение сульфидной серы ряда месторождений спорного генезиса, в которых сера характеризуется большими различиями значений изотопных отношений; таковы Джекказган, Удокан, месторождения медистых сланцев в ГДР и Голландии, свинцово-цинковые месторождения Верхней Силезии.

Сульфатная сера отдельных гидротермальных минералов содержит резко пониженное количество изотопа S^{34} , чем она отличается от серы морских эвапоритов. К их числу относятся таумаситы из ряда месторождений Казахстана, которые были отложены из вадозных вод, содержащих серу атмосферного происхождения.

Гипергенные сульфиды ряда месторождений, первичные руды которых обогащены изотопом S^{32} , отличаются еще более высоким содер-

жанием этого изотопа; таков, например, колломорфный халькопирит Джекказгана (δS^{34} до $-52,5\%$).

Х. Сакаи (H. Sakai, 1957 г.) предложил использовать для определения температуры образования содержащих серу минералов кривые, показывающие зависимость от температуры коэффициентов изотопного фракционирования при равновесных реакциях изотопного обмена для разных пар соединений серы. Однако, как справедливо указал М. Дженсен (Jensen, 1959), температуры образования баритов, определенные по графикам Х. Сакаи, не согласуются с геологически возможными температурами формирования соответствующих минеральных тел.

Много работ посвящено изотопному составу кислорода. Изменения изотопных отношений кислорода в природе в значительной части обусловлены реакциями обмена изотопов между свободным кислородом и кислородсодержащими соединениями, например между кислородом и водой, кислородом и углекислотой, углекислотой и водой. Наиболее высокое содержание изотопа O^{18} характерно для минералов осадочных пород, наименьшее — для минералов изверженных пород. При региональном метаморфизме, как было показано Х. П. Тейлором (H. P. Taylor, 1966 г.), вследствие изотопного обмена содержание изотопа O^{18} в осадочных породах падает, а в изверженных породах увеличивается.

Содержание изотопа O^{18} в кальците морских известняков в ходе геологической истории возрастало; по данным М. Л. Кейта и И. Н. Вебера (M. L. Keith, I. N. Weber, 1964 г.), для многих образцов кембрийских известняков δO^{18} в среднем составляет $-9,7\%$, а для четвертичных известняков оно равно $-1,2\%$. Доказано, что по изотопному составу кислорода двух совместно образовавшихся минералов можно определять температуру их кристаллизации в равновесных условиях. Примерами могут служить кварц-магнетитовый и кварц-ильменитовый геотермометры; фракционирование изотопов кислорода при образовании этих пар минералов в условиях регионального прогрессивного метаморфизма пород уменьшалось с возрастанием степени метаморфизма. Ретроградный метаморфизм вызывал обратное изменение изотопных отношений кислорода. Для определения температур минералообразования на контакте гранитных штоков штатов Невада и Колорадо (США) использована калибровочная кривая для пары кварц—мусковит; И. Н. Ши и Х. П. Тэйлором (I. N. Shieh, H. P. Taylor, 1969 г.) сделан вывод, что эти температуры составляли от 525 до $625^\circ C$.

Зависимость содержания изотопа O^{18} в осадочном карбонате кальция от температуры его осаждения, которая определяет степень изотопного обмена кислорода бикарбоната кальция с кислородом воды, послужила основой для определения палеотемператур. Например, использование для этой цели белемнитов позволило установить, что температура воды нижнемаастрихтского моря Русской платформы составляла $13,5^\circ C$. Характерно более высокое содержание изотопа O^{18} в морских карбонатах по сравнению с пресноводными карбонатами того же возраста.

В изверженных породах могут быть существенные сдвиги в изотопных отношениях кислорода, определяемые изменением условий изотопного равновесия. Например, минералы многих базальтов, габбро, сиенитов и андезитов характеризуются весьма близкими изотопными отношениями кислорода. Однако минералы некоторых пород этой группы отличаются резко пониженным содержанием изотопа O^{18} . Таковы отдельные минералы в габбро известной Скэргардской интрузии в Гренландии и в породах третичной магматической провинции Западной Шотландии. Причиной этого считается проникновение в магму вадозной воды, которая обычно обогащена изотопом O^{18} .

При субвулканических условиях формирования магматических тел захват магмой вадозной воды весьма вероятен. Его результатом является сдвиг изотопных отношений кислорода, имевший обратное направление в магме и в вадозной воде. В Маскокской интрузии (Канада) минералы пород семейства габбро отличаются повышенным содержанием изотопа O^{18} . Очевидно, в этом случае изотопный обмен происходил не в магме, а в затвердевших породах, в которые проникал флюид, обогащенный O^{18} или имевший низкую температуру (Taylor, 1968).

Дальнейшие исследования по изотопии кислорода помогут уточнить ряд вопросов типоморфизма и расширят возможности геотермометрии. Уже сейчас определилась большая ценность данных об изотопном составе кислорода пар сосуществующих минералов для проверки их образования в равновесных условиях.

Важнейшим процессом разделения изотопов углерода C^{13} и C^{12} является изотопный обмен между углекислотой атмосферы, бикарбонатными соединениями и карбонатными осадками морей, приводящий к накоплению изотопа C^{13} в морских карбонатах. Метаболизм бактерий приводит к выделению метана, углерод которого очень сильно обогащен изотопом C^{12} ; этот процесс считается причиной аномально высокого содержания C^{12} в известняках серных месторождений.

В качестве примера типоморфного значения изотопного состава углерода можно указать значительно более высокое содержание изотопа C^{13} в кальците морских известняков (δC^{13} средн. = $+0,56\%$) в отличие от пресноводных (δC^{13} средн. = $-4,93\%$); для значительного количества образцов средняя величина изотопных отношений углерода морских известняков с кембрия и до настоящего времени существенно не менялась. На современной стадии развития представлений об изотопии углерода, несмотря на несомненный интерес уже полученных данных, отношение C^{13}/C^{12} само по себе не может служить однозначно интерпретируемым типоморфным признаком углеродсодержащих минералов.

Использование для генетических выводов изотопного состава стронция основывается на данных, свидетельствующих о накоплении в земном веществе Sr^{87} вследствие распада Rb^{87} . Поскольку содержание рубидия выше в верхней части континентальной коры, то и количество изотопа Sr^{87} в ней возрастало быстрее, чем в мантии. Поэтому породы, образовавшиеся из сиалического материала или при его ассимиляции магмой, должны характеризоваться более высоким отношением Sr^{87}/Sr^{86} , чем породы, вещество которых имеет источником верхнюю мантию. Это послужило основой для решения некоторых петрогенетических вопросов. Например, К. И. Дэш (Dash, 1969) установил, что в базальте из Техаса (США) отношение Sr^{87}/Sr^{86} в основной массе породы выше, чем во вкрапленниках; на этом основании сделан вывод о контаминации магмы веществом, содержащим радиогенный стронций, в процессе ее внедрения.

Отношение Sr^{87}/Sr^{86} привлекло внимание исследователей, изучающих карбонатиты. По Э. И. Хамильтону и Т. Динсу (E. I. Hamilton, T. Deans, 1963 г.), у карбонатитов это отношение существенно ниже, чем у известняков. Однако, как показали Дж. Гиттингс и др. (Gittings e. a., 1970), пределы вариаций отношения Sr^{87}/Sr^{86} у известняков значительно больше, чем принималось раньше; поэтому разграничение известняков и карбонатитов только по изотопному составу стронция невозможно. Р. Х. Рисмэн (R. H. Reesman, 1968 г.) установил, что гидротермальные жильные минералы, материал которых имеет различное происхождение, отличаются по отношению Sr^{87}/Sr^{86} . Очевидно, новые данные о типоморфном значении изотопного состава стронция будут представлять несомненный интерес.

В литературе появилось сравнительно много данных о изотопном составе свинца, но их интерпретация во многих случаях представляет сложную проблему. Значение изотопного состава свинца, как и ряда других элементов, для суждения об условиях образования минералов остается неясным.

В целом для уточнения типоморфного значения изотопного состава элементов необходима еще очень большая работа.

Физические свойства минералов

Изучение типоморфного значения физических свойств минералов позволило получить ценные данные. Они относятся преимущественно к использованию микротвердости и в меньшей степени — термоэлектродвижущей силы, эффекта Холла, отражательной способности, люминесценции, особенностей спектров ЭПР, кривых декрепитации и др.

Различные физические свойства, которые изучаются как типоморфные, в значительной части или полностью определяются составом минералов. В некоторых случаях характер этой зависимости достаточно ясен; например, спектры поглощения пирита непосредственно зависят от его состава (Ракчеев, 1968). Влияние особенностей состава на свойства большинства минералов остаются мало изученными или совсем не изученными.

Одним из интересных физических явлений в минералах, относящихся к числу диэлектриков, является образование в них так называемых треков — следов тяжелых заряженных частиц. Такие следы можно видеть под микроскопом, например, после травления фтористоводородной кислотой сколов поверхностей кварца и различных силикатов. Впервые они были обнаружены в слюдах, а позже и в других минералах. Треки сохраняются при давлении даже до 80 кбар, но могут полностью исчезнуть при нагревании. Поэтому счет времени по «трековым часам» для минералов магматических пород начинается после их охлаждения до температуры, при которой треки сохраняются. В сочетании с другими методами метод треков позволяет судить об условиях существования минерала и минеральной ассоциации после их образования. Это можно проиллюстрировать данными изучения урансодержащих апатитов из Оденвальда и Катценбукеля в ФРГ (Wagner, 1969).

В Катценбукеле апатиты разных пород по результатам применения метода треков имеют возраст 60 млн. лет, причем для апатитов из санидиновых нефелинитов и натровых шонкинитов установлены практически одинаковые значения возраста. Такие же значения возраста получены для названных пород по калий-аргоновому методу. Следовательно, в данном случае охлаждение пород произошло быстро, и отсчет времени по трековым и калий-аргоновым часам дал одинаковые результаты. Возраст апатитов из Оденвальда по трековому методу составляет от 70 до 105 млн. лет, а возраст апатитосодержащих пород по калий-аргоновому методу — от 315 до 360 млн. лет. Причиной столь большого различия считается медленное охлаждение пород Оденвальда после их образования; только после тектонического поднятия массива температура понизилась до «критического» значения ($80 \pm 15^\circ$), при котором оказалось возможным сохранение треков. В данном случае возраст апатита по трековому методу и возраст пород по калий-аргоновому методу позволяют выделить два различных по температурным условиям периода существования пород, и треки могут служить их типоморфным показателем.

По возрасту тектитов, определенному методом треков, удалось сделать заключение об их образовании на земной поверхности в связи

с падением гигантских метеоритов и комет; об этом говорит совпадение возраста тектитов с возрастом стекловатых пород из некоторых метеоритных кратеров (W. Gentner e. a., 1969 г.). Высказано предположение, что по трекам можно отличать касситериты различных формаций (Е. И. Доломанова и др., 1967 г.).

Структурные особенности минералов

К этой группе типоморфных признаков относятся различие в структуре политипов и неодинаковая степень упорядоченности структур минералов.

Интересные результаты дало детальное сравнительное изучение политипов сернистого цинка из месторождений Восточного Забайкалья. Наиболее высокое содержание некубических политипов характерно для относительно низкотемпературных и близповерхностных месторождений кварц-касситеритовой, касситерит-сульфидной и серебряно-галенит-сфалеритовой формаций. Заметная примесь тригональных политипов характерна для сфалеритов с повышенным содержанием железа из средне- и высокотемпературных месторождений; сфалериты с повышенным содержанием железа из низкотемпературных месторождений отличаются более высоким содержанием гексагональных политипов («О политипии природных сфалеритов...», 1969). Для уточнения типоморфного значения политипии природных сульфидов цинка необходимо проведение детального изучения систематически подобранного материала по месторождениям других регионов.

Изучение молибденитов из большого количества разнообразных месторождений позволило сделать вывод, что температура не является фактором, определяющим возникновение известных в природе его политипов — гексагонального (2H) и тригонального (3R); оба они не отличаются и по содержанию рения. Сделан вывод, что образованию тригонального политипа благоприятствует более медленное падение температуры или наличие минерализаторов (Ф. В. Чухров и др., 1968 г.). Заключение о возникновении гексагональной модификации при более высоких температурах в сравнении с тригональной (Хуршудян и др., 1969) не подтверждается фактическими данными по многим месторождениям. Кроме того, бесспорно низкотемпературный аутигенный молибденит из валанжинских шамозитовых песчаников района Тамбова представлен гексагональным политипом.

Большое внимание в литературе последних лет уделялось политипии слюд и ее возможному типоморфному значению. Основы современных представлений о политипах слюд созданы Дж. Смитом и Х. Йодером (1965 г.), по мнению которых характер политипной модификации слюды определяется как условиями ее образования, так и составом. По Б. Велду (Velde, 1965), единственной устойчивой формой мусковита идеального состава является $2M_1$; низкотемпературные слюды (серицит, иллит, селадонит, глауконит) представлены модификациями $1M$ и $1Md$, отличными по составу от мусковита. Эти выводы подтверждаются данными ряда авторов. Для триоктаэдрических слюд (биотиты, флогопиты и др.) наиболее характерна модификация $1M$, однако известны биотиты модификации $2M_1$ и $3T$; это же можно сказать о хендрикситах — триоктаэдрических слюдах с высоким содержанием цинка и марганца.

Несмотря на появление большого количества работ, посвященных политипии слюд, однозначные данные о ее генетическом значении отсутствуют. Требуют уточнения выводы о влиянии на структурные особенности слюд не только различных изоморфных замещений, но и фак-

торов, их определяющих; подлежат уточнению представления о процессах перекристаллизации и преобразования слюд в течение длительного периода их существования. Кроме того, необходима полная уверенность в однозначности диагностики поли типов слюд.

Ценные общие работы о поли типии хлоритов и серпентинитов, к сожалению, не могут служить основой генетических заключений. Установлено, что главным фактором, определяющим структурные различия представителей этих групп, является их состав.

Р. Стренс (R. G. J. Strens, 1967 г.), основываясь на данных об энтропии, симметрии и изменении объема, пришел к заключению, что поли типными, а не поли морфными модификациями являются цоизит и клиноцоизит, антофиллит и куммингтонит, энстатит и клиноэнстатит; детальный анализ генетических и других различий между указанными минералами с этих позиций может пополнить наши сведения о возможном типоморфном значении структурных особенностей минералов.

Специального внимания заслуживает вопрос о типоморфном значении степени упорядоченности калиевых полевых шпатов, о которой можно судить по степени их три клинности.

Многие авторы считают, что во всех изверженных породах первоначально образуются неупорядоченные калиевые полевые шпаты, которые метастабильны и переходят в упорядоченные немедленно после кристаллизации (в твердом состоянии) до образования микроклина. Возможно, что упорядочение, распад твердого раствора и двойникование происходят одновременно; высказано предположение, что может быть установлена точная зависимость между степенью рентгеновской три клинности и условиями образования полевых шпатов. Однако генетическое истолкование степени три клинности и ее вариаций оказалось весьма сложным.

Установлено, что катионы рубидия и цезия способствуют кристаллизации неупорядоченной моноклинной модификации и вместе с тем препятствуют упорядочению в твердом состоянии (Гордиенко, Каменцев, 1967). В гранитоидных пегматитах Мамского района, как показали В. М. Макагон и Б. М. Шмакин в 1970 г., калиевые полевые шпаты, содержащие 2,3—2,7% бария, сохранили нулевую степень три клинности; при содержании 0,9—1,1% бария они подверглись частичному упорядочению.

Анализ данных о степени три клинности существенно калиевого полевого шпата в гранитных массивах, сделанный В. Мармо (V. Marmo, 1967 г.), дал основание для заключения, что при медленной кристаллизации калиевого полевого шпата в гидротермальных условиях ниже 500°С образовавшийся сначала ортоклаз три клинизируется в процессе роста кристалла, что приводит к образованию микроклина. В соответствии с этим допускается, что микроклиновые граниты формировались при относительно низких температурах в условиях медленной кристаллизации, а при более высоких температурах и более быстрой кристаллизации образовались граниты с менее упорядоченным калиевым полевым шпатом. Кроме того, доказано, что в некоторых породах и связанных с ними пегматитах степень три клинности существенно калиевых полевых шпатов зависит от их постмагматических изменений (Боруцкий, 1971).

Возможно, что на степень три клинности калиевого полевого шпата влияет глубина формирования минеральных тел, которая определяет скорость их охлаждения: максимальный микроклин — в мезоабиссальных телах и ортоклаз — в гипабиссальных телах (Грабежев, Юников, 1969). Несомненно, что для расшифровки генетического значения степени три клинности существенно калиевых полевых шпатов потребуются новые детальные исследования.

Конвергенция типоморфных признаков

Важным вопросом проблемы типоморфизма является сходство или совпадение признаков минералов, образовавшихся в различных условиях. Это явление может быть названо конвергенцией типоморфных признаков (особенностей).

Одним из примеров конвергенции морфологических признаков может служить образование «колломорфных» агрегатов в разных условиях. Имеющиеся данные служат достаточным основанием для заключения о возникновении коллоидных веществ, дающих при кристаллизации колломорфные агрегаты минералов гидротермальных месторождений, в тех случаях, когда выделение вещества из растворов происходит очень быстро. Очевидно, такие условия прежде всего создавались при формировании многих близповерхностных месторождений. Однако типичные колломорфные агрегаты несомненно формировались в некоторых гидротермальных месторождениях более глубоких зон, в участках, где растворы, медленно поднимавшиеся с глубин, попадали в открытые трещины и полости; примером могут служить колломорфные агрегаты касситерита в рудных жилах Корнуэлла.

Другой пример конвергенции морфологических признаков — образование фрамбоидальных агрегатов пирита, которые встречаются как в осадочных породах различного возраста, так и в гидротермальных образованиях. Имеются убедительные данные об их возникновении при раскristаллизации сульфидного геля (Розенцвит, Эпштейн, 1965; Kalliokoski, Cathles, 1969); опубликовано много факторов, свидетельствующих о возможности образования аналогичных агрегатов в связи с деятельностью бактерий (Кизильштейн, 1969). По заключению Д. Т. Риккарда (D. T. Rickard, 1970 г.), фрамбоидальные агрегаты образуются при температуре не выше 200°С.

Конвергенция изотопного состава элементов может быть прежде всего проиллюстрирована данными по изотопам серы. Как указано выше, за первичную серу Земли принимается сера метеоритного тронлита; сере минералов, имеющей такой же изотопный состав, приписывается происхождение из верхней мантии. Однако бесспорно, что такой же по изотопному составу может быть и сера некоторых диагенетических сульфидов осадочных пород (Чухров, 1970).

Точно так же одинаковый изотопный состав может иметь кислород кварца из гидротермальных рудных месторождений и ряда метаморфических пород. Одинаковые изотопные отношения углерода могут быть характерны для рассеянного углерода изверженных пород, углерода морских известняков и углерода пресноводных известковых туфов, вещество которых в основном заимствовано из морских известняков.

Х. П. Тэйлор, Дж. Френчин и Е. Т. Дегенс (H. P. Taylor, J. Frechen, E. T. Degens, 1967 г.) сделали вывод, что карбонаты карбонатитов характеризуются специфическим изотопным составом углерода. Однако П. Дейнес и Д. П. Голд (P. Deines, D. P. Gold, 1969 г.) показали, что практически такой же изотопный состав могут иметь углерод и кислород карбонатов известняков, подвергшихся контактовому метаморфизму. Одинаковый изотопный состав характерен для стронция кальцита некоторых известняков и карбонатитов (Gittings e. a., 1970).

В качестве примера конвергенции структурных особенностей можно рассмотреть возникновение одинаковой степени триклинности калиевых полевых шпатов не только при кристаллизации и охлаждении, но и вследствие разупорядочения в твердом состоянии. Например, в каледонском плутоне Ардара в Северной Ирландии, по данным А. Холла (A. Hall, 1966 г.), максимальный микроклин вследствие нагревания, связанного с более поздним внедрением гранитной магмы, частично перешел в менее упорядоченную форму без какого-либо изменения со-

става. В докембрийских пегматитах Фронт-Рэйндж в Колорадо (США) у контакта с третичной интрузией микроклин-пертиты оказались превращенными в ортоклаз в зоне шириной до 900 м (R. H. Steiger, S. R. Hart, 1967 г.). Разупорядочение структуры существенно калиевого полевого шпата в результате природного отжига с последующим быстрым охлаждением и закалкой отмечено также Л. Н. Индолевым и Ю. А. Ждановым (1967 г.) для ксенолитов гранит-порфиров в дайках лампрофиров и диабазов Якутии. Высокая степень триклинности существенно калиевых полевых шпатов является, по-видимому, не только следствием упорядочения, но и может возникать непосредственно при их кристаллизации или при наложенных процессах.

Другой пример конвергенции структурных особенностей — принадлежность к одной и той же политипной модификации слюд разного происхождения и состава. Например, по А. А. Левинсону (Levinson, 1953), структурной модификацией $2M_2$ являются лепидолиты, содержащие 4—5% Li_2O ; однако такие же структурные особенности характерны для относительно низкотемпературной волокнистой слюды (гюмбелита), не содержащей лития (Дриц и др., 1966).

Помимо случаев, когда некоторые признаки у минералов разного происхождения одинаковы, известно кажущееся совпадение признаков или их ложной конвергенции. Примером может служить внешнее сходство кристаллов кварца — дипирамидальных (гексагональная дипирамида) и ложнодипирамидальных (два равномерно развитых ромбоэдра). Дипирамидальный облик характерен для магматического кварца некоторых эффузивов, тогда как ложнодипирамидальные кристаллы встречаются лишь в относительно низкотемпературных гидротермальных образованиях.

* *
*

Для современной минералогии весьма характерно резкое расширение исследований, посвященных типоморфным особенностям минералов. Так как эти исследования создают основу для все более глубокого познания разнообразных свойств минералов и их конституции, они имеют первостепенное значение для развития минералогии как науки.

Детальное изучение состава минералов в связи с вопросами типоморфизма, включая изучение изотопных отношений отдельных элементов, существенно расширяет представления об истории химических элементов в многообразных процессах природного минералообразования. Благодаря этому все более обогащается фактическими данными геохимия минералов, содержанием которой является поведение химических элементов при образовании и преобразовании минеральных видов. Все отчетливее вырисовывается огромная роль, которую призвана сыграть разработка учения о типоморфизме минералов в понимании генезиса минеральных ассоциаций различных полезных ископаемых.

Широкое значение типоморфизма минералов для развития наших представлений о веществе земной коры и для решения практических задач делают очевидной необходимость дальнейшего углубления исследований в этой области. Помимо накопления новых данных большое внимание должны привлечь их теоретический анализ и экспериментальное обоснование.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТИПОМОРФИЗМА МИНЕРАЛОВ

КОНВЕРГЕНЦИЯ В МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИИ

Одни и те же минералы и минеральные ассоциации могут быть продуктом процессов, протекающих при различных геологических условиях; это позволяет говорить о существовании конвергенции в минералообразовании.

Возникновение одних и тех же минералов или минеральных ассоциаций как при эндогенных, так и при экзогенных процессах представляет конвергенцию первого порядка. Конвергенцией второго порядка является возникновение минералов и минеральных ассоциаций в неодинаковых условиях, но только при эндогенных, или только при экзогенных процессах.

Некоторые минералы образуются при весьма резко отличающихся значениях температуры и давления; в этом случае можно говорить о конвергенции в широком диапазоне термодинамических условий. Однако ряд минералов образуется при эндогенных и экзогенных процессах в сравнительно небольшом интервале температур и давлений, но при разных процессах минералообразования; это конвергенция в узком диапазоне термодинамических условий.

Частным случаем конвергенции является выделение одних и тех же минералов в разные стадии (этапы) генетически единого процесса, например при формировании магматогенных месторождений («сквозные», или «проходящие», минералы).

Выяснение типоморфных особенностей конвергентных минералов, образующихся при разных процессах или при неодинаковых условиях, является одной из задач исследований по генетической минералогии. Прогресс в этой области имеет большое значение для использования типоморфных особенностей минералов при поисках, оценке и разведке месторождений полезных ископаемых.

Конвергенция первого порядка

Примеры образования одних и тех же минеральных видов как при эндогенных, так и при экзогенных процессах довольно многочисленны. Они иллюстрируют конвергенцию минералообразования не только в весьма широком, но и в довольно узком диапазоне термодинамических условий.

Конвергенция первого порядка при широком диапазоне термодинамических условий

Известны многие примеры образования минеральных видов в широком интервале значений температуры и давления.

Самородные элементы. Выделение при весьма отличающихся термодинамических условиях характерно для самородного золота и самородного висмута; в основном они являются продуктом гидротермального процесса, но отлагаются также и из растворов зоны гипергенеза.

Сульфиды. Наиболее характерна конвергенция для пирита и халькопирита, которые образуются начиная со стадии ранней магматической кристаллизации и кончая процессами гипергенеза. В широком интервале температур и давлений происходит выделение галенита и сфалерита (от высокотемпературных рудных тел до продуктов гипергенеза). Пирротин, встречающийся преимущественно в магматических и гидротермальных месторождениях, известен также и в типичных низкотемпературных ассоциациях, например, вместе с пиритом, смайтитом и сидеритом как диагенетический минерал керченских железных руд.

Рядом авторов получены данные, позволяющие считать, что молибденит выделяется при кристаллизации пегматитового расплава, из гидротермальных растворов и растворов зоны гипергенеза. Типичный низкотемпературный молибденит обнаружен в цементе валанжинских шамозитовых песчаников района Тамбова; с ним ассоциируют сидерит, доломит, кальцит, пеннин, шамозит, цеолиты, флюорит, кварц, пирит и киноварь. Общее содержание молибденита в дробленной породе составляет 0,02%. Образование этого минерала и других сульфидов в данном случае связывается с бактериальной сульфатредукцией в стадию диагенеза. Характерно, что тамбовский молибденит, как и молибденит многих пегматитов и гидротермальных месторождений, представлен модификацией 2Н.

В первом десятилетии текущего столетия Ф. Корню указал на существование в рудных месторождениях коллоидно-аморфного дисульфида молибдена, который он предложил назвать иордизитом. В последующие годы появились указания о нахождении иордизита в некоторых гидротермальных месторождениях и осадочных породах, преимущественно в смеси с ильземаннитом и другими минералами. К сожалению, детальные описания и химические анализы свободного от примесей иордизита в литературе отсутствуют.

Галогениды. Весьма большое разнообразие условий возникновения характерно для флюорита. Помимо первичных минеральных ассоциаций пегматитов и различных гидротермальных жил он встречается в осадочных породах (ратовкит), а также как гипергенный минерал рудных месторождений. Обращает внимание ассоциация диагенетического или эпигенетического флюорита в некоторых осадочных породах, так же как и в гидротермальных рудах, с различными сульфидами (пирит, галенит, сфалерит, халькопирит); примерами могут служить нижнекембрийские песчаники Подолии и фосфоритоносные ордовикские породы штата Айова.

В широком интервале температур и давлений образуется значительно более редкий селлаит (контактово-метаморфические породы, высокотемпературные и более низкотемпературные гидротермальные месторождения, отложения фумарол, вулканические выбросы, пустоты лав, осадочные соленосные и сероносные карбонатные породы).

Криолит, который характерен для высокотемпературных ассоциаций пегматитов, несомненно отлагался также из гидротермальных растворов и растворов зоны гипергенеза.

Окислы и близкие к ним соединения. Выделение в широком интервале термодинамических условий наиболее характерно для кварца. Для распознавания высоко- и низкотемпературного кварца в некоторых случаях решающее значение имеют данные о температуре инверсии, которая регистрируется на кривых дифференциального термического анализа. Модификации двуокиси титана наблюдаются как в высоко-, так и в низкотемпературных минеральных ассоциациях.



Наиболее низкотемпературные (гипергенные) выделения рутила, брукита и анатаза возникают при изменении биотита или при лейкоксенизации высокотемпературных титановых минералов. В осадочных породах первый из этих процессов, по А. В. Копелювичу (1965), связан с ранним, а второй — с поздним (глубинным) эпигенезом. Отличия состава низко- и высокотемпературных модификаций двуокиси титана не изучены.

В весьма широком диапазоне термодинамических условий образуется касситерит (граниты, скарны, гидротермальные месторождения, зона гипергенеза). Наименее распространен гипергенный касситерит (варламовит) — продукт разложения оловосодержащих сульфидов. Он представлен землистыми и колломорфными выделениями, а также мелкими кристалликами. Для уточнения вариаций состава гипергенного касситерита необходимы новые анализы чистого материала; опубликованные анализы большей частью относятся к варламовиту с механическими примесями. Изучение образцов из некоторых месторождений СССР дало основание для вывода, что варламовиты представляют собой смесь метаоловянной кислоты, поликонденсированной фазы и гидрокасситеритовой фазы (Шарко, 1970).

Магнетит в главной массе является высокотемпературным минералом (магматические и метаморфические породы, скарны и др.), но в небольших количествах он встречается как продукт гипергенных процессов (осадочные железные руды, кора выветривания, зона гипергенеза некоторых месторождений).

Корунд характерен в основном для магматических и метаморфических пород, пегматитов и вторичных кварцитов, но отмечен также как аутигенный минерал некоторых бокситов. Диаспор известен в метаморфических породах, гидротермальных и гипергенных образованиях.

Кислородные соли. Очень широкий диапазон условий выделения установлен для датолита (магматические породы, скарны, гидротермальные образования, соленосные породы). Распространенность кальцита в гидротермальных месторождениях различных типов и в продуктах гипергенеза широко известна. В последние годы появились данные, подтверждающие возможность кристаллизации кальцита и из карбонатитовых лав.

Арагонит, неустойчивый при атмосферном давлении, известен как минерал глаукофановых сланцев, при формировании которых давление превышало 4 кбар; при 300°С он устойчив при давлении более 8 кбар.

Магнезит, который дает крупные скопления (в значительной части метасоматические) как гидротермальный минерал, обычен также в коре выветривания ультраосновных изверженных пород и известен в осадочных толщах (в доломитах, эвапоритах и т. д.). На Мадагаскаре магнезит вместе с бронзитом и тальком входит в состав горной породы — сагвандита, которой приписывается магматическое происхождение (ассимиляция доломита основной магмой).

Для родохрозита отмечены признаки образования от высокотемпературных процессов метасоматоза до низкотемпературных диагенетических изменений пород, а для сидерита — начиная с поздних стадий образования пегматитов и кончая процессами диагенеза. Доломит и анкерит, известные как минералы метаморфизованных пород, встречаются в гидротермальных месторождениях и осадочных породах.

Среди фосфатов необычайно широким диапазоном условий образования характеризуется апатит; помимо выделений в магматических и метаморфических породах, пегматитах и гидротермальных жилах он обилен как продукт гипергенеза. Вариации состава апатитов различного происхождения не изучены с необходимой детальностью, но мож-

но говорить о преобладании карбонатных разностей в осадочных породах.

Уникальный характер имело минералообразование, следствием которого явилось весьма необычное сочетание аутигенных минералов в озерных отложениях третичной формации Грин-Ривер в США. Главными минералами формации являются анальцим, шортит, сирлезит и баритокальцит; местами в значительных количествах наблюдаются трона и нахколит. Кроме того, в небольших количествах встречаются: кварц, эйтелит, давсонит, бёрбанкит, термонатрит, пирссонсит, гейлюсит, кальцит, доломит, сидерит, магнезит, витерит, альстонит-бромлит, нортупит, бредлиит, анальцим, альбит, лабунцовит, ридмергнерит, гаррелсит, акмит, рибекит, лафлинит, эльпидит, лейкосфенит, сепиолит, глинистые минералы, пирит, марказит, пирротин, вюртцит, фторапатит, коллофан, ангидрит, бассанит, гипс, барит и различные углеводороды. Некоторые из этих минералов были известны только в щелочных гранитах и сиенитах или их пегматитах (акмит, рибекит, лейкосфенит, эльпидит, лабунцовит).

Весьма своеобразна ассоциация диагенетических минералов так называемой «кряпчатой зоны» Израиля, в которую входят карбонатные и глинисто-карбонатные породы кампанского яруса. К числу минералов этой «зоны» относятся портландит, этtringит, тоберморит, афвиллит, спёррит; последний ранее был известен только как высокотемпературный минерал некоторых контактов (например, диоритов и известняков).

Конвергенция первого порядка при узком диапазоне термодинамических условий

Образование ряда минералов происходит как при эндогенных, так и при экзогенных процессах, но при сравнительно небольшом различии температур и (или) давлений.

Самородные элементы. Выделение из гидротермальных растворов и (реже) из растворов зоны гипергенеза отмечено для самородных меди, серебра, мышьяка. Гипергенная самородная медь в отличие от гипогенной обычно содержит меньше примесей; состав гипергенных самородных серебра и мышьяка не изучен. Имеются указания на отложения из гидротермальных растворов и при гипергенезе самородного теллура. Самородная α -сера относится к минералам, возникающим только при атмосферном или близком к нему давлении. В вулканических областях значительная ее масса выпадает из газовой фазы (фумаролы, сольфатары) и нагретых растворов; экзогенная самородная α -сера в значительной части образуется при участии организмов. Экзогенные выделения β -серы и γ -серы изучены недостаточно.

Сульфиды и их аналоги. В сравнительно узком интервале термодинамических условий отлагаются миллерит и ваэсит; помимо гидротермальных месторождений они наблюдаются в типичных экзогенных образованиях. В Нижнем Мамоне (Воронежская область) миллерит частью представляет собой продукт процессов, вызванных инфильтрацией озеро-болотных вод в кору выветривания ультраосновных пород. Примером экзогенных месторождений миллерита и ваэсита может служить Ново-Айдырлинское месторождение никелевых руд на Южном Урале. Ваэсит, являющийся продуктом раннего диагенеза, согласно В. К. Парку (W. C. Park, 1967 г.) встречается также в осадочных породах карбона шт. Иллинойс (США) в ассоциации со сфалеритом, фрамбоидальным пиритом и бравонитом.

Признаки отложения из низкотемпературных гидротермальных растворов и при гипергенезе установлены для халькозина, дигенита,

акантита, метациннабарита, вюртцита, ковеллина, реальгара, аурипигмента, марказита, штрмейерита, пираргирита, риккардита, стефанита, дискразита, пирсеита, полибазита. Данные для сопоставления состава гипогенных и гипергенных выделений этих минералов отсутствуют или совершенно недостаточны. Образование из относительно низкотемпературных гидротермальных растворов и при диагенезе отмечено для полидимита и линнеита. Для распознавания генетически различных сульфидов большое значение имеет накопление данных об изотопном составе их серы.

Галогениды. Из вулканогенных эксгальций и при экзогенных процессах образуются нашатырь, галит, сильвин, риннит, котуннит, эритросидерит, хлорокальцит. Как продукт гидротермального замещения более ранних фторидов (криолита, веберита и др.), а также как минерал вулканических возгонов и гипергенных процессов в рудных месторождениях известен ральстонит.

Окислы. В продуктах эксгальциационной деятельности вулканов и в зонах окисления рудных месторождений наблюдается тенорит. Помимо землистых выделений в некоторых месторождениях гипергенный тенорит встречается в виде черных лучистых агрегатов. Бура также известна как продукт вулканической деятельности (фурмаролы, гейзеры) и как гипергенный минерал месторождений боратов.

Волокнистая разновидность кварца — халцедон, как и опал, образуется из низкотемпературных гидротермальных растворов и из растворов зоны гипергенеза; различия между гипогенными и гипергенными халцедонами и опалами не уточнены. Пиролузит, манганит и гётит, являющиеся типичными экзогенными минералами, встречаются и в некоторых низкотемпературных гидротермальных образованиях. Признаки отложения из низкотемпературных гидротермальных растворов указаны также для таких типичных гипергенных минералов, как псиломеланы, тодорокит, литиофорит. Гиббсит, характерный для многих бокситов, в некоторых месторождениях, возможно, является низкотемпературным гидротермальным минералом; такое происхождение приписывают гиббситу Левобережного свинцово-цинкового месторождения на Кавказе (Зембатов, Полковой, 1969).

Силикаты. Весьма типичная конвергенция образования для ряда цеолитов. В течение продолжительного периода цеолиты были известны лишь как минералы относительно низкотемпературных поствулканических гидротермальных процессов, а также как минералы последних стадий формирования некоторых гидротермальных месторождений. Позже стали накапливаться данные об экзогенных цеолитах; к ним относятся, в частности, цеолиты осадочных пород (морденит, томсонит, гейландит, гармотом, филлипсит, эрионит, ломонит, клиноптилолит и др.). У. Файфи его соавторы (1962) предложили называть цеолитовой фацией продукты наиболее слабого регионального метаморфизма, который протекает на глубине 3000—9000 м (при температуре 100—300°С). Помимо цеолитов для этой фации характерны глинистые минералы, карбонаты, кварц, хлорит, пренит. В осадочных толщах ближе к поверхности наблюдаются наиболее богатые водой и кремнеземом цеолиты (Логвиненко, Осипова, 1969).

Появление цеолитов в древних толщах юго-западной части Русской платформы связывается с альбитизацией плагиоклаза при процессах глубинного эпигенеза (Копелиович, 1965), тогда как цеолиты меловых и палеогеновых отложений восточного склона Урала и Зауралья З. И. Ситниковой (1968 г.) рассматриваются как образования стадии раннего диагенеза. На Гавайских островах в палагонитизированных туфах в районе Оаху цементирующим материалом служат аутигенные филлипсит, шабазит, жисмондин, гоннардит, натролит и фюзит, отложенные из грунтовых вод. Цеолиты образовались в последовательно-

сти К-цеолиты — К-Na-цеолиты — Na-цеолиты, которая объясняется изменением состава грунтовых вод. По химическому составу все цеолиты Оаху аналогичны соответствующим цеолитам из миндалин в лавах мафических пород того же района, но отличаются от них значительно меньшей величиной кристаллов (А. Jijima, К. Nagada, 1969 г.). На Кольском полуострове в реликтовой «линейной» коре выветривания цеолиты (филлипсит, томсонит, натролит), как показал М. Д. Дорфман (1962 г.), являются гипергенными минералами.

По условиям нахождения к цеолитам близок анальцим. Помимо гидротермальных выделений в полостях эффузивных пород он описан как аутигенный минерал некоторых осадочных толщ. Таков, например, по данным Г. С. Дзоценидзе и Н. И. Схиртладзе (Dzotsenidze, Skhirtladze, 1965), анальцим, ассоциирующийся с галлуазитом в батских угленосных осадках Грузии. Анальцим, отложений из грунтовых вод наряду с цеолитами, наблюдается в туфах района Оаху на Гавайских островах.

Конвергенция характерна для каолинита, галлуазита и монтмориллонитов, последние образуются при процессах выветривания и отлагаются из достаточно охлажденных вод вулканических областей, иногда вместе с цеолитами и сульфидами.

Гизингерит, представляющий собой феррисиликат ближе не установленной структуры, был описан В. С. Мясниковым в 1951 г. как гипергенный и Н. М. Мозговой как гидротермальный низкотемпературный минерал рудных месторождений. Недавно появились данные О. Г. Инглеса и Д. Р. Уиллоуби (O. G. Ingles, D. R. Willoughby, 1967 г.) о нахождении гипергенного гизингерита в желваках бурого железняка из почв.

Другие кислородные соли. Из числа карбонатов в низкотемпературных гидротермальных месторождениях и как редкие диагенетические или эпигенетические минералы осадочных пород описаны стронцианит и витерит. В продуктах фумарольной деятельности и озерных эвапоритах обнаружен термонатрит. Бастнезит — характерный минерал гидротермальных образований — является также минералом коры выветривания.

Отложение из относительно низкотемпературных гидротермальных и из холодноводных растворов при диагенезе и эпигенезе характерно для многих выделений барита, ангидрита и целестина. Алунит в главной массе является низкотемпературным гидротермальным минералом, но он образуется и в зоне гипергенеза при воздействии на содержащие алюминий силикаты серной кислоты, которая возникает при выветривании пирита. В отложениях фумарол и в соляных месторождениях встречаются афтиталит, пикромерит, ферринатрит, тенардит. Вольтаит наблюдается в отложениях фумарол и сольфатар, а также в зоне окисления сульфидных месторождений. В позднегидротермальных и гипергенных выделениях встречается вавеллит; допускается возникновение этого минерала при диагенезе и метаморфизме, а также отложение его из низкотемпературных магматогенных растворов.

Конвергенция второго порядка

Эндогенные процессы

Для ряда минералов несомненна конвергенция образования при эндогенных процессах (табл. 1). Некоторые из них образуются в широком диапазоне термодинамических условий; таковы бадделейт и диоктаэдрические слюды, полевые шпаты, турмалин. Особого внимания заслуживают аутигенные полевые шпаты и турмалин осадочных пород.

Конвергентные эндогенные минералы

Минерал	Нахождение
Авгит	Магматические и метаморфические породы, скарны
Айкинит	Гидротермальные месторождения, скарны
Алмаз	Кимберлиты, эклогиты
Андалузит	Метаморфические породы, вторичные кварциты
Апофиллит	Низкотемпературные магматогенно-гидротермальные или вадозно-гидротермальные минеральные ассоциации (миндалины эффузивов, месторождения различных типов, трещины в горных породах)
Арсенопирит	Гидротермальные месторождения, скарны, пегматиты
Бадделейт	Карбонаты, корундовые сиениты, высоко- и среднетемпературные гидротермальные месторождения, контакты щелочных пород
Биотит	Магматические и метаморфические породы, пегматиты
Браунит	Метаморфизованные марганцевые руды, средне-низкотемпературные гидротермальные месторождения
Браннерит	Магматические породы, скарны, пегматиты, высокотемпературные кварцевые жилы
Брейтгауптит	Высоко- и среднетемпературные гидротермальные месторождения
Брусит	Метаморфизованные карбонатные породы, хлоритовые сланцы, магнезиальные скарны, серпентиниты, карбонаты, месторождения хромита, эндогенные железорудные месторождения
Бурнонит	Средне- и низкотемпературные гидротермальные месторождения
Валлерит	Магматические и высокотемпературные гидротермальные месторождения
Висмутин	Высоко- и среднетемпературные гидротермальные месторождения, пегматиты, скарны
Виттихенит	Среднетемпературные гидротермальные месторождения, скарны
Галенобисмутит	То же
Гаусманнит	Метаморфизованные марганцевые руды, средне- и низкотемпературные гидротермальные месторождения
Гельвины	Пегматиты, скарны, высокотемпературные кварцевые жилы
Геокронит	Средне- и низкотемпературные гидротермальные месторождения
Гессит	То же
Гранаты	Магматические и метаморфические породы, скарны, редко высокотемпературные гидротермальные жилы
Графит	Магматические и метаморфические породы, высоко- и среднетемпературные гидротермальные месторождения
Давидит	Метаморфизованные породы, пегматиты
Диккит	Низкотемпературные минеральные ассоциации гидротермальных месторождений, осадочные породы
Диоктаэдрические калиевые слюды	Магматические породы, пегматиты, высоко- и среднетемпературные гидротермальные месторождения
Дюмортьерит	Метаморфические породы, пегматиты, вторичные кварциты
Ильменит	Магматические и метаморфические породы, пегматиты, высокотемпературные кварцевые жилы
Киноварь	Низкотемпературные, реже среднетемпературные гидротермальные месторождения
Кобальтин	Скарны, среднетемпературные гидротермальные месторождения
Козалит	Высоко- и среднетемпературные гидротермальные месторождения, скарны, пегматиты
Колумбит	Магматические породы и продукты их высокотемпературного изменения, пегматиты, высокотемпературные кварцевые жилы, карбонаты
Ксенотим	Магматические и метаморфические породы, пегматиты, жилы альпийского типа
Кубанит	Магматические месторождения, скарны, среднетемпературные гидротермальные месторождения

Минерал	Нахождение
Лазулит	Пегматиты, кварцевые жилы, вторичные кварциты
Лёллинит	Гидротермальные месторождения, скарны, пегматиты
Лопарит	Щелочные породы, пегматиты, продукты высокотемпературного изменения гранитов
Маухерит	Ультраосновные породы, гидротермальные месторождения
Монацит	Магматические и метаморфические породы, пегматиты
Нагиагит	Низкотемпературные, редко среднетемпературные гидротермальные месторождения
Никелин	Магматические и среднетемпературные гидротермальные месторождения
Осмистый иридий	Ультраосновные породы, кварцевые жилы
Палладистая платина	То же
Парагонит	Метаморфические породы, гидротермальные жилы
Пентландит	Магматические, редко гидротермальные месторождения
Перовскит	Ультраосновные и щелочные породы, метаморфические породы
Пирофанит	Метаморфические месторождения, пегматиты щелочных пород
Полевые шпаты	Магматические и метаморфические породы, скарны, гидротермальные образования, эпигенетически измененные осадочные породы
Приорит	Граниты, пегматиты, высокотемпературные гидротермальные месторождения
Роговая обманка	Магматические и метаморфические породы, пегматиты
Родонит	Метаморфизованные породы, пегматиты, среднетемпературные гидротермальные месторождения
Роскоэлит	Низкотемпературные гидротермальные месторождения, слабо-метаморфизованные породы
Смальтин	Гидротермальные месторождения, скарны
Стибиопалладинит	Ультраосновные породы, пегматиты, кварцевые жилы
Таумасит	Низкотемпературные вадозно-гидротермальные или магматогенно-гидротермальные ассоциации
Титанит	Магматические и метаморфические породы, пегматиты, скарны, высокотемпературные кварцевые жилы
Топаз	Пегматиты, высоко- и среднетемпературные гидротермальные месторождения, редко метаморфические породы
Турмалин	Магматические и метаморфические породы, пегматиты, высоко- и среднетемпературные гидротермальные месторождения, эпигенетически измененные осадочные породы
Фергусонит	Граниты, пегматиты
Хлориты	Гидротермальные ассоциации в изверженных и метаморфических породах, пегматитах, скарнах, месторождениях различных типов
Циркон	Магматические и метаморфические породы, пегматиты, карбонаты
Шеелит	Скарны, высоко- и среднетемпературные гидротермальные месторождения
Эпидот	Метаморфические породы, скарны, высоко- и среднетемпературные гидротермальные месторождения
Эшинит	Щелочные сиениты, продукты их гидротермального изменения, пегматиты, карбонаты, грейзены

Аутигенные калиевые или существенно калиевые полевые шпаты представлены как ортоклазом, так и микроклином; последний образуется путем непосредственной кристаллизации из растворов, а не возникает из ортоклаза при упорядочении его структуры. Кристаллы аутигенного микроклина имеют характерный триклинный облик, не свойственный микроклину высокотемпературных минеральных ассоциаций, и резко отличаются от кристаллов адуляра. Типоморфными особенностями аутигенных калиевых полевых шпатов являются отсутствие пертитовых вростков плагиоклаза и низкое содержание примесей; наибольшие содержания Na_2O , K_2O и CaO соответственно составляют 0,3; 0,4 и 0,2%.

Впервые достоверное описание аутигенного калиевого полевого шпата было опубликовано в 1917 г. Р. А. Дэли, который обнаружил его в доломитах провинции Альберта в Канаде. Рассмотрим некоторые более новые данные об аутигенных выделениях калиевых полевых шпатов в осадочных породах.

По А. В. Копелиовичу (1965), образование аутигенного калиевого полевого шпата, распространенного в древних толщах Русской платформы, носило характер регенерации микроклина.

В аркозовых песчаниках докембрия Индии (нижняя часть формации Каладжи, шт. Майсур) аутигенный калиевый полевой шпат слагает оторочки на зернах детритовых микроклина и ортоклаза, реже плагиоклаза; толщина оторочек не превышает 0,06 мм. Образование аутигенного полевого шпата происходило в осадках мелководного бассейна при участии морской воды (Viswanathiah, Sindhia, 1968). Обрастание аутигенным калиевым полевым шпатом (ортоклаз, высокий и низкий санидин) зерен кластического калиевого полевого шпата характерно также, согласно Дж. Е. Гловеру и П. Хоземану (J. E. Glover, P. Hoesmann, 1970 г.), для девонских граувакковых пород (формация Нанниарра) Западной Австралии. В девонских песчаниках Солтертона в Англии отчетливо триклинный низкотемпературный аутигенный санидин (микроклиновый санидин), как показал И. М. де Саенз (I. M. de Saenz, 1963 г.), образует оторочки на зернах кластического ортоклаза. Необычно высокое содержание аутигенного ортоклаза отмечается в так называемых фукоидных пластах черных сланцев Северо-Западной Шотландии; образование ортоклаза К. Суэтт (K. Swett, 1968 г.) связывает с постседиментационными процессами доломитизации, при которых переходил в растворы калий иллита, содержавшегося в известняках.

К относительно распространенным аутигенным минералам осадочных пород относится альбит, особенностью которого является низкое содержание кальция и калия; исключение составляет альбит из известняков, в котором содержание этих элементов иногда является повышенным. Большая часть выделений аутигенного альбита представлена «низким» альбитом, реже встречаются промежуточные разновидности. В эоценовых известняках о. Родос (Эгейское море) зерна аутигенного альбита имеют структуру песочных часов, которая создана включениями кальцита, кварца и углистого вещества. Для альбита характерны простые двойники по альбитовому закону и двойники прорастания по карлсбадскому закону. По степени упорядоченности этот альбит не отличается существенно от гипогенных «низких» альбитов, описанных М. Кастнером и Д. Р. Вальдбаумом (Kastner, Waldbaum, 1968). Альбитизация (деанортитизация) плагиоклазов очень характерна для эпигенетических процессов в породах Русской платформы. По А. В. Копелиовичу (1965), она происходила без привноса вещества с большой глубины; в противоположность этому М. М. Веселовская (1969) связывает процессы альбитизации с проявлениями вулканической деятельности.

Турмалин, обычный для многих пегматитов, высокотемпературных жил, некоторых вторичных кварцитов и метаморфических пород, иногда встречается также в относительно низкотемпературных гидротермальных образованиях; примером последних могут быть золоторудные жилы и прожилки в серпентинитах месторождения Маралиха на Алтае, где бесцветный магнезиальный турмалин (бесцветный дравит) в виде игольчатых кристалликов тесно ассоциирует с хромистым парагонитом. Достоверные описания аутигенного турмалина осадочных пород сравнительно немногочисленны. В неметаморфизованных осадочных породах карбонатно-сланцевого комплекса бакальской свиты аутигенный турмалин наблюдается в виде регенерационных оторочек на кластических зернах этого минерала и в виде длинностолбчатых кристалликов.

Совокупность имеющихся данных позволяет отнести аутигенные полевые шпаты и турмалин осадочных пород к продуктам глубинного эпигенеза, который протекает при несколько повышенных температурах и не может быть отнесен к экзогенным процессам. Его роль в формировании аутигенных минералов подробно рассмотрена А. В. Копелиовичем (1965).

Для многих минералов характерно образование в весьма узком диапазоне термодинамических условий. Таковы брейтгауптит, киновар, козалит, геокронит, бурнонит, гессит, нагиагит, гаусманнит, браунит, роскоэлит, хлориты, гельвин. В эту же группу минералов входят таумасит, апофиллит и диккит, образование которых в месторождениях связано с циркуляцией магматогенных или вадозно-гидротермальных растворов. Отложение диккита в осадочных породах происходило из вадозно-гидротермальных растворов. Некоторые авторы допускают позднедиагенетическое образование диккита в осадочных породах без участия гидротермальных растворов; такое происхождение приписывается диккиту в карбонатных конкрециях — септариях Кладно (Чехословакия) и Донбасса, а также в триасовых песчаниках Австралии. Однако в типичных минеральных ассоциациях коры выветривания диккит не встречается.

Экзогенные процессы

Термодинамические условия при экзогенных процессах довольно однообразны и изменяются в незначительных пределах; решающую роль в минералообразовании играют химические и физико-химические особенности среды. Сопоставимые условия минералообразования могут создаваться в коре выветривания, зоне гипергенеза рудных месторождений, при седиментации, диагенезе и эпигенезе. Некоторые экзогенные конвергентные минералы (табл. 2) в основном характерны для

Таблица 2

Конвергентные экзогенные минералы

Минерал	Нахождение
Рамсделлит	Осадочные породы и руды, кора выветривания, зона окисления рудных месторождений
Бёрнессит	Осадочные породы, дно океана, кора выветривания, зона окисления рудных месторождений
Бёмит	Бокситы, осадочные породы, кора выветривания
Гипс	Осадочные породы, кора выветривания, зона окисления рудных месторождений
Вивианит	Осадочные железные руды, зона окисления рудных месторождений, торфяники
Сода (натрон)	Отложения содовых озер, редко кора выветривания

определенных процессов минералообразования и только в особых случаях возникают в иной обстановке. Такова сода — характерный минерал отложений содовых озер; в Хибинском щелочном массиве ее образование оказалось возможным благодаря ограниченной роли подвижной влаги в условиях холодного климата Заполярья.

* *
*

Конвергенция образования характерна для многих минералов; для некоторых из них она возможна в весьма широком интервале термодинамических условий. Теория конвергенции минералообразования разработана недостаточно. Помимо общих данных термодинамики и

физической химии при объяснении конвергенции должны учитываться вариации состава и структурных особенностей (политипия, степень упорядоченности) минералов, образующихся при различных условиях, характер среды и возможная длительность минералообразования. Несомненно, что существенную роль в объяснении конвергенции минералообразования могут сыграть экспериментальные исследования.

Важнейшей задачей исследований по типоморфизму минералов является выяснение специфических особенностей конвергентных минералов, входящих в генетически различные ассоциации.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТИПОМОРФИЗМА МИНЕРАЛОВ В ПОИСКОВЫХ ЦЕЛЯХ

Данные по типоморфизму минералов и минеральных ассоциаций могут играть значительную роль в решении задачи повышения эффективности геологоразведочных работ. Современные методы исследования позволяют не только расшифровывать физико-химические условия минералообразования, но и выявлять специфические минералы-индикаторы оруденения и типоморфные особенности минералов, которые можно использовать для определения направления поисковых работ, разбуровки рудопроявлений и прогнозной оценки месторождений на различных стадиях разведочных работ. Эти вопросы рассматриваются здесь на примерах, заимствованных главным образом из практики поисков редкометальных месторождений.

В последние годы произошла известная переоценка перспектив промышленных типов месторождений полезных ископаемых. Объектами горнодобывающей промышленности становятся преимущественно крупные пригодные для открытой разработки месторождения, чаще всего с мельчайшей вкрапленностью рудных минералов. Разработка таких месторождений (магматических, метасоматических, осадочно-эффузивных, осадочных и др.) приходит на смену добыче руд из жильных тел (гидротермальных и пегматитовых), в которых нередко встречаются крупные выделения минералов и на примере которых и были в свое время созданы основы учения о типоморфизме минералов. В месторождениях с очень мелкими выделениями рудных минералов типоморфными особенностями становятся не столько внешние морфологические признаки, сколько специфические черты их структуры и состава.

С каждым годом фонд легко открываемых, выходящих на поверхность месторождений уменьшается. Возникает новая задача разработки минералогических методов поисков скрытых месторождений и оценки многочисленных рудопроявлений, многие из которых на выходах не представляют практического интереса, но с глубиной, возможно, переходят в промышленные месторождения. Основываясь на типоморфных особенностях минералов и смене минеральных ассоциаций, для оценки рудопроявлений и прогноза оруденения на глубину в комплексе с другими методами можно успешно применять и минералогические методы.

Ниже рассматриваются примеры решения некоторых практических задач при помощи использования типоморфных признаков минералов и их ассоциаций.

Оценка потенциальной рудоносности гранитных массивов

Изучая типоморфные особенности темноцветных и акцессорных минералов, можно получить ценную информацию о потенциальной рудоносности гранитов. Известно, например, что содержание примесей рудогенных элементов (олова, тантала, вольфрама и др.) в биотите, ильмените и сфене неизменных гранитов характеризует их потенци-

альную рудоносность. Но в гранитах нередко проявлены постмагматические изменения, интенсивность которых резко возрастает по мере приближения к апикальным участкам интрузивов. При изучении гранитных массивов, расположенных вблизи рудных полей в горных районах Северного Тянь-Шаня и Памира, обнаженных на глубину до 1—1,5 км, а также кернов глубоких структурных скважин в некоторых массивах гранитоидов с редкометальным оруденением Восточной Сибири Л. Г. Фельдман, О. Д. Ставров, И. Н. Тимофеев и Г. П. Луговской выявили следующие особенности изменения состава минералов гранитов в вертикальном разрезе.

1. По мере приближения к апикальным участкам гранитоидных интрузивов слагающие их породы оказываются более сильно альбитизированными и грейзенизированными, возрастает содержание фторсодержащих минералов, в первую очередь топаза, литиевых слюд, в меньшей степени флюорита.

2. Непосредственно под кровлей вмещающих пород в гранитах появляются танталовые минералы (колумбит-танталит, микролит, стрюверит) и касситерит; в надынрузивных зонах развиты грейзены и кварцевые жилы с минералами олова, вольфрама, бериллия. По данным И. И. Четырбоцкой (1966 г.), содержание тантала и ниобия в касситеритах и особенно в вольфрамитах закономерно изменяется по мере удаления от массивов и является показателем наличия в гранитах танталового оруденения.

3. По мере приближения к апикальным участкам массивов в калиевых полевых шпатах гранитов увеличивается содержание рубидия и закономерно изменяется отношение $Rb:K$; одновременно увеличивается степень триклинности калиевых полевых шпатов (Сурков, Фельдман, 1970). В биотитах увеличивается содержание лития и фтора; в танталоносных гранитах биотит замещается протолитионитом, циннвальдитом, криофиллитом и лепидолитом. При возрастании содержания лития в слюдах, в них падает содержание тантала, а отношение $Ta:Nb$ увеличивается. Интенсивность изменения биотита является показателем рудоносности гранитов. Закономерно изменяются и акцессорные минералы. Монацит замещается флюоцеритом, по которому в апикальных участках интрузивов развиваются флюорит и бастнезит. Ильменит замещается рутилом или анатазом; при этом содержание в рутиле ниобия и тантала увеличивается до его перехода вблизи кровли массива в ильменорутил и стрюверит. В цирксонах возрастает содержание гафния.

Таким образом, по особенностям состава минералов гранитов можно судить о вероятной рудоносности гранитных массивов и уровне их эрозионного среза. Состав минералов в надынрузивных зонах дает возможность прогнозировать нахождение расположенных на глубине массивов с танталовым оруденением.

Необходимо подчеркнуть, что к оценке потенциальной рудоносности гранитов по минералам-индикаторам следует подходить крайне осторожно. Следует учитывать геохимические особенности той или иной провинции, интенсивность и характер развития постмагматических процессов в гранитоидах и некоторые другие факторы. При этом следует иметь в виду, что содержание рудогенных элементов в минералах-носителях и минералах-концентраторах первичных магматических гранитов изменяется при развитии в них автотасоматических процессов. В одних минералах-индикаторах по мере усиления этих изменений происходит увеличение содержаний рудогенных элементов (например, тантала в ильмените и колумбите метасоматически измененных гранитов), а в других (например, в биотит-циннвальдите) — уменьшение содержания тех же элементов.

Выявление связи месторождений с интрузивными комплексами

Многочисленные гидротермальные месторождения редких и некоторых других металлов обнаруживают связь не только с гранитами, но и с субщелочными гранитоидами и щелочными породами. Изучение типоморфизма широко распространенных гидротермальных минералов — кальцита, флюорита, апатита — позволяет решить вопрос, какие именно интрузивы являются материнскими для оруденения. Если руды генетически связаны с щелочными породами, в этих минералах обнаруживаются резко повышенные содержания стронция и редких земель цериевой группы, часто встречаются фторкарбонаты редких земель (бастнезит, паризит). Для рудопроявлений, связанных с субщелочными гранитоидами (граносиенитами), характерны наличие редких земель цериевой и иттриевой групп, ассоциация ферриторита, малакона и жсенотима, появление специфических бериллиевых минералов, не содержащих алюминия (бертрандита, фенакита, гентгельвина, лейкофана).

Использование типоморфных минералов шлихов для поисков коренных месторождений определенных генетических типов

Минералы-индикаторы оруденения все более широко используются при шлиховом анализе (например, поиски алмазных трубок по минералу-индикатору пиропу). В ряде третичных россыпей Украины встречаются бадделеит и циркелит, ассоциация которых характерна только для карбонатитов. Следовательно, по южному обрамлению Русской платформы должны располагаться массивы ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов, которые пока еще не обнаружены. Они перекрыты, по-видимому, поздне третичными или четвертичными отложениями. Выявление подобных минералов-индикаторов и практическое использование их при поисках является весьма актуальной задачей.

Следует обратить внимание всех минералогов, занимающихся шлиховым анализом, на необходимость более полной характеристики типоморфных особенностей минералов шлихов.

Оценка отдельных рудопроявлений по типоморфным минералам

На оценку рудопроявлений, открываемых при проведении поисков, затрачивается много средств и времени, в то время как использование минералов-индикаторов позволяет значительно упростить эти работы. Так, например, в процессе поисков танталоносных массивов вскрывались и опробовались десятки интрузивов амазонитовых гранитов. Между тем промышленное значение имеют только те массивы, которые содержат в значительном количестве топаз, слюды типа криофиллита-лепидолита и касситерит. Только совокупность этих трех минералов может служить надежным индикатором танталоносности пород. Известно, что цезиевый минерал поллуцит весьма трудно диагностируется в полевых условиях; он распределен в пегматитах крайне неравномерно, в связи с чем при поисках приходится вскрывать большое количество пегматитовых тел. Типичным и широко распространенным спутником поллуцита является лепидолит. В телах, содержащих поллуцит, в лепидолитах отмечается повышенное содержание цезия, которое обычно превышает содержание рубидия (Гинзбург, 1954). Это позволяет по лепидолитам проводить оценку поллуцитовых пегматитов.

При поисках бериллиевых месторождений, относящихся к промышленно важной флюорит-бертрандит-фенакитовой формации, можно воспользоваться типоморфными особенностями флюорита. Появление в известняках на контакте с алюмосиликатными породами темно-фиолетового, почти черного флюорита, пронизанного сетью тончайших бе-

лых прожилков, является наилучшим признаком бериллиевой минерализации. Подобных примеров можно привести много.

Предварительную оценку отдельных рудных точек можно производить по свалам и «курумникам» (каменным россыпям), с использованием типоморфных особенностей минералов, что позволит сэкономить значительный объем горных работ.

Поиски по минералам-индикаторам скрытых рудных тел

Появление среди измененных осадочно-метаморфических толщ таких минералов, как топаз, флюорит, литиевые слюды, берилл, а среди зон щелочного метасоматоза — криолита может служить указанием на нахождение на глубине рудных тел с редкометальным оруденением. Так, над массивами танталоносных гранитов, залегающих в песчано-сланцевых толщах, ореол развития мелких кристаллов топаза достигает 40—50 м, а зона распространения литиевых слюд — 150 м. Над не вскрытыми на поверхности телами редкометальных пегматитов, залегающими в амфиболитах или габбро, постоянно наблюдаются ореолы развития литиевой роговой обманки — голмквистита, надежного минерала-индикатора фиолетового цвета; в песчано-сланцевых породах развиваются биотит, обогащенный литием и цезием, а также турмалин. В скарнированных известняках над телами флюорит-берtrandит-фенакитовых руд наблюдается широкий ореол эпидотизации и флюоритизации, по которому можно предсказывать нахождение руд на глубине.

Оценка глубоких горизонтов месторождений по типоморфным особенностям минералов

У многих минералов типоморфные особенности изменяются с глубиной. В первую очередь изменяются тонкие особенности их состава: содержание одних элементов-примесей с глубиной увеличивается, а других — уменьшается. Количественное соотношение тех и других в минерале определенного горизонта является показателем уровня вскрытия рудного тела, а следовательно, и его характера на большой глубине. Так, изучение содержания элементов-примесей в касситеритах разных горизонтов разрабатываемых месторождений позволило Н. Н. Никулину (1967) установить, что в касситерите одной и той же генерации содержание индия с глубиной падает, а содержание ниобия увеличивается; это позволяет по отношению $In:Nb$ приблизительно определять, с какой глубины взят образец или каков уровень среза рудного тела. Таким же индикатором для галенита является отношение $Sb:Bi$ (в некоторых районах $Ag:Au$), для касситеритов и ильменитов из метасоматически измененных гранитов — отношение $Ta:Nb$, для биотитов — $Li:Sc$ и $Li:Zn$ и т. д. Анализ имеющегося материала показывает, что наибольшее значение для поисков могут иметь особенности состава минералов, содержание и количественное соотношение в них ряда элементов-примесей. Изменение физических свойств минералов является следствием изменения их состава.

К хорошим индикаторам оруденения должны быть отнесены широко распространенные минералы, структуры которых характеризуются наличием различных координационных полиэдров и большой изоморфной емкостью (слюды, особенно рядов биотит — флогопит и биотит — лепидолит, турмалины, амфиболы, астрофиллит, сфен, апатит и др.). Статистические расчеты показывают, что при использовании в качестве индикатора не одного минерала, а двух- или трехминеральной ассоциации надежность прогнозов резко возрастает.

Геологи рудничной службы пока еще недостаточно используют типоморфные особенности минералов при документации горных выра-

боток, мало собирают данных об изменении с глубиной состава и свойств минералов. Современные задачи практики требуют умения в полевых условиях выявлять типоморфные особенности минералов-индикаторов с тем, чтобы по ним оперативно направлять поисковые, ревизионные и разведочные работы.

Для усиления таких работ необходимо создание подвижных полевых минералого-аналитических лабораторий, которые позволяли бы в полевых условиях выделять мономинеральные фракции и быстро их анализировать. Заслуживает внимания опыт ВИМСа по созданию подобной лаборатории, смонтированной на автомашине (Разумная и др., 1969). Эта лаборатория включает миниатюрный цех дробления (работающий от походной электростанции), куда поступают пробы массой от 1—5 г до 100—200 кг. Лаборатория оборудована малогабаритными приборами, гравитационным столиком, винтовым сепаратором, электромагнитом, а также ядерно-физической (рентгено-радиометрической) аппаратурой. После дробления проб и выделения мономинеральных фракций последние анализируются на ядерно-физических приборах.

Испытания лаборатории показали, что за 6 ч работы в полевых условиях на одном рентгено-радиометрическом приборе «Минерал-3» из навесок порядка 5—10 г можно сделать количественных определений: Nb_2O_5 или Ta_2O_5 — 10—15, Rb_2O или Cs_2O — 15—20, SnO_2 — около 30. Нижний предел чувствительности определений 0,005% (для пятиокиси тантала — 0,01%). Время от начала обработки пробы массой 10 кг до получения результатов количественного анализа мономинеральной фракции — 4—5 ч. Испытание такой походной лаборатории в условиях Восточного Забайкалья, Памира и Киргизии показало, что задачи поисково-ревизионной партии при использовании подобной лаборатории могут быть выполнены в 3—4 раза быстрее, нежели они решаются в настоящее время. Усовершенствование подобных лабораторий, серийный их выпуск и внедрение в практику работ геологических управлений и экспедиций является актуальной задачей.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ ИЗОМОРФИЗМА

Важнейшими из геологических факторов изоморфизма являются:

- 1) регионально-металлогенический,
- 2) петрологический,
- 3) температура,
- 4) давление.

Регионально-металлогенический фактор определяет присутствие какого-либо элемента в виде изоморфной примеси в минералах, как следствие его повышенных содержаний в горных породах района или рудах данной провинции. Так, общее повышенное содержание стронция в щелочных нефелиновых сиенитах Кольского полуострова сказывается в том, что он в заметных концентрациях входит в состав апатита, сфена, флюорита, натрово-марганцового титаносиликата — лампрофиллита, присутствует в эвдиалите и ряде других кальцийсодержащих минералов этой провинции (Герасимовский и др., 1969).

Повышенное содержание таллия в породах Южно-Таджикской металлогенической зоны альпийского возраста, по В. В. Иванову (1966), имеет следствием его концентрацию в низкотемпературных свинцово-цинковых рудопоявлениях; сфалерит, галенит и пирит в них в несколько раз обогащены таллием по сравнению со средним содержанием его в этих минералах. Повышенные содержания таллия в сфалерите и ярозите характерны и для сурьмяно-ртутно-мышьяковой минерализации Гиссаро-Алайской металлогенической зоны. Н. Т. Воскресенская и др. (1962) установили повышенное содержание таллия в ряде ги-

пергенных образований этих районов (марганцевые окислы, угли и т. д.).

Селен и теллур относятся к числу характерных элементов Уральской металлогенической провинции и являются неизменными спутниками почти всех уральских сульфидных минералов колчеданной формации.

Очень характерными металлогеническими индикаторами могут служить сфалериты: если присутствие кадмия и галлия типично почти для каждого сфалерита, то индий характерен для темноокрашенных железистых сфалеритов некоторых месторождений Сибири и Киргизии, таллий — для клейофанов месторождений Закавказья; кобальт и ртуть (обычно отсутствующие в сфалеритах) обнаружены в сфалеритах месторождений Словакии. Это дает возможность использовать минералы-носители редких элементов в качестве геохимических индикаторов металлогенических особенностей того или иного региона.

Петрологический фактор, являющийся вторым по значению геологическим фактором изоморфизма, определяет присутствие тех или иных микропримесей в минералах, их связь с кислыми, основными или щелочными магмами. Однако, если несколько десятилетий назад можно было уверенно говорить о характерных химических элементах кислых, основных или щелочных магм, то по мере расширения исследований число характерных для определенных магм элементов не возросло; например, показано, что повышенные содержания ванадия свидетельствуют о генетической связи не только с основной, но и с щелочной магмой, а также о том, что в данном случае происходила ассимиляция осадочных пород, обогащенных органическим веществом и ванадием.

Для установления связи с основными породами более благоприятным признаком служат повышенные содержания хрома и, в частности, повышенное хром-ванадиевое отношение или заметное преобладание никеля над кобальтом. Поэтому для определения связи с той или иной магмой полезнее использовать не качественные данные о присутствии отдельных элементов, а их количественное соотношение. Так, повышенные отношения ниобия к танталу, церия к иттрию, циркония к гафнию могут указывать на вероятную связь не с кислой, а с щелочной магмой. Стронций-бариевое отношение меньше в дериватах кислой магмы, чем в основной и особенно щелочной магмах. Накопление скандия в конце пегматит-пневматолитового процесса характерно для месторождений, связанных с кислыми магмами, так как при кристаллизации магнезиально-железистых силикатов на ранних стадиях затвердевания основной магмы происходит изоморфный захват скандия, он рассеивается в пороодообразующих силикатах и его нет в продуктах поздних стадий кристаллизации.

Температура влияет на состав изоморфных смесей, играющих в геологии огромную роль. Для минералов с большим температурным интервалом кристаллизации изменение состава очень хорошо можно проследить на примере турмалина, который, как показали исследования В. Кунитца (W. Kunitz, 1929 г.), в ходе кристаллизации претерпевает следующие изменения: высокотемпературный темно-бурый магнезиальный дравит сменяется черным железистым шерлом, затем кристаллизуется полихромный турмалин и далее — розовый литиево-алюминиевый рубеллит.

Для сфалерита в месторождениях, где он выделялся в широком температурном интервале, характерно уменьшение содержания железа (Г. Куллеруд пытался использовать сфалерит как геологический термометр). Внешне это проявляется в переходе от черных марматитов к бурым (обычным) сфалеритам и к желтым или зеленоватым клейофанам. Для марматитов типоморфной микропримесью служит индий,

для бурых сфалеритов — галлий, а для клейофанов — кадмий и таллий.

В ходе магматическо-пегматитовой кристаллизации в калиевом полевоом шпате увеличивается содержание рубидия, таллия и цезия.

Во многих магнезиально-железистых силикатах наблюдается переход с понижением температуры от магнезиальных к железистым и особенно к марганцовистым разностям. Это часто используется в качестве примера изовалентного изоморфизма: согласно представлениям В. М. Гольдшмидта, с понижением температуры должно возрасть количество элементов с большим ионным радиусом. Однако в ряду вольфраматов марганцовистые (гюбнеритовые) разности более высокотемпературны, чем железистые (ферберитовые). Используя эти данные, всегда следует помнить о том, что в природе существуют не изолированные системы из двух изоморфных компонентов, а многокомпонентные системы, в которых действуют законы распределения. Выделение какого-либо одного минерала (например, титаномагнетита в габбро-пироксенитах) сильно сказывается на содержании компонентов (железа, титана) в самой системе и других выделяющихся из нее минералах.

Изменение содержания изоморфных примесей в минералах гидротермальных месторождений, связанное с понижением температуры, особенно ярко проявляется в многостадийных (полиасцендентных) месторождениях, образованных путем последовательного поступления растворов, состав которых соответственно изменялся.

Так, изоморфная примесь селена и теллура в пиритах в известном интервале возрастает с понижением температуры. Резкие колебания содержания селена и теллура в почти мономинеральном колчеданном месторождении (если оно не обусловлено микровключениями теллуридов и селенидов) объясняется разными содержаниями селена и теллура в пиритах отдельных генераций; такие генерации устанавливаются по структурам и текстурам руд. Ниже определенных температур изоморфная емкость у многих минералов резко уменьшается, и элементы изоморфных примесей приобретают способность выделяться в виде самостоятельных минералов.

Давление — четвертый геологический фактор изоморфизма — определяет глубину формирования и тот тектонический режим, при котором протекали процессы кристаллизации. По принципу Ле-Шателье чем выше давление, тем меньший объем стремится занять тело и тем устойчивее более плотные полиморфные модификации, а в изоморфных смесях более устойчивыми будут примеси, обладающие меньшими размерами ионов. В свое время нами (Щербина, 1965) это было показано на примере гранатов: кальциево-железистый гранат, типичный для близповерхностных скарнов, на глубине сменяется кальциево-глиноземистым гранатом — гроссуляром. На большой глубине в поздних пегматитах гранат уже представлен марганцовисто-глиноземистой разностью — спессартином.

В гранитах, образовавшихся на еще большей глубине, в качестве аксессуарного минерала встречается железисто-глиноземистый алмадин, а в образовавшихся при очень больших давлениях эклогитах гранат представлен пиропом. Следовательно, происходит последовательное уменьшение ионных радиусов катионных элементов гранатов. Соответственно в эклогитах ильменит обогащается магнезиальным компонентом — гейкилитом, а в гипабиссальных интрузиях нефелиновых сиенитов — пиррофанитом, т. е. компонентом, содержащим марганец, у которого ионный радиус больше, чем у железа. Та же зависимость наблюдается и в изоморфном ряду эпидотов: чем глубже они образуются, тем больше окисное железо в них заменяется алюминием, обладающим меньшим ионным радиусом.

При процессах метаморфизма, когда действует несколько факторов, ведущая роль принадлежит давлению, поэтому перераспределение изоморфных примесей в ряде случаев соответствует вышеприведенным закономерностям. Это проявляется в выносе рублидия и таллия из калиевых полевых шпатов в растворы зоны метаморфизма с заимствованием из них или из окружающих минералов калия и натрия. В калиевых полевых шпатах метаморфических пород рублидия меньше, чем в калиевых полевых шпатах гипабиссальных гранитоидов. При процессах метаморфизма и перекристаллизации титан из изоморфной примеси в биотитах и амфиболах обособляется в виде рутила.

Как это было показано в 1941 г. Ф. Хегеманном и позднее подтверждено Б. Цамбелом и Я. Ярковым (Cambel, Jarkovsky, 1969), о степени метаморфизма можно судить по возрастанию содержания никеля в пирротине с одновременным выносом кобальта, который входит в пирит. В результате совокупного действия давления, температуры, щелочности или кислотности среды очень многие минералы претерпевают полиморфные превращения (графит — алмаз, тридимит — кристобалит, марказит — пирит), для некоторых из них (молибденит, сфалерит) характерно явление политипии. Являясь продуктами воздействия различных геологических факторов, полиморфные разности характеризуются определенным комплексом изоморфных примесей. Так, если для кальцита характерными микропримесями могут быть марганец, железо, кобальт, магний, то для арагонита это стронций, барий, свинец. В пирите содержится значительно большее число элементов-примесей и многие из них в более высоких концентрациях, чем в марказите. Однако марказит содержит иногда такие количества мышьяка, таллия, сурьмы, какие неизвестны в пиритах. Очень интересной задачей будет сопоставление микропримесей рутила, брукита и анатаза, образовавшихся в одном и том же месторождении.

Таким образом, изоморфные примеси очень чутко реагируют на изменение физико-химических параметров, характеризующих геологическую обстановку, и отражают особенности геохимических провинций, являясь ценным геохимическим индикатором.

ВКЛЮЧЕНИЯ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ В МИНЕРАЛАХ И ИХ ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

При разработке проблемы типоморфизма минералов важным источником информации могут служить особенности различных включений в минеральных зернах и агрегатах. Такая информация может быть получена в результате изучения микроморфологии ограненных и полугограненных вакуолей, их распределения, а также при исследованиях состава и фазового состояния веществ, заполняющих вакуоли. Результаты исследований позволяют судить о геохимическом своеобразии минералообразующих систем — растворов и расплавов — по их включениям, законсервированным в минералах. Этот путь познания генезиса минералов еще недостаточно используется в практике минералогических работ, между тем в сочетании с другими исследованиями он может иметь существенное значение.

Как известно, форма и микрорельеф стенок вакуолей отражают черты внешнего облика включающего их кристалла-хозяина. Например, высокотемпературные (пирогенные) кристаллы кварца характеризуются развитием вакуолей дипирамидальной формы, без призмы (рис. 1), тогда как в гидротермальном кварце фиксируются негативные кристаллы гексагонального и тригонального облика с гранями призмы (рис. 2, 3). Таким образом, даже в неограненных зернах и песчинках минералов можно установить признаки свойственной им первичной кристалломорфологии.

Зонарное и секториальное строение кристаллов может исследоваться по распределению не только твердых включений или изоморфных примесей, но и первичных включений материнских растворов и расплавов. Получаемые при этом данные важны для понимания природы неоднородности минералов, эволюции их облика в процессе кристаллизации. Можно подойти с «мерой и числом» к характеристике относительных изменений термодинамических параметров минералообразования, сравнивая особенности включений соседних зон роста кристаллов. Методом гомогенизации, например, может изучаться ход изменения температуры в процессе кристаллизации. Изменения концент-

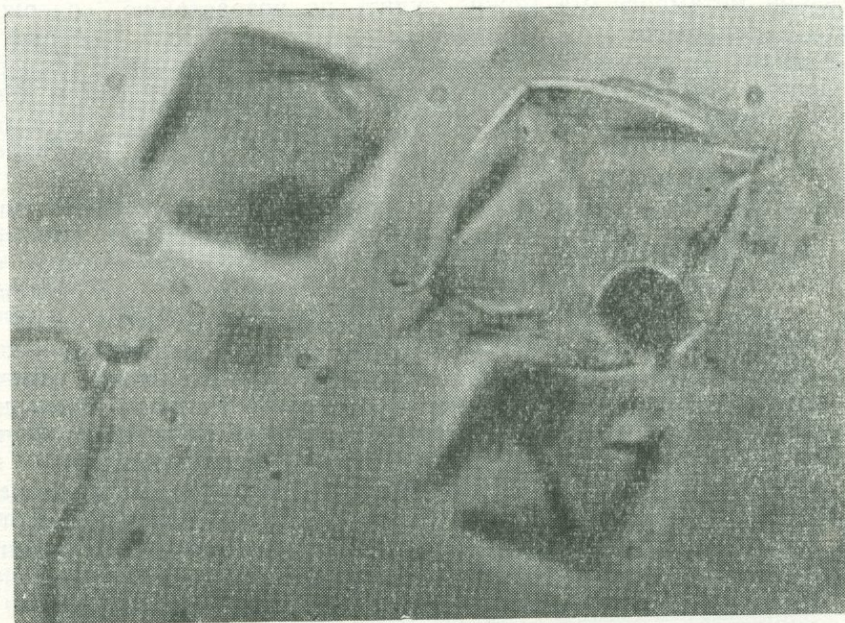


Рис. 1. Стекловатые включения дипирамидальной формы с газовыми пузырьками в фенокристаллах кварца порфиров. Увел. 300

рации растворов устанавливаются с использованием метода криометрии (замораживания включений), поскольку точка замерзания зависит от минерализации раствора. В ряде случаев можно решать этот вопрос, измеряя объемы, занимаемые в вакуолях твердым, газообразным и жидким веществом. Скопления вакуолей иногда очерчивают во внутренних частях зерен минералов контуры поверхностей, корродированных растворами или расплавами вследствие нарушения минеральных равновесий при изменении термодинамических условий.

Вариации удельного веса кварца (Н. П. Ермаков, Н. И. Мязь, 1957 г.) зависят от количества газовых и жидких включений, входящих на единицу объема этого минерала, что сказывается также на различиях потере при прокаливании. Количество включений отражается и на степени прозрачности минералов, а иногда и на их окраске. Состав и количество включений влияют на результаты спектральных анализов мономинеральных фракций (Ермаков, 1950), особенно при наличии в кристаллах многофазовых включений. В тех случаях, когда минералы-узники и растворимые соли сохраняются в минеральном веществе при его дроблении и истирании, анализы проб обнаруживают наличие многих элементов, не входящих в кристаллические решетки минералов (рис. 4, 5, 6).

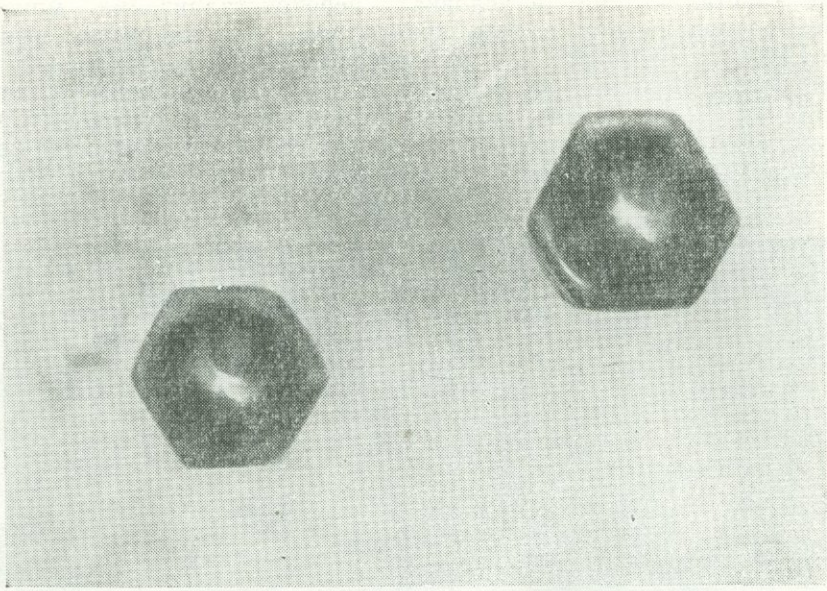


Рис. 2. Газовое включение в высокотемпературном гексагональном кварце. По периферии негативного кристалла — конденсат жидкости. Увел. 300

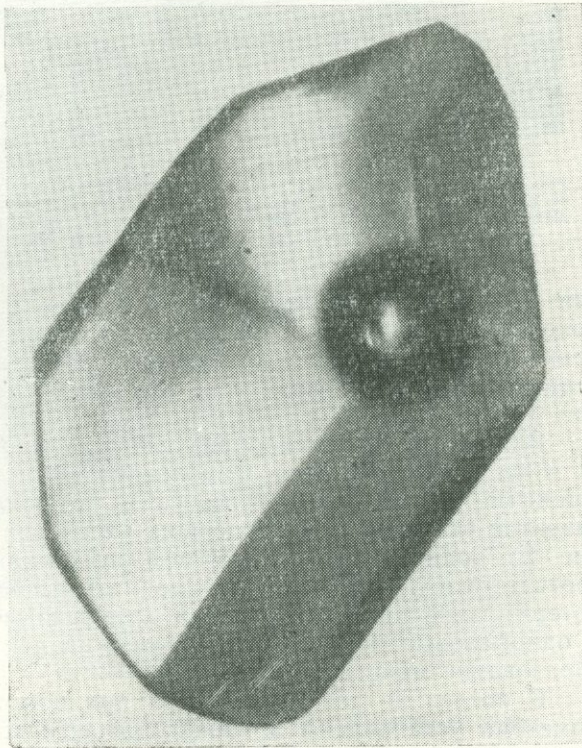


Рис. 3. Жидкое включение в низкотемпературном тригональном кварце. Увел. 300

Особенности первичных, мнимовторичных и вторичных включений минералообразующих сред в ряде случаев позволяют судить о механизме кристаллизации и условиях перекристаллизации минералов. Своим расположением в теле кристаллов они, например, выявляют слоистый (ступенчатый) или многоглавый рост кристаллов, условия временного голодания растворов и т. д. Мнимовторичные включения в сетчатых (сотовых) кварцах, как показал Ю. А. Долгов (1957), свидетельствуют не только о трансформации структуры минерала-хозяина (α - β переход), но и указывают на резкий спад температуры и давле-

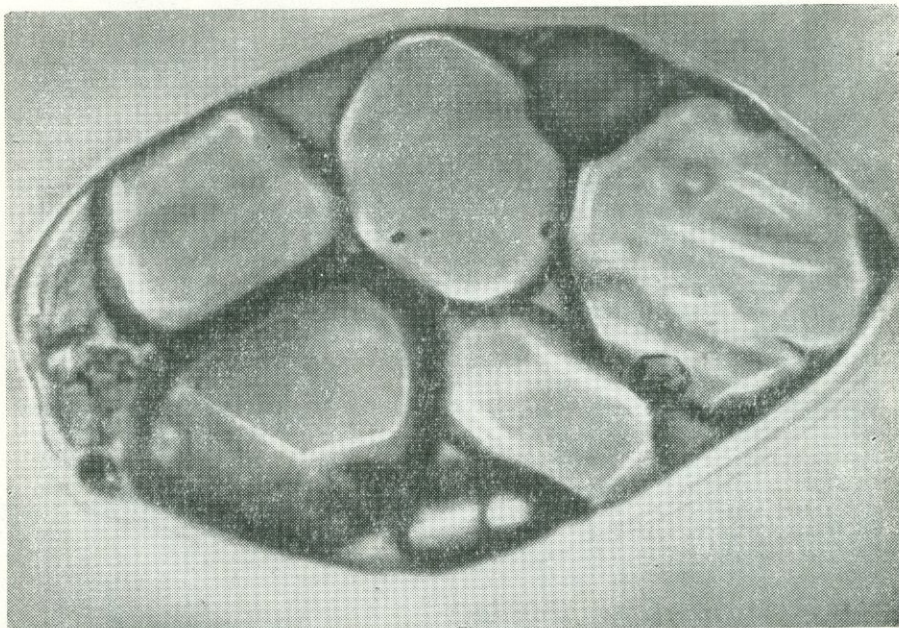


Рис. 4. Кристаллофлюидное включение расплава-рассола в ранней зоне топаза вольских пегматитов. В заполнении негативной вакуоли существенно преобладают (свыше 10 твердых фаз) галогениды и силикаты; в интерстициях — жидкая фаза; снизу слева — сплюснутый газовый пузырек. Увел. 500

ния при минералообразовании в быстро открывающихся трещинных полостях. Признаки взрыва газовой-жидких включений в природных условиях указывают на резкий подъем температур после завершения минералообразования, например, под воздействием более поздних интрузий.

Включения минералообразующих растворов и расплавов по составу и фазовому состоянию заполнения вакуолей сами по себе являются важными показателями генезиса включающих минералов. Например, развитие включений затвердевших расплавов (см. рис. 1), газовых (см. рис. 2), водных двух- и многофазовых включений (см. рис. 3, 5, 6) соответственно указывает на магматическое, пневматолитовое и гидротермальное происхождение, а двухфазовые с небольшим пузырьком и однофазовые жидкие включения — на тепловодное и холодноводное образование минералов (рис. 7, 8).

В последние два десятилетия при помощи методов минералотермометрии установлены признаки, свидетельствующие о вскипании растворов при быстром спаде давления; они фиксируются наличием семейств одновременно образовавшихся газовых и жидких включений в пределах одной и той же зоны роста кристаллов или одной залеченной трещины минерала.

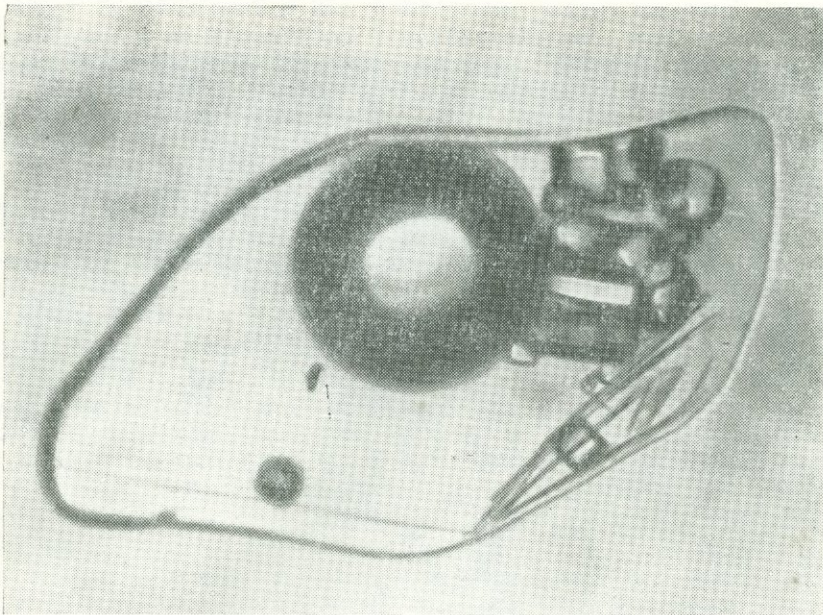


Рис. 5. Жидкое многофазовое включение гидротермальной рапы во флюорите из пегматитов. Справа от газового пузырька выделились из многокомпонентного раствора около 15 минералов-узников. Увел. 300

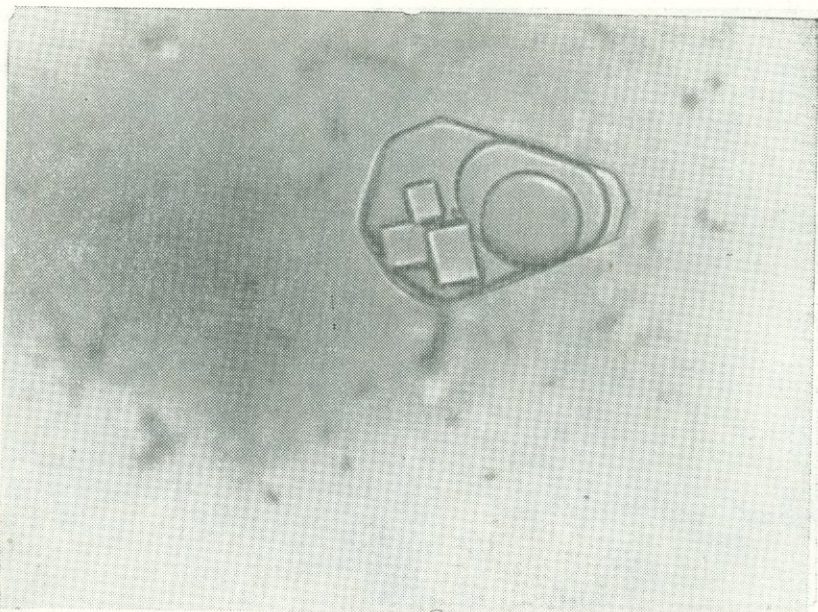


Рис. 6. Водно-углекислосое шестифазовое включение полуограненной формы во флюорите. Увел. 90

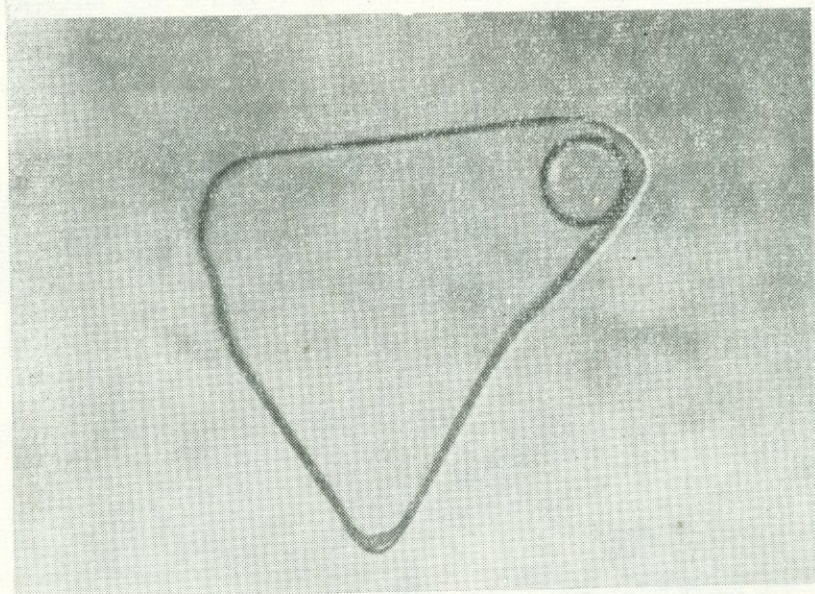


Рис. 7. Уплощенное двухфазовое жидкое включение в низкотемпературном флюорите. Увел. 160

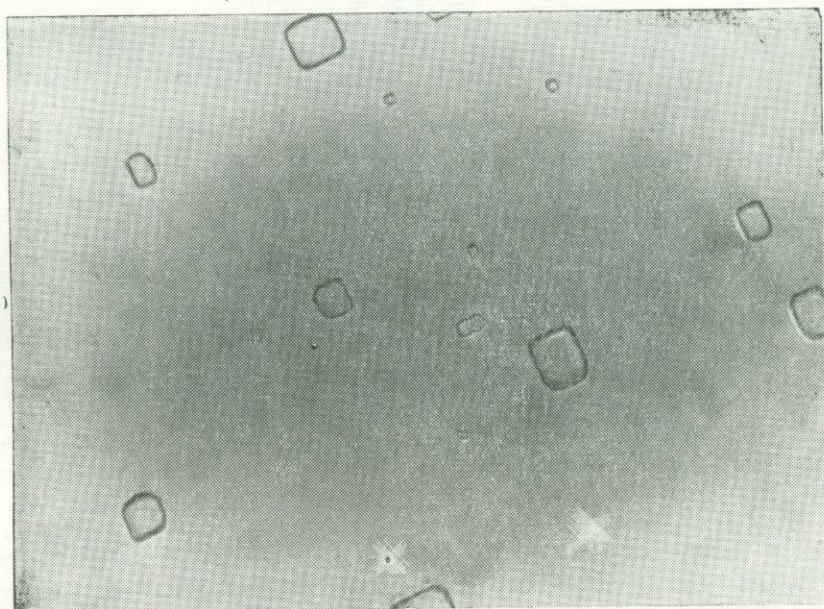


Рис. 8. Однофазовые жидкие включения в низкотемпературном галите. Увел. 90

При изучении минералов магматических пород удается обнаружить наличие в вакуолях стекла или полнокристаллического вещества. Эти особенности в совокупности с общими геолого-тектоническими данными могут использоваться как показатели разных условий формирования эффузивов и интрузивов (гипабиссальных или абиссальных).

Включения стекла с газовыми пузырьками, а иногда и с минералами-узниками обычны для фенокристаллов эффузивных пород Земли и Луны. По результатам исследований Э. Роддера и П. Вейблена (Rodder, Weiblen, 1970) в оливинах толеитовых базальтов Луны содержатся первичные включения вулканического стекла с газовым пузырьком и двумя минералами-узниками: ильменитом и сульфидом (тройлитом?), свидетельствующими о большом насыщении захваченных капель магмы железом, титаном и, возможно, серой.

Кристаллофлюидные включения в минералах пегматитов (см. рис. 4) содержат кроме крупных обособлений газов большой объем вещества в виде минералов-узников из групп силикатов и галогенидов.

Разновидности включений аэрозолей, иногда встречающиеся в минералах, подтверждают возможность коллоидно-пневматолитового минералообразования, впервые указанную в 1955 г. Ф. В. Чухровым в его книге «Коллоиды земной коры». Так, при исследовании включений в кварце из некоторых камерных пегматитов удалось заметить на стенках вакуолей тончайшие пленки, расчлененные сетью трещин; судя по всем признакам, это — трещины синерезиса. При нагревании эти пленки исчезают, а полость включения заполняется туманообразным веществом, которое может рассматриваться как аэрозоль (рис. 9). Специфические включения жидких гидрозолей дают основание делать вывод о коллоидно-гидротермальном минералообразовании (рис. 10).

Исследования много- и двухфазовых включений, гомогенизирующих в жидкую фазу, позволяют демонстрировать образование минерала из истинных (ионно-молекулярных) водных растворов и дают информацию о температурных и иных условиях гидротермального минералообразования на различных стадиях гидротермального процесса.

Многие обещают дать начавшиеся исследования минералов-узников многофазовых включений (иногда 25—30 твердых фаз в каждом включении, см. рис. 5) с применением нагревания и охлаждения, в результате которых минералы растворяются или перекристаллизуются с резким изменением форм индивидов при определенных температурах.

Типоморфизм включений должен рассматриваться как существенная часть общей программы типоморфизма минералов и заслуживает большого внимания исследователей.

ТИПОМОРФНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

Достигнутый в последние годы прогресс в разработке проблем типоморфизма почти не вышел за рамки качественных оценок изменения условий минералообразования. К сожалению, эти оценки не всегда оказываются однозначными. Для количественной характеристики этих условий недостаточно знать структурные особенности, состав и даже эволюцию свойств одного минерала. Необходима информация о любых возможных изменениях в структуре и (или) составе сосуществующих минералов. Это дает возможность использовать соотношения типоморфных характеристик («коллективные свойства») для вывода количественных зависимостей констант равновесий минералов от изменения тех или иных внешних параметров (T , p , pH , pO_2 , p_{H_2O} и т. п.) минералообразования. Именно такой смысл был вложен в понятие «фазовое соответствие» (Перчук, 1968, 1970).

Однако нельзя говорить о коллективном проявлении типоморфных характеристик сосуществующих минералов, если неизвестны эффекты

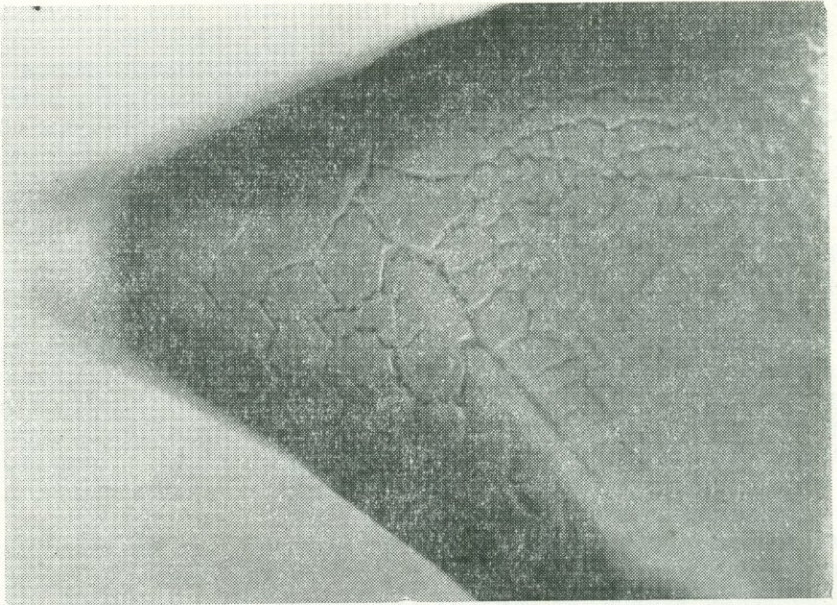


Рис. 9. Фрагмент включения в кварце из пегматитов Волыни. Слева конденсат жидкости (светлое), справа узор синерезиса на затвердевшей пленке геля, покрывшей стенку вакуоли. Увел. 300

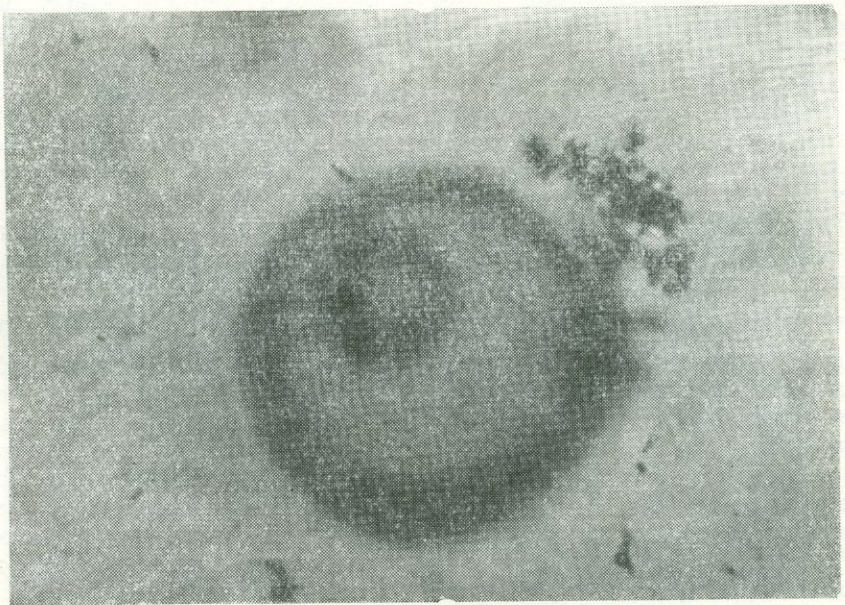


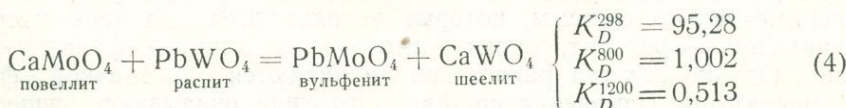
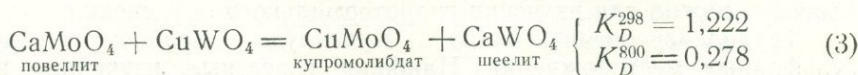
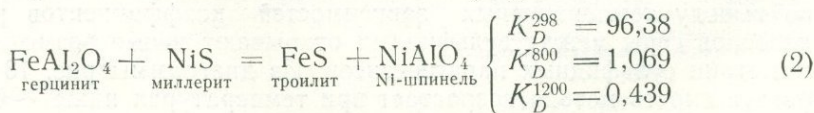
Рис. 10. Коллоидное включение синеретической жидкости с газовым пузырьком в опаловидном халцедоне из базальтов р. Нижней Тунгуски. По периферии — зона обезвоживания геля кремнезема. Увел. 300

влияния тех или иных внешних факторов равновесий, в частности температуры и давления. Выявление закономерностей, связывающих состав и свойства сосуществующих минералов с внешними условиями их образования, — теоретическая основа проблемы фазового соответствия. Последующая градуировка этих эффектов — задача прикладная и ее решение необходимо для создания минералогических термометров, барометров, рН-метров, Eh-метров и др.

В настоящее время обнаружен целый ряд эффектов влияния температуры (Т. Ф. Барт, Л. Л. Перчук) и давления (В. С. Соболев, А. А. Маракушев, Л. Л. Перчук, Г. Чишнер) на равновесия порообразующих минералов, т. е. на соотношения их типоморфных характеристик. Наибольшее влияние температура оказывает на обменные равновесия водных и безводных минералов. По нашим данным, с ростом t более электроположительный металл перераспределяется из первых во вторые. В общем случае справедливо правило: если рассматривать два катиона, то перераспределение их между двумя силикатами тем выше, чем больше разница в силе кремнекислотного радикала и чем более резко проявлено различие в категориях их симметрии.

На основе установленных закономерностей создана целая система минералогических термометров и барометров (Перчук, 1968, 1970). Точность их различна и определяется величинами ΔS и ΔV обменных реакций. Некоторые из них недавно были экспериментально проверены. Например, для тройной точки полиморфных модификаций Al_2SiO_5 нами были получены: $t=620^\circ C$, $p=5,0-5,5$ кбар. Точно такие же параметры получены недавно экспериментально (Richardson e. a., 1969). Строгое совпадение $T-p$ -параметров устанавливается для синтетического эклогита (Green, 1969; $p=18$ кбар, $t=1230^\circ C$), в котором магнетизальность клинопироксена и граната соответственно равна 0,70 и 0,56. По диаграмме фазового соответствия порода этого состава, по нашим данным, образовалась при $t=1230^\circ C$ и $p=18$ кбар.

Однако не только распределение изоморфных компонентов, таких, как Fe и Mg, Na и K, Fe^{3+} и Al и др., позволяет получить информацию о $T-p$ -условиях минеральных равновесий. Не менее эффективны температурные зависимости коэффициентов распределения K_D для элементов-примесей. Примером может служить термометр, созданный на базе зависимости K_D^{Ni} от температуры в паре оливин+авгит из базальтов (Näkli, Wright, 1967). Неплохие результаты получают по данным распределения скандия между биотитом и гранатом. Широкие возможности, по-видимому, кроются в исследованиях температурных зависимостей коэффициентов распределения некоторых примесей в парах типа «окисел+окисел», «сульфид+окисел», «сульфид+сульфид». Так, например, по данным А. А. Маракушева и Н. И. Безмена (1971 г.), константы равновесий для обменных реакций сульфидов и окислов изменяются весьма значительно.



Величины констант рассчитаны по изобарным потенциалам (справочные данные). Если пренебречь возможными отклонениями систем от идеальных условий, то легко можно получить изобарические ($p = 1$ атм) зависимости $\lg K_D$ от температуры. На рис. 11 выведены соответствующие кривые, которые после экспериментального уточнения могут служить приближенными минералогическими термометрами; пока они иллюстрируют лишь общую зависимость — эффект смещения равновесий с температурой.

Значительные успехи достигнуты в последние два года в области «изотопной термометрии». Благодаря теоретическим разработкам

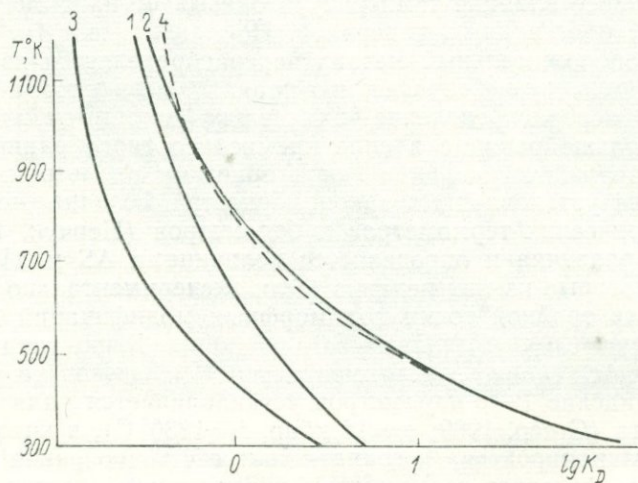


Рис. 11. Зависимость констант обменных равновесий (кривые 1—4) от температуры по расчетным данным А. А. Маракушева и Н. И. Безмена (1970 г.)

Х. П. Тэйлора и Р. Г. Колемана (Taylor, Coleman, 1968), Д. Бачинского (Bachinski, 1969), а также экспериментам Е. И. Донцовой, И. Гротенбоэра и Х. П. Шварца (Grootenboer, Schwartz, 1969) стало возможным оценивать температуры равновесий минералов не только переменного, но и постоянного состава.

Х. П. Тэйлор и Р. Г. Колеман использовали экспериментальные данные по распределению O^{18}/O^{16} в зависимости от температуры равновесий магнетит + вода, кварц + вода, мусковит + вода и построили ряд кривых (рис. 12), связывающих логарифмы коэффициентов разделения с температурой для двухминеральных равновесий. На основе этих кривых они оценили температурные условия метаморфизма глаукофановых сланцев и некоторых пелитовых пород. Значения t ($^{\circ}C$) оказались почти идентичными (для одних и тех же образцов) тем, которые определены нами с помощью диаграмм фазового соответствия.

Недавние работы (Bachinski, 1969; Grootenboer, Schwartz, 1969) по выводу температурных зависимостей коэффициентов разделения изотопов серы между сульфидами открывают новые возможности термометрии сульфидных парагенезисов. Из диаграммы рис. 13 видно, что разрешимость метода возрастает при температурах ниже $\sim 600^{\circ}C$. Это особенно важно для изучения гидротермального оруденения.

Трудно переоценить вклад Г. Куллера в проблему термометрии сульфидных месторождений. Наиболее известные, изученные им экспериментально системы, которые используются для термометрии, это пирротин + сфалерит, пирит + пирротин и пирит + сфалерит + пирротин. Однако все эти равновесия не являются однозначной функцией температуры. Изменения состава пирротина оказывают существенное

Рис. 12. Температурные зависимости коэффициента разделения изотопов кислорода (O^{18}/O^{16}) между сосуществующими минералами по экспериментальным данным Х. П. Тэйлора и Р. Г. Колемана. Прямые линии соединяют точки, отвечающие значениям $t^{\circ}C$ в одном образце по разным кривым

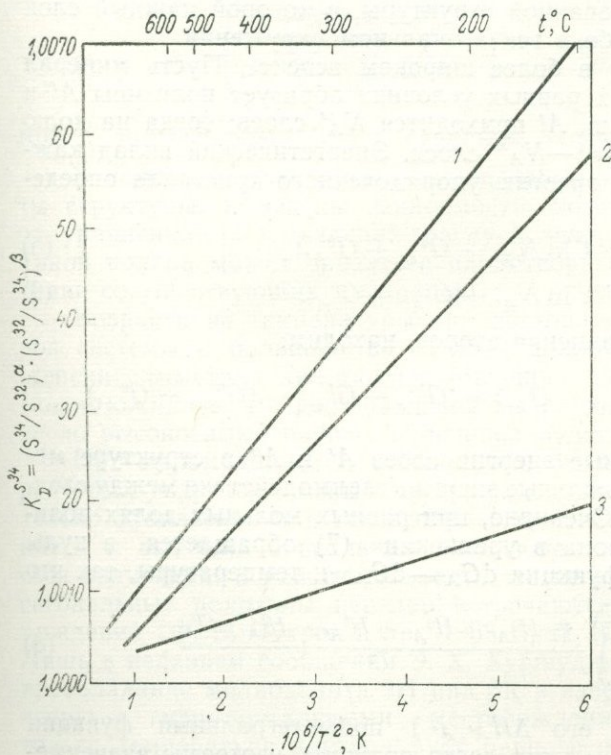
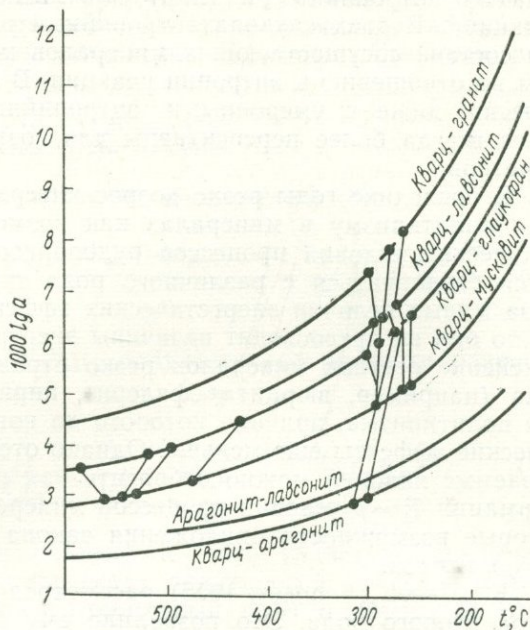
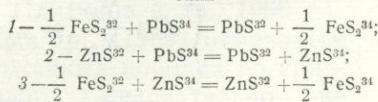


Рис. 13. Зависимость от температуры распределения изотопов серы (S^{34}/S^{32}) между сосуществующими минералами. Экспериментальные данные Каджавара, Крауса и Сакаи



влияние на степень смещения их даже при $T = \text{const}$. Очевидно, смещения равновесия (включая кривые распада твердых растворов) могут служить для целей термо- и (или) барометрии лишь в случае весьма больших энтропийных и (или) объемных эффектов соответствующих реакций¹. В этих случаях энтропийный вклад от небольшого изменения состава сосуществующих минералов может оказаться незначительным по отношению к энтропии реакции. В общем случае обменные равновесия даже с умеренными энтропийными эффектами (4—5 э. е.) почти всегда более перспективны для создания минералогических термометров.

В последние годы резко возрос интерес к полиморфизму и особенно к политипизму в минералах как возможным индикаторам физико-химических условий процессов рудообразования. Однако здесь приходится сталкиваться с различного рода трудностями главным образом из-за малых величин энергетических эффектов при фазовых переходах. Часто они не превосходят величины энергии активации. Кроме того, изменение состава минералов резко отражается на температуре перехода (например, вюрцит \rightleftharpoons сфалерит, пирит \rightleftharpoons марказит и др.). В случае политипизма, причина которого до конца еще не выяснена, энергетические эффекты еще меньше. Однако отсюда не следует, что рассматриваемые явления можно отбросить как потенциальные источники информации $T-p$ -условий процессов минералообразования. Обсудим некоторые возможности приложения закона распределения к равновесиям политипов.

К. Шнеер (Schneer, 1955) рассмотрел политипизм как фазовый переход второго рода. Это позволило ему применить теорию Брэгга — Вильямса к интерпретации политипии на основе термодинамики системы типа «порядок — беспорядок». К. Шнеер исследовал с этой точки зрения модель плотно упакованной структуры, в которой каждый слой находится в кубическом либо в гексагональном окружении.

Рассмотрим эту задачу в более широком аспекте. Пусть минерал A в интервале T при прочих равных условиях образует политипы A' и A'' , причем на долю политипа A' приходится $N_{A'}$ слоев; тогда на долю политипа A'' придется $N_{A''} = 1 - N_{A'}$ слоев. Энергетический вклад каждого политипа в свободную энергию упорядоченного кристалла определится соотношениями:

$$G_{A'} = RT \ln N_{A'} + G_{A'}^l + G_{A'}^0; \quad (5)$$

$$G_{A''} = RT \ln N_{A''} + G_{A''}^l + G_{A''}^0. \quad (6)$$

Вычитая из первого уравнения второе, находим:

$$RT \ln K = RT \ln \frac{N_{A'}}{N_{A''}} = (G_{A'} - G_{A''}) - (G_{A'}^l - G_{A''}^l) - (G_{A'}^0 - G_{A''}^0), \quad (7)$$

где $G_{A'}$ и $G_{A''}$ — парциальные энергии слоев A' и A'' в структуре минерала; $G_{A'}^l$ и $G_{A''}^l$ — парциальные энергии взаимодействия между слоями (политипами) A' и A'' . Очевидно, при равных мольных долях политипов A' и A'' правая сторона в уравнении (7) обращается в нуль. В общем случае dN_A есть функция $dG_{A'} - dG_{A''}$ и температуры, так что

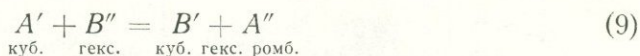
$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln \frac{N_{A'}}{N_{A''}} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{(-H_{A'}^0 + H_{A''}^0 + H_{A''}^l - H_{A'}^l) dT}{T^2}, \quad (8)$$

где числитель (обозначим его $\Delta H_{A', A''}$) подынтегральной функции также зависит от T . При $T = \text{const}$ легко получить изотермы зависимо-

¹ Для силикатов известны пока два типа таких равновесий (с большими величинами ΔV) с участием кордиерита и граната, кордиерита и ортопироксена.

сти N_A от $G_{A', A''}$. В случае природных минералов эти зависимости окажутся неточными из-за различных примесей и т. п. Как выше уже отмечалось, смещение равновесия очень сильно зависит от целого ряда параметров и потому не является однозначной функцией температуры.

Обратимся к обменным равновесиям, используя сосуществующие минералы ($A+B$), для которых характерна политипия. Обменное равновесие в этом случае имеет вид



Для минерала B справедливо равенство, аналогичное (8):

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln \frac{N_{B'}}{N_{B''}} = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{(-H^0_{B'} + H^0_{B''} + H^i_{B''} - H^i_{B'})}{T^2} dT = \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{B'B''}}{T^2} dT. \quad (10)$$

Уравнение, связывающее $N_{B'}$ и $N_{A'}$, получается из разности равенств (8) и (10):

$$\int_{K_1}^{K_2} d \ln \left(\frac{N_{A'}(1-N_{B'})}{(1-N_{A'})N_{B'}} \right)_p = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\Delta H_{A'A''}}{R T^2} - \frac{\Delta H_{B'B''}}{R T^2} \right)_p dT, \quad (11)$$

где K — функция под знаком логарифма. Это уравнение описывает развитие (или исчезновение) кубических политипов с изменением температуры в фазах A и B . Если энтропийный (ΔS) и объемный (ΔV) эффекты реакции (9) достаточно велики, то зависимость (11) может послужить хорошей основой для вывода термометра, а уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{N_{A'}(1-N_{B'})}{(1-N_{A'})N_{B'}}}{\partial p} \right)_T = \frac{\Delta V_{A'A''} - \Delta V_{B'B''}}{RT} \quad (12)$$

может явиться основой для создания барометра.

В данном случае закон распределения распространен на компоненты структуры; выведены зависимости, которые мало чем отличаются от уравнений, описывающих распределение химических компонентов. Такой подход может оказаться плодотворным при исследовании политипии сосуществующих минералов.

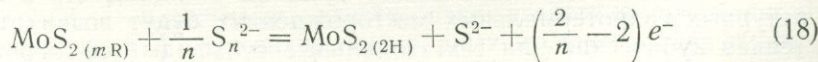
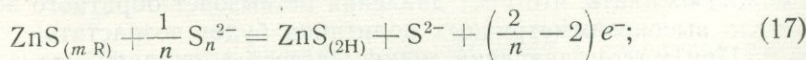
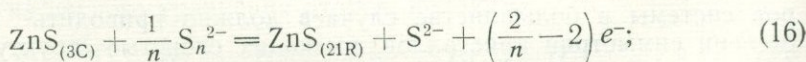
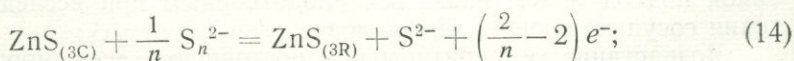
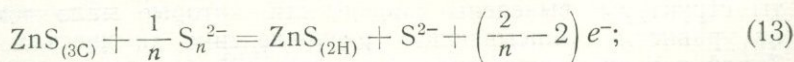
Возрастание температуры при постоянстве всех прочих параметров системы в большинстве случаев должно приводить к снижению степени симметрии кристаллов, имеющих слоистые структуры. Отсюда можно ожидать, что рост давления не вызовет обратного эффекта, т. е. число высокосимметричных политипов будет возрастать.

При малом давлении можно было бы ожидать, что в низкотемпературных гидротермальных месторождениях будут возникать исключительно кубические или гексагональные сульфиды (сфалерит, молибденит и т. п.), если в реальном диапазоне температуры у них проявляется политипия. В действительности это не так. Ромбоэдрические и гексагональные политипы нередко встречаются в любых классах месторождений (Ф. В. Чухров и др., 1968 г.; А. Н. Платонов и др., 1969 г.). Лишь в недавнем сообщении Э. Х. Хуршудяна и др., (1969) отмечается преобладание молибденита 2H над 3R в изверженных породах по сравнению с гидротермальными месторождениями. Следовательно, не только температура контролирует равновесия внутри кристаллов. Не менее существенными факторами являются состав и свойства рудообразующих флюидов. Как известно, в водном растворе сера может находиться в виде простых и комплексных ионов (табл. 3).

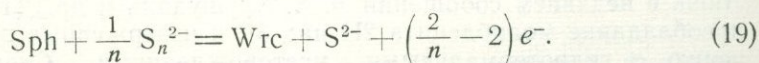
Термохимические константы ионов серы в разбавленных водных растворах и константы некоторых сульфидов

Ион серы	ΔH_{298} , ккал	S_{298} , э. е.	Минерал	ΔH_{298} , ккал	S_{298} , э. е.
S^{2-}	+7,8	+20,6	ZnS(3C)	-48,623	+13,77
$\frac{1}{2}S^{2-}_2$	+4,65	+10,9	ZnS(2H)	-46,095	+16,56
$\frac{1}{3}S^{2-}_3$	+2,6	+7,03	MoS ₂ (2H)	-73,200	+14,96
$\frac{1}{4}S^{2-}_4$	+1,49	+4,14	MoS ₂ (3R)	—	—

В зависимости от ионного состава структура раствора будет изменяться, как будут изменяться и силы электростатического взаимодействия между различными ионами. Влияние температуры, как и в кристаллах, приведет к изменению структурного состояния раствора. Так, например, сера в водном растворе помимо комплексных ионов с кислородом (SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_4^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$ и др.) и водородом (HSO_3^- , HSO_4^- , $HS_2O_4^-$ и др.) может быть в виде ионов S^{2-n}_{n+1} , где $n=0, 1, 2, 3, 4$. Подобные полимерные ряды ионов можно рассматривать как своеобразные «политипы». Соотношение их концентраций в растворе постоянного состава с изменением температуры будет закономерно изменяться. Так, возрастание t приведет к сдвигу реакции $S^{2-n}_{1+n} = S^{2-} + nS$ вправо. Следовательно, при высоких значениях t в закрытой системе должны преобладать равновесия низкосимметричных политипов сульфидов (3R, 9R, 15R, 21R, 2H, 4H) с водным раствором повышенной относительной концентрации ионов S^{2-} . Во всяком случае, правые стороны обменных равновесий типа:



должны быть более высокотемпературными. Рассмотрим реакцию (13) на примере смеси крайних полиморфов — вюртцита (Wrc) и сфалерита (Sph).



Фазовый переход происходит (в чистой системе) при $t \approx 1020^\circ C$ и $p = 1$ атм. При значительно более низких значениях t в сфалерите присутствует примесь некубических политипов (А. Н. Платонов и др.,

1969 г.). На основе данных табл. 3 ниже рассчитаны изменения констант равновесия (K^T) при $t=298$ и 700°K , переменном значении n и активности электрона $e^- = 1$.

n	$\Delta S_{298}^{(13)}$	$\Delta H_{298}^{(13)}$	$\Delta G_{298}^{(13)}$	$\Delta G_{700}^{(13)}$	K_{298}	K_{523}	K_{700}
2	12,49	5678	1958	-3,075	+0,363	1,28	9,15
3	16,36	7728	2848	-7,722	0,081	1,22	10,64
4	19,25	8828	3088	-4,672	0,054	1,312	28,8

$\Delta S_{298}^{(13)}$ — энтропийный, а $\Delta H_{298}^{(13)}$ — тепловой эффекты реакции (13) при 298°K , $\Delta G^{(13)}$ — изменение потенциала Гиббса при данных температурах.

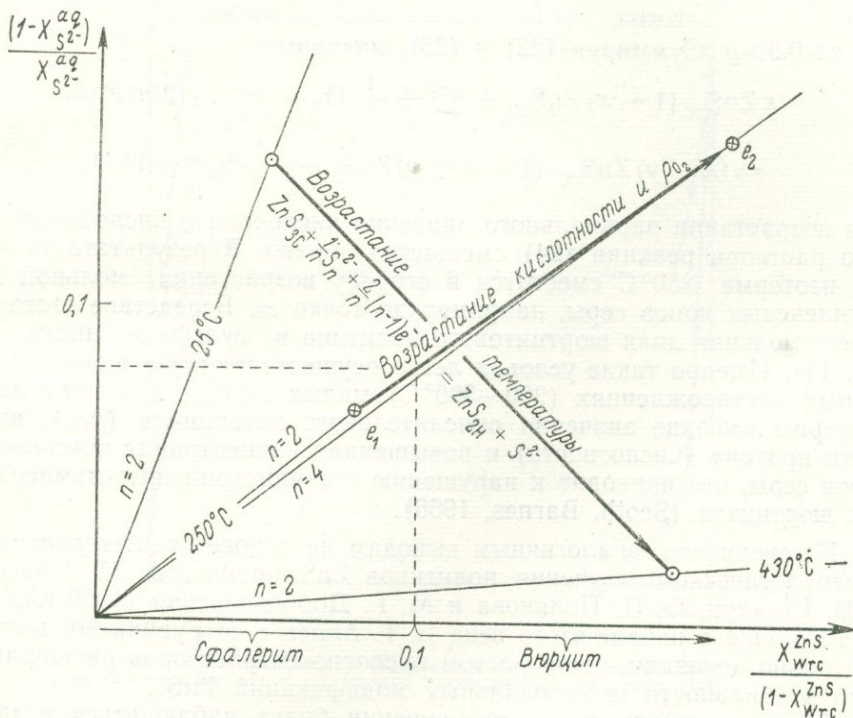


Рис. 14. Влияние температуры, pH и μO_2 водных растворов на образование полиморфов в системе вюрцит — сфалерит при переменном обменном равновесии [см. уравнения (19—24)]

Расчет осуществлялся по уравнению Гиббса — Гельмгольца без учета температурной зависимости c_p (для ионов данные неизвестны). Это не может исказить основных соотношений: возрастание температуры неизбежно приведет к обогащению структуры ZnS «вюрцитовыми» слоями, а раствора — ионом S^{2-} (рис. 14).

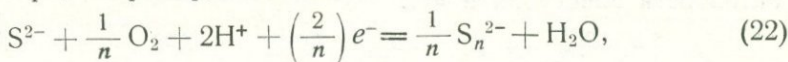
Константа равновесия равна:

$$K_{T,p}^{(13)} = - \exp\left(\frac{\Delta G^{(13)}}{RT}\right)_{p, \text{pH}} = \left[\frac{X_{\text{Wrc}}^{\text{ZnS}}}{1 - X_{\text{Wrc}}^{\text{ZnS}}} \right] \left[\frac{X_{\text{S}^{2-}}^{\text{aq}}}{1 - X_{\text{S}^{2-}}^{\text{aq}}} \right] [e^-]^{\frac{2}{n}(1-n)} \quad (20)$$

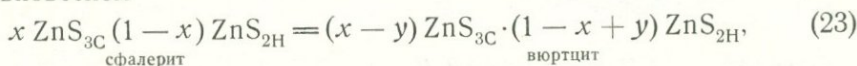
и она не может измениться при $n = \text{const}$ и постоянной температуре. Но $X_{\text{Wrc}}^{\text{ZnS}}$ может возрасти, если $X_{\text{S}^{2-}}^{\text{aq}} / (1 - X_{\text{S}^{2-}}^{\text{aq}})$ снизится вследствие иных причин по закону:

$$\left[\frac{1 - X_{\text{S}^{2-}}^{\text{aq}}}{X_{\text{S}^{2-}}^{\text{aq}}} \right]_{T,p} = \frac{[e^-]^{\frac{2}{n}(1-n)}}{K_{T,p}^{(13)}} \left[\frac{X_{\text{Wrc}}^{\text{ZnS}}}{1 - X_{\text{Wrc}}^{\text{ZnS}}} \right] \quad (21)$$

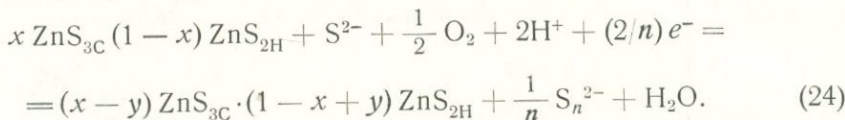
Такой причиной может явиться возрастание p_{O_2} и (или) кислотности водного раствора, например, по схеме:



так что даже в изотермических условиях эта реакция сместится вправо. Из опыта изучения сульфидных месторождений известно, что в низкотемпературных условиях встречаются ZnS типа 3R, 15R, 2H, 4H ... В частности, широко распространена политипия, которую можно выразить равновесием



где $x > 0,9 > y$. Суммируя (22) и (23), находим:



При возрастании парциального давления кислорода и кислотности водного раствора реакция (24) смещается вправо. В результате точка e_1 на изотерме 250°C сместится в сторону возрастания мольной доли комплексных ионов серы, например до точки e_2 . Вследствие этого возрастет мольная доля вюртцитового политипа в сульфиде цинка (см. рис. 14). Именно такие условия легко осуществляются в низкотемпературных месторождениях ($200-300^\circ\text{C}$) малых глубин, для которых характерны высокие значения окислительного потенциала (p_{O_2}), активности протона (кислотности) и повышенная концентрация комплексных ионов серы, что приводит к нарушению стехиометрии низкотемпературных вюртцитов (Scoth, Barnes, 1966).

К совершенно аналогичным выводам на основе рентгеновского и минералогического изучения политипов ZnS пришли А. Н. Платонов, Т. Н. Шадлун, О. П. Полякова и М. Г. Добровольская (1969 г.). Кроме того, еще в начале этого века Е. Т. Аллен с сотрудниками экспериментально доказали, что с ростом кислотности растворов расширяются поля стабильности гексагональных модификаций ZnS.

Вероятно, аналогичные соотношения будут наблюдаться в месторождениях молибденита с политипами 3R и 2H (трехслойная ромбоэдрическая — тригональная и двухслойная гексагональная модификация). Фазовый переход в этом случае одномерный и энтропийный его эффект исчезающе мал. То же касается энергетического эффекта. Поэтому соотношение 3R и 2H в MoS_2 целиком будет описываться уравнением, подобным предыдущему

$$\left(\frac{X_{2H}^{\text{MoS}_2}}{1 - X_{3R}^{\text{MoS}_2}} \right)_{T,p} = K_{T,p} \left(\frac{1 - X_{S^{2-}}^{\text{aq}}}{X_{S^{2-}}^{\text{aq}}} \right) [e^-]^{\frac{2}{n}(n-1)} \quad (25)$$

с той лишь разницей, что возможно сосуществование 3R+2H (Ф. В. Чухров и др., 1968 г.; Хуршудян и др., 1969). Это явление подобно распаду твердого раствора, зависит от состава и температуры, что иллюстрируется на схематической диаграмме (рис. 15). Очевидно, если экспериментально будут выведены диаграммы типа показанных на рис. 14 и 15, то окажется возможным количественно оценить температуру по константе реакции $\text{Sph}_{(nR)} + \text{MoS}_{2(2H)} = \text{MoS}_{2(3R)} + \text{Wгс}_{(2H)}$. Зная температуру и анионный состав раствора, можно будет оценить его кислотность. Для этого необходимо будет лишь точно изучить «политипный состав» сосуществующих MoS_2 и ZnS. Не исключена

возможность, что объемные эффекты подобных обменных реакций окажутся достаточными для оценки влияния давления на равновесия сульфидов, представленных различными полиморфными и политипными модификациями.

Выше были рассмотрены лишь два сульфида (ZnS и MoS_2) в равновесии с водными растворами, причем модель последних рассматривалась лишь в отношении комплексирования ионов типа S^{2-}_{1+n} . Однако комплексных ионов серы значительно больше и они более разнообразны. Предстоит исследовать взаимодействия этих комплексов в зависимости от pH , Eh и температуры гидротермальных растворов, после чего

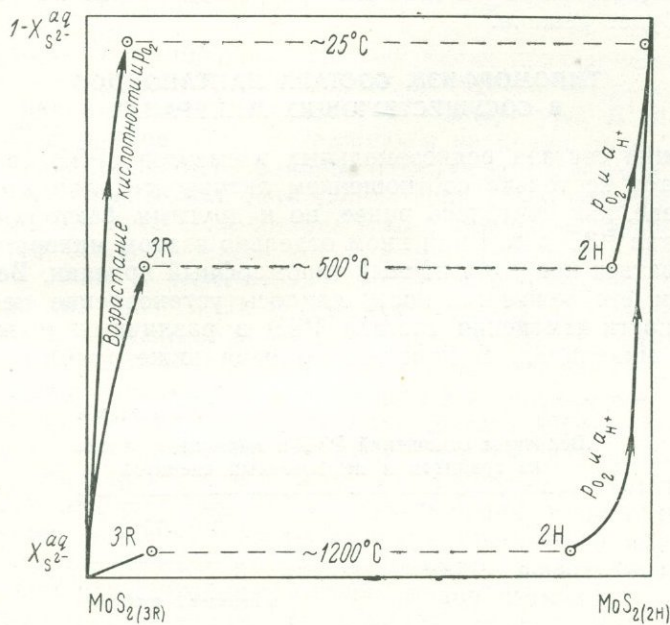


Рис. 15. Схема зависимости образования политипов молибдена от температуры, pH и μ_{O_2} водных растворов [см. уравнение (18)]

можно будет перейти к моделированию обменных равновесий их с полиморфными модификациями сульфидов. Очевидно, подобные соотношения должны распространяться на равновесия любых полиморфных модификаций с целью исследования политипных переходов, особенно в минералах со слоистыми структурами. Изменение кислотности водных растворов и их анионного состава даже при постоянных T и p будет приводить к фазовым переходам первого рода благодаря одномерному полиморфизму в сосуществующих кристаллах.

Мы не учитывали влияние примесей на политипизм. Этот вопрос рассматривался в целом ряде работ и наиболее подробно А. Н. Платоновым, Т. Н. Шадлун и др. (1969 г.) на примере ZnS . Следует лишь отметить, что распределение примесей между различными политипами сосуществующих сульфидов может оказаться источником информации о температуре их равновесий.

Очень кратко остановимся на типоморфных особенностях минералов, в структурах которых наблюдается упорядоченное распределение катионов по суперпозициям в пределах одной координации (ортопироксены, амфиболы, биотиты, оливины, ставролиты и др.) либо распределение катионов между координациями (клинопироксены, шпинели и др.). В тех случаях, когда влияние температуры на перераспределение достаточно велико, эффект может использоваться для создания моно-

минеральных термометров. Установлено, что такие эффекты значительны в ортопироксенах и куммингтонитах (Перчук, Суриков, 1970). Кроме того, наличие температурной зависимости коэффициента распределения Fe и Mg между подрешетками минералов позволяет очень точно рассчитывать термодинамические функции смещения и соответствующие парциальные величины упорядоченных минералов.

Нами рассмотрены далеко не все возможности типоморфизма существующих минералов. Несомненно, что в ближайшее время с достаточной степенью точности удастся установить закономерности, связывающие состав, структуру и свойства сосуществующих минералов с внешними факторами. В этом случае проблема количественной оценки термодинамических условий минеральных равновесий в значительной мере будет решена.

ТИПОМОРФИЗМ СОСТАВА ЛАНТАНОИДОВ В СОСУЩЕСТВУЮЩИХ МИНЕРАЛАХ

Вариации состава редкоземельных элементов (РЗЭ) в минералах определяются не только соотношением активностей лантаноидов в исходной среде, как считалось ранее, но и другими факторами. В связи с этим состав РЗЭ в том или ином отдельно взятом минерале не может рассматриваться как однозначный типоморфный признак. Веским доказательством его конвергентности явилось установление неодинаковой направленности изменения состава РЗЭ в различных «сквозных» акцессорных минералах. В качестве примера ниже (табл. 4) сопостав-

Таблица 4
Величины отношений РЗЭ в цирконе и сфене
из гранитов и нефелиновых сиенитов

Порода	TR _{Ce} /TR _Y	
	в цирконе	в сфене
Граниты	0,41 (9)	0,79 (13)
Нефелиновые сиениты	0,18 (7)	1,8 (15)

Примечание. В скобках дано число анализов.

лены составы РЗЭ циркона и сфена из магматических фаций нефелиновых сиенитов и гранитов. Данные для циркона из нефелиновых сиенитов получены А. П. Хомяковым и А. А. Мануховой. Остальные данные заимствованы из опубликованных работ.

Приведенные цифры показывают, что если в сфене с переходом от гранитов к нефелиновым сиенитам происходит возрастание относительного содержания цериевых земель, то в цирконе в направлении от гранитов к нефелиновым сиенитам увеличивается относительное содержание элементов иттриевой группы. Аналогичные примеры, приведенные в работах Э. Е. Вайнштейна с соавторами (1956), В. В. Ляховича (1962), Е. И. Семенова (1963) и др., свидетельствуют о том, что на вариации состава РЗЭ в минералах помимо изменения относительной активности лантаноидов в растворе (расплаве) оказывают влияние и другие факторы, сопоставимые по своей роли с химизмом среды. Главным из таких факторов является температура, изменение которой неодинаково влияет на состав РЗЭ различных минералов (Хомяков, 1967, 1970). В общем случае с ростом температуры происходит перераспределение легких лантаноидов из более лантанофильных (обладающих более

высоким сродством к лантану и церию) минералов в менее лантанофильные в последовательности: лампрофиллит, баритоцелестин→бастнезит, монацит, ортит, лопарит→апатит, перовскит, пироклор→сфен, флюорит, эвдиалит→шорломит, андрадит, гагаринит→циркон, ксенотим, спессартин.

Особое положение в этом ряду занимает сфен, обладающий примерно равным сродством с элементами цериевой и иттриевой групп, благодаря чему состав РЗЭ в сфене близко соответствует таковому в равновесной с ним жидкой фазе. При определенном составе РЗЭ в минералообразующем растворе возрастание температуры приводит к снижению мольной доли цериевых земель в минералах, более лантанофильных, чем сфен, и ее возрастанию в минералах, менее лантанофильных, чем сфен.

Состав РЗЭ в минералах средней части приведенного ряда почти полностью определяется особенностями состава минералообразующей среды и сравнительно мало зависит от температуры. В то же время на составы РЗЭ в минералах, находящихся на краях ряда, значительное, а иногда и определяющее влияние оказывают колебания температуры. Этим, в частности, может быть удовлетворительно объяснена различная направленность изменения состава РЗЭ в цирконе и сфене при переходе от гранитов, основная масса которых кристаллизуется при 500—700°С (Рябчиков, 1965), к нефелиновым сиенитам, в основном кристаллизующимся при 400—500°С (Л. Л. Перчук, 1968 г.). С указанных позиций могут быть объяснены и многие другие явления, например, парадоксальное на первый взгляд возрастание TR_{Ce}/TR_{Y} -отношений в апатите при переходе от монацитовых пегматитов к ксенотимовым.

Характер сопряженного изменения состава РЗЭ в группах сосуществующих минералов может быть использован как объективный индикатор направленности природных процессов. Пропорциональное возрастание или снижение TR_{Ce}/TR_{Y} -отношений в нескольких минералах является критерием изотермичности процесса и обусловленности изменения состава РЗЭ в кристаллических фазах соответствующим возрастанием или снижением относительной активности элементов цериевой группы в растворе. Непропорциональное изменение должно указывать на различную температуру фиксации равновесий в сравниваемых породах. При этом минеральные ассоциации с наиболее контрастным разделением легких и тяжелых лантаноидов между минералами должны рассматриваться как наиболее низкотемпературные.

Переход от изучения особенностей состава РЗЭ в отдельно взятых минералах к анализу сопряженного изменения составов РЗЭ в группах сосуществующих минералов дает возможность значительно повысить эффективность использования лантаноидов в качестве геохимических индикаторов природных процессов. Очевидно, весьма своевременно предложение Л. Л. Перчука (см. стр. 39) о необходимости кроме понятия «типоморфизм минералов» использовать понятие «типоморфизм сосуществующих минералов».

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА СУЛЬФИДОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Теоретически любое изменение условий кристаллизации минерала может вызывать изменения его состава. Однако нередко реальные колебания в соотношениях основных компонентов и концентрации элементов-примесей настолько незначительны, что не могут быть обнаружены обычными аналитическими методами, и состав минерала считается постоянным. В некоторых случаях ничтожные и трудно определяемые изменения состава влияют на морфологию, цвет, оптические свойства и другие особенности минерала, которые служат типоморф-

ными признаками и позволяют иногда качественно оценивать условия кристаллизации. В то же время существует много минералов, вариации состава которых могут быть легко и достаточно точно определены. Экспериментальные исследования устанавливают зависимость состава синтетических твердых фаз от температуры и других внешних параметров, что позволяет количественно или полуколичественно оценивать условия формирования природных минералов по данным об их составе.

В предлагаемой работе на основании экспериментальных исследований дается оценка возможности использования состава простых сульфидов для определения температуры минералообразования.

Минералы переменного состава, независимо от природы изменчивости последнего, в дальнейшем изложении называются твердыми растворами, а элемент, концентрация которого в минерале используется для определения температуры,— индикаторным компонентом. Реальное использование состава твердых растворов для целей геотермометрии возможно лишь при соблюдении ряда требований, которые коротко рассмотрены ниже.

Если допустить несущественность влияния всех остальных факторов, содержание в минерале индикаторного компонента определяется активностью его в окружающей среде и температурой. Не зная первую из этих двух независимых переменных, нельзя определить вторую. Однако при равновесии активность компонента одинакова во всех сосуществующих фазах. Поэтому роль «окружающей среды» может играть любой второй минерал, содержащий индикаторный компонент, если в момент кристаллизации оба минерала были равновесны. Равновесное сосуществование минимум двух минералов — обязательное условие использования их в качестве геотермометров.

Знание истинной термодинамической активности компонента для целей геотермометрии не обязательно. Существует два практических приема определения температуры по составу минералов. Для краткости назовем один из них методом «насыщенного раствора», второй — методом «распределения», хотя в принципе первый метод является частным случаем второго.

Первый метод основан на использовании зависимости от температуры пределов насыщения твердого раствора индикаторным компонентом. В этом случае достаточно знать содержание индикаторного компонента в одном минерале. Второй минерал служит лишь показателем насыщенности твердого раствора. Пригодность кривой насыщения твердого раствора для целей геотермометрии зависит от ее наклона на $T-X$ -диаграмме. Хорошими геотермометрами могут считаться твердые растворы с наклоном сольвуса не менее 2% на 100°. Если существует возможность надежного определения состава по параметру решетки, можно использовать минералы и с более крутой кривой насыщения (до 1% на 100°). Следовательно, пригодными можно считать минералы с шириной области гомогенности при высоких температурах (для сульфидов — 600—700°С) не менее 7—10%.

Равновесные отношения между двумя твердыми фазами однозначно определяются температурой (если пренебречь давлением) только тогда, когда их составы могут быть описаны в пределах двойной системы. Такими парами среди сульфидов являются лишь пирротин и пирит, халькозин (дигенит) и ковеллин, аурипигмент и реальгар и некоторые другие. Только первая из этих пар хорошо изучена и, как известно, является классическим геотермометром.

Сочетание сульфидов двух различных металлов образует уже тройную систему. Однако все сульфиды второй группы периодической системы, а также сульфиды свинца, висмута, молибдена, марганца и, возможно, некоторых других металлов обладают очень узкой зоной гомогенности в двойных системах (колебания в отношении $Me:S$ не пре-

вышают тысячных долей процента). Это позволяет рассматривать взаимоотношения между соответствующими минералами как между компонентами двойных систем. Равновесия между сульфидами, из которых хотя бы один обладает переменным составом (отношением $Me:S$), можно анализировать в пределах только тройной системы. В этом случае моновариантной (если не учитывать давления) является уже не двойная, а тройная ассоциация минералов. Иллюстрацией сказанному могут служить взаимоотношения в системе $Fe-Zn-S$.

Как известно, использование «сфалеритового геотермометра» Г. Куллера в во многих случаях приводило к результатам, резко не согласующимся с определениями температур другими методами. Причина этого стала ясной после работы П. Б. Бартона и П. Тулмина (1968), которые показали, что с увеличением содержания серы в пирротине активность FeS в нем резко падает. Поэтому в зависимости от состава пирротина равновесный с ним сфалерит при постоянной температуре может содержать разное количество железа, например, при 580° от 52 до 19 мол. % FeS . При низких температурах система была изучена Л. В. Чернышевым и др. (1968 г.) методом перекристаллизации в водных растворах хлоридов. Они установили, что в тройной ассоциации пирротин—пирит—сфалерит содержание железа в последнем существенно зависит от температуры. Хотя в такой ассоциации термометром может служить пирротин, несомненно весьма ценна возможность параллельного определения температуры по составу сфалерита; совпадение температур, полученных по двум минералам, является бесспорным свидетельством равновесия всей ассоциации.

Среди геологов распространено мнение, что экспериментальные данные, полученные при изучении безводных систем, неприложимы к анализу ассоциаций гидротермальных минералов. Действительно теоретически все компоненты окружающей среды должны входить в кристаллизующиеся твердые фазы и тем самым влиять на их состав и взаимоотношения. Однако вода, углекислота, галогениды, щелочные металлы и другие нехалькофильные компоненты, обычные в природных растворах, входят в сульфиды в ничтожных количествах и их присутствие не может сколько-нибудь существенно влиять на фазовые равновесия между минералами. Данные Л. В. Чернышева и его соавторов, изучавших взаимоотношения сфалерита, пирротина и пирита в присутствии хлоридных растворов, полностью совпали с результатами П. Б. Бартона и П. Тулмина, исследовавших «сухую» систему $Fe-Zn-S$. Хорошее совпадение получено также для системы пирит—пирротин, изучавшейся «сухим» методом (Арнольд, 1966) и перекристаллизацией в водных растворах (Удодов, 1968). Нами показано, что кривая насыщения твердых растворов висмута в галените, полученных в водных растворах хлоридов, хорошо совпадает с продолжением сольвуса, построенного по данным «сухих» опытов при более высоких температурах. Эти примеры убедительно свидетельствуют, что присутствие водных растворов не влияет на равновесие между твердыми фазами сульфидов.

Природные минералы почти всегда содержат целый набор примесей. В сульфидах в сотых и тысячных долях процента могут растворяться в твердой фазе практически все халькофильные элементы. Но при таких концентрациях влияние примесей на фазовые отношения ничтожно и в подавляющем большинстве случаев может не учитываться. Более существенные количества примесей по-разному отражаются на растворимости индикаторного компонента. Так, растворимость висмута в галените очень мало изменяется при замещении в последнем серы на селен вплоть до состава клаусталита (Малевский и др., 1963). В других системах частичная замена аниона будет влиять на взаимоотношения катионов, но в общем случае присутствие селена необходимо

учитывать, если он замещает по крайней мере десятую часть атомов серы. Однако тот же селен существенно увеличивает взаимную растворимость сульфидов и теллуридов. Наиболее заметное влияние оказывают примеси, образующие с индикаторным компонентом двойные соединения. Так, растворимость висмута в галените быстро возрастает в присутствии серебра или таллия в связи с существованием непрерывных твердых растворов между PbS и $AgBiS_2$ или $AgTlS_2$ (Van Hook, 1960; Малевский, 1966).

Из приведенных примеров следует, что влияние примесей необходимо оценивать в каждом конкретном случае. Если оно неизвестно, то примесь можно пренебрегать только тогда, когда концентрация ее на порядок ниже концентрации индикаторного компонента.

Общее для любых геотермометров требование малой чувствительности к изменениям давления в приложении к сульфидам имеет второстепенное значение. В отличие от равновесий с растворами или паром равновесия между твердыми фазами ощутимо изменяются только при очень высоких давлениях. Сульфиды являются в основном минералами гидротермального происхождения. Относительно небольшая глубина распространения гидротермальных процессов и соответственно небольшой интервал давлений позволяют не учитывать влияние этого фактора или вводить поправку, значение которой можно рассчитать (Бартон, Тулмин, 1968).

При экспериментальных исследованиях для сохранения высокотемпературных фаз образцы закалывают (охлаждают до комнатной температуры в течение нескольких секунд). В природе такая закалка невероятна. Поэтому важным требованием к геотермометру является способность сохранять первоначальное состояние при медленном снижении температуры. Скорость распада твердого раствора зависит от температуры и природы минерала. Например, в лабораторных условиях для достижения равновесия при $800^\circ C$ галенит достаточно отжигать 40—50 ч, а сфалерит — не менее 350—500 ч.

В сульфидах меди, по данным Р. Брета (Brett, 1964), реакции в твердых фазах протекают с заметной скоростью даже при температуре ниже $100^\circ C$. Таким образом, каждый минерал обладает определенным температурным пределом, выше которого он неизбежно будет изменяться при медленном охлаждении и, следовательно, не может служить геотермометром. Пределы эти для природных минералов пока неясны, но, видимо, они выше, чем следует из данных по кинетике распада искусственных твердых растворов. На это указывают опыты Р. Арнольда (1966), обнаружившего значительно большую инертность к распаду у природного пирротина по сравнению с искусственным.

Во втором методе для определения температуры используется распределение индикаторного компонента между двумя одновременно образующимися минералами. Преимуществом метода является возможность использования любой пары равновесных минералов и одновременного сопоставления содержаний нескольких примесных элементов. Последнее позволяет контролировать выполнение основного требования метода распределения — постоянства активности индикаторного компонента во время формирования всего объема минерала.

Основными критериями практической применимости метода к конкретным минералам являются величина коэффициента распределения и характер зависимости его от температуры. Очень высокие (более 1000) значения коэффициента непригодны из-за большого влияния аналитических ошибок. По той же причине желательно, чтобы величина коэффициента распределения изменялась по крайней мере в три раза при изменении температуры на $100^\circ C$.

К сожалению, в настоящее время известны лишь единичные экспериментальные определения коэффициентов распределения для сульфи-

дов и еще меньше практических примеров их использования. Метод наиболее применим, если коэффициент распределения мало зависит от концентрации индикаторного компонента, т. е. твердый раствор близок к идеальному или подчиняется закону Генри. Это свойственно сильно разбавленным растворам, особенно в области, далекой от концентрации насыщения. Поэтому метод наиболее пригоден для анализа распределения элементов, встречающихся в сульфидах в малых концентрациях, но хорошо растворимых в выбранных минералах. Существенное различие реального содержания и концентрации насыщения исключает возможность распада твердого раствора, т. е. «закалка» в этом случае не нужна. Кроме того, при очень малой растворимости элемента в минералах на коэффициент распределения могут сильно влиять даже незначительные количества посторонних примесей. Исходя из сказанного, для предварительной оценки можно принять, что метод распределения применим к парам минералов, в которых растворимость индикаторного компонента составляет не менее 1%.

Попытаемся теперь исходя из рассмотренных выше требований оценить перспективы использования некоторых сульфидов в качестве геотермометров.

Таблица 5 составлена на основании экспериментальных данных по растворимости халькофильных элементов в простых сульфидах, полученных разными исследователями. В каждой строке элементы расположены в порядке убывания максимальной растворимости в минерале.

Таблица 5

Максимальные концентрации элементов в твердых растворах некоторых простых сульфидов (по экспериментальным данным)

Минерал	Растворимость	
	10%	1%
Аргентит	Se Cu	Pb Bi Fe Ni
Халькозин	Se Ag Fe	Tl Pb Ni
Галенит	Se Sn Bi Cd	Ag Tl Ga Cu
Сфалерит	Se Cd Fe Mn Hg Ga In	Ge Zn Cd
Алабандин	Fe	
Киноварь	Se	Cd Te
Пирротин	Se Ni	Cu Mn Sn
Антимонит	Se Bi	As Pb Ag Zn
Висмутин	Sb Se	Pb Cu Ag
Пирит	Co Ni	As Cu Pb
	Co	

Примечание. Высокие концентрации серебра и таллия в галените возможны только в присутствии висмута или сурьмы.

Положение пунктирной линии соответствует растворимости 7—10 вес.%, т. е. нижнему пределу применения метода насыщенного раствора. Правее сплошной линии находятся элементы с максимальной растворимостью в минерале менее 1 вес.%, т. е. те, примеси которых вообще не могут быть использованы для целей геотермометрии. Ниже рассматриваются конкретные возможности приложения метода насыщенного раствора к отдельным минералам.

Аргентит и халькозин имеют по несколько полиморфных модификаций, обладающих широкими собственными (в двойных системах Ag—S и Cu—S) областями гомогенности; при высоких температурах они полностью, а при низких частично растворимы друг в друге. Халькозин (дигенит), кроме того, образует обширные твердые растворы с сульфидом железа и ограниченные — с сульфидом висмута

Однако во всех сульфидах, богатых серебром и медью, реакции в твердых фазах идут настолько быстро, что нет никаких надежд на сохранность первичного состава минералов, образовавшихся выше 100°C (Brett, 1964), и, следовательно, они бесполезны для целей геотермометрии.

Галенит, как и три следующих за ним минерала, имеет очень узкую собственную область гомогенности (10^{-4} атом. %). Согласно данным В. Г. Кузнецова и Ли Чи-фа (1964 г.), взаимоотношения его с сульфидом олова характеризуются полной смесимостью при высоких температурах и ограниченной (менее 5 вес. %) растворимостью олова в галените при температуре ниже 400°C . После более детального изучения системы содержание олова в галените, вероятно, можно будет использовать для определения температур формирования ассоциаций галенита с герценберgitом или тиллитом. Вместе со свинцово-висмутowymi сульфидами галенит встречается значительно чаще, и висмут в галените — значительно более перспективный индикаторный компонент, хотя максимальная растворимость сульфида висмута в сульфиде свинца не превышает 17 вес. %. Недостатком этого геотермометра является необходимость внесения поправок на содержание серебра, частного спутника висмута в галенитах. Содержание селена не может быть использовано в методе насыщенного раствора из-за устойчивости непрерывных твердых растворов между сульфидом и селенидом свинца даже при низких температурах.

Сфалерит в тройной ассоциации с пиритом и пирротинном, как уже отмечалось выше, представляет собой вполне пригодный геотермометр для температур $740\text{—}250^{\circ}\text{C}$. Растворимость галлия и индия в сфалерите во много раз выше их концентраций в природных минералах. Сфалерит всегда недосыщен этими элементами, что согласуется с отсутствием собственных простых сульфидов индия и галлия или двойных соединений типа ZnGa_2S_4 . То же можно сказать о кадмии. Хотя сульфиды кадмия и встречаются в ассоциации со сфалеритом, однако они обычно являются гипергенными. Растворимость сульфидов марганца и ртути в сфалерите значительна, но изучена недостаточно.

В алабандине, по данным З. Шибата (Shibata, 1928), растворимость сульфида железа достигает 75 % и резко убывает с понижением температуры. Однако система изучалась как двойная: MnS—FeS . По аналогии со сфалеритом следует воздержаться от применения алабандина как геотермометра до изучения тройной системы Mn—Fe—S .

В киновари только селен способен заместить более $1/3$ атомов серы, не вызывая превращения в кубическую модификацию. Характерно, что с понижением температуры растворимость селена в киновари растет (Малевский и Чжун Цзя-жун, 1965). Это исключает возможность распада твердого раствора, который в случае совместного образования с онофритом может выступать в роли геотермометра.

Пирротин, как уже отмечалось, является единственным простым сульфидом с достаточно широкой собственной областью гомогенности и хорошими закалочными свойствами (Арнольд, 1966). Большинство халькофильных элементов плохо растворяется в пирротине и практически не могут влиять на взаимоотношения в двойной системе. Известные исключения — селен, кобальт и никель. Эти элементы, однако, не могут выступать в качестве индикаторных компонентов в бинарных ассоциациях, так как растворимость их сильно зависит от отношения $\text{Fe} : \text{S}$ в пирротине.

Висмутин и антимонит при высоких температурах образуют непрерывный ряд твердых растворов. Судя по составу природных минералов, не исключено существование разрыва смесимости в этом ряду при низких температурах. Такой разрыв позволит, вероятно, использовать содержание висмута в антимоните и сурьмы в висмутине для це-

лей геотермометрии. Разрыв смесимости между сульфидом и селенидом висмута, по данным И. Б. Дьячковой (1962 г.), теоретически позволяет оценивать температуру по содержанию селена в гуанахуатите и парагуанахуатите. Но редкость такой ассоциации делает этот геотермометр малоперспективным.

В ассоциации пирит — ваэсит второй минерал более пригоден как геотермометр, так как растворимость никеля в пирите слишком мала (L. Clark, G. Kullerud, 1963 г.). Редкая встречаемость каттьерита (CoS_2) практически исключает теоретически бесспорную возможность использования содержаний кобальта в дисульфидах железа и никеля. Обычное присутствие кобальта в ваэсите мешает определению температуры по содержанию железа. Применимость дисульфидов в качестве геотермометров, возможно, ограничивается их склонностью к образованию метастабильных твердых растворов.

Из-за отсутствия экспериментальных данных наряду с редкими в табл. 5 не вошли и некоторые распространенные простые сульфиды. Основываясь на анализах природных минералов, можно предположить, что такие сульфиды, как молибденит, аурипигмент и реальгар, вряд ли могут служить индикаторами температуры по методу насыщенного раствора. Значительно труднее оценить перспективы использования сложных сульфидов. Так, например, для геотермометрии могло бы быть использовано содержание цинка в блеклой руде, часто встречающейся в рудах совместно со сфалеритом. Но для этого надо экспериментально установить зависимость растворимости цинка не только от положения минерала в ряду теннантит—тетраэдрит, но и от отношений $\text{Cu} : (\text{As} + \text{Sb}) : \text{S}$ и от содержания железа, серебра и других примесей в блеклых рудах.

Итак, реальные возможности метода насыщенного раствора в настоящее время ограничены использованием содержания серы в пирротине, железа в сфалерите и ваэсите и висмутина в галените. Другие минералы либо плохо изучены, либо не могут найти широкого применения из-за редкости необходимых ассоциаций. Метод распределения, напротив, представляется весьма перспективным. В качестве индикаторного компонента могут служить любые элементы, находящиеся в табл. 5 левее сплошной линии. В первую очередь это селен, хорошо растворяющийся во всех сульфидах. Вероятно, найдет применение в геотермометрии распределение кобальта, кадмия, марганца, висмута, олова, теллура и других элементов при различных сочетаниях минералов.

ПРИМЕСЬ РТУТИ КАК ТИПОМОРФНЫЙ ПРИЗНАК НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ

Общая тенденция к увеличению содержания ртути от более высокотемпературных минералов (молибденит, пирротин и др.) к низкотемпературным (антимонит, реальгар) была установлена А. А. Сауковым еще в 1946 г. Об этой же тенденции свидетельствуют новые данные о содержании ртути в рудах магматических и гидротермальных сульфидных месторождений. В валовых пробах сульфидов магматических медно-никелевых месторождений, касситерит-сульфидных и молибденитовых месторождений грейзенового и скарнового типов содержание ртути большей частью составляет $n \cdot 10^{-5} \%$, в рудах колчеданных и среднетемпературных свинцово-цинковых месторождений — от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-4} \%$, а в низкотемпературных свинцово-цинковых и монометаллических сурьмяных рудах, генетически связанных с ртутными, — до $n \cdot 10^{-3} \%$.

Для отдельных месторождений устанавливается обогащение ртутью минералов наиболее низкотемпературных стадий. Появление ртутьсо-

держущих блеклых руд и киновари в поздние стадии формирования свинцово-цинковых руд широко известно. Как показал В. И. Васильев (1970 г.), в ртутных месторождениях Горного Алтая сначала образовался швацит (до 17—21% Hg), позднее — акташит (30—33% Hg), сауковит (68% Hg), гвадалкацарит (81% Hg) и, наконец, киноварь (86% Hg). Признаки подобной направленности процесса можно отметить даже для медно-никелевых месторождений. В Бушвельдском лополите (Южная Африка) среди минералов платиноидов, выделявшихся, как и в других месторождениях подобного типа, преимущественно в конце рудного процесса, установлен минерал состава $(Pd, Hg)_x(Te, Bi)_y$, содержащий до 12% ртути (Kingston, 1966). В Талнашском месторождении (Норильский район) содержание ртути в платиновом концентрате в десятки раз выше, чем в халькопирит-пентландитовом: в первом оно составляет $1,8 \cdot 10^{-3}$ %, а во втором — $1,4 \cdot 10^{-5}$ %.

Тенденция к накоплению ртути в минералах поздних периодов минералообразования установлена и по характеру ее распределения в отдельных «сквозных» минералах в месторождениях, отличающихся по вещественному составу руд. Частично это было показано в 1962 г. Н. А. Озеровой. Позже были изучены сульфиды и некоторые нерудные минералы из месторождений медно-никелевых, карбонатитовых, молибденитовых, касситерит-сульфидных, колчеданных, свинцово-цинковых и ртутно-сурьмяных. Выявлены минералы-концентраторы ртути: среди сульфидов — это блеклые руды и сфалерит, в меньшей степени антимонит, пирит, галенит, реальгар, а из нерудных — барит и в значительно меньшей степени флюорит и кальцит.

Рассмотрим некоторые примеры.

Сфалерит из медно-никелевых (Норильский район), карбонатитовых (Кольский полуостров) и скарновых месторождений (Тырныауз на Кавказе и др.) содержит от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % Hg¹. Колчеданные и свинцово-цинковые месторождения характеризуются содержанием ртути в сфалерите порядка $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$, редко до $n \cdot 10^{-2}$ % (Урал, Средняя Азия, Курильские острова и др.). Сфалерит из свинцово-цинковых месторождений, генетически связанных с ртутно-сурьмяными (Южная Фергана), еще более обогащен ртутью ($n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-2}$ %). Наиболее высокое содержание ртути (0,0*n*—0, *n* %) отмечено для сфалерита ртутных месторождений; по В. И. Васильеву и Ю. Г. Лаврентьеву (1969 г.), оно достигает 15,6%. Таким образом, содержание ртути в сфалерите из разнотипных руд может различаться в десятки и сотни тысяч раз.

Антимонит из золоторудных месторождений (Балейское, Зодское, Сарылахское), а также из среднетемпературных свинцово-цинковых месторождений (Алтын-Топкан и др.) содержит $n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-4}$ % Hg; в монометалльных сурьмяных месторождениях, генетически связанных с ртутными (Кадамжай в Средней Азии, Сигуаньшань и Цинлун в Китае), содержание ртути в антимоните увеличивается до $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$ %, а в ртутных месторождениях — до $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-2}$ %.

Молибденит, который в отличие от сфалерита и антимонита не является концентратором ртути, в месторождении Тырныауз характеризуется возрастанием содержания ртути от ранней генерации (в среднем $3,4 \cdot 10^{-5}$ %) к поздней ($2 \cdot 10^{-4}$ %). Повышенные содержания отмечаются также для молибденита из низкотемпературных субвулканических образований Курильских островов ($2,5 \cdot 10^{-4}$ % на вулкане Буревестник) и для молибденита из урано-молибденовых низкотемпературных месторождений ($4 \cdot 10^{-3}$ % Hg).

Из нерудных минералов рассмотрим барит. В этом минерале из карбонатитов Салланлатвинского массива (Кольский полуостров) со-

¹ Анализы ртути, приведенные в данном разделе, выполнены химическим методом, разработанным Н. Х. Айдиньян.

держание ртути измеряется первыми сотысячными долями процента; в барите из колчеданных и среднетемпературных свинцово-цинковых месторождений оно составляет $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}$ %, а в барите из сурьмяных и ртутно-сурьмяных месторождений от $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-3}$ до $n \cdot 10^{-2}$ %.

Аналогичная тенденция характеризует в большей или меньшей мере распределение ртути в галените, пирите, халькопирите и других сульфидах, а по данным Ю. Г. Щербакова, и в самородном золоте.

Для стратиформных свинцово-цинковых и медных месторождений в целом характерны низкие содержания ртути (в галените, пирите, халькопирите и других сульфидных минералах содержится от $n \cdot 10^{-6}$ до $n \cdot 10^{-4}$ % Hg). Пониженным по сравнению с другими низкотемпературными свинцово-цинковыми месторождениями является и содержание ртути в ее минералах-концентраторах — сфалерите и блеклых рудах. Эти данные получены нами при исследовании образцов из свинцово-цинковых месторождений Силезии, Предкарпатья (Львовская и Хмельницкая области), Донбасса, Средней Азии (Сумсар, Миргалимсай и др.) и медных месторождений Предуралья, района г. Люблина в Польше и др.

Накопление ртути в отдельных минералах существенно зависит от наличия или отсутствия других минералов и количественных соотношений между ними. Например, пирит ртутных месторождений Средней Азии, Донбасса, Закарпатья и Алтая обычно содержит 0,0n % ртути, а пирит, образующий в ртутной провинции обособленные скопления, содержит до 2% Hg (Срединно-Камчатская ртутоносная зона, Двухюрточные источники). В молодых колчеданных месторождениях (вулкан Менделеева на Курильских островах, Матсуо в Японии), в которых резко преобладающими сульфидными минералами являются пирит и марказит, а минералы ртути представлены весьма незначительными количествами, дисульфиды железа содержат $n \cdot 10^{-3}$ — $n \cdot 10^{-2}$ Hg. Если в рудах развит сфалерит, то он обогащен ртутью ($n \cdot 10^{-3}$ %), а дисульфиды железа бедны ею ($n \cdot 10^{-6}$ — $n \cdot 10^{-5}$). Таковы руды типа куроко из месторождений Валентиновского на Курильских островах и Фурутобе в Японии.

В барите и кальците из месторождения Тюя-Муюн в Средней Азии отмечаются повышенные содержания ртути (до $2 \cdot 10^{-2}$ %), равные, а иногда даже более высокие, чем в этих же минералах ртутных месторождений. Месторождение Тюя-Муюн расположено в пределах Южно-Ферганского ртутно-сурьмяного пояса и есть основание полагать, что генетически оно связано с ртутными месторождениями. По-видимому, ртуть, присутствовавшая в гидротермальных растворах, при отсутствии более активных минералов-концентраторов вошла в повышенных количествах в барит и кальцит.

Ртуть, образующая примесь в ряде минералов, может содержаться в них в виде механических включений ртутных сульфидов или изоморфно входить в кристаллическую решетку минерала-хозяина. Первая форма может быть установлена при детальном изучении ртутьсодержащих минералов под микроскопом и другими методами, выявление второй формы является более трудным. Вхождение ртути в решетку блеклых руд хорошо известно (Bouška, 1956).

Для выяснения характера примеси ртути в пирите, антимоните, реальгаре, сфалерите и барите нами были проведены некоторые экспериментальные исследования. В пирит ртуть может входить в виде изоморфной примеси в количестве 2%; об этом свидетельствуют ее равномерное распределение (данные рентгено-спектрального микроанализа) и более высокое значение параметра решетки ртутьсодержащего пирита («Ртутьсодержащий пирит...», 1970).

В антимонитах и реальгарах ртуть в количестве сотых и десятых долей процента образует твердый раствор внедрения; это показано с помощью метода ядерного квадрупольного резонанса (Пеньков и др., 1971). Изоморфное вхождение ртути в решетку сфалерита доказано экспериментальными исследованиями, установившими существование непрерывного ряда твердых растворов сульфидов цинка и ртути (Kremheller e. a., 1960), и подтверждено недавней находкой сфалерита, содержащего 15,6% Hg (Васильев, Лаврентьев, 1969), а также другими данными о формах нахождения ртути в сфалеритах (Сауков и др., 1972).

Изоморфное замещение ртутью бария в барите и кальция во флюорите изучалось А. А. Сауковым (1939, 1946 гг.). Исследования барита под электронным микроскопом, а также дифференциальное нагревание его природных и синтезированных образцов подтвердили возможность вхождения ртути в количестве сотых долей процента в решетку этого минерала.

Значительное содержание изоморфной примеси ртути существенно

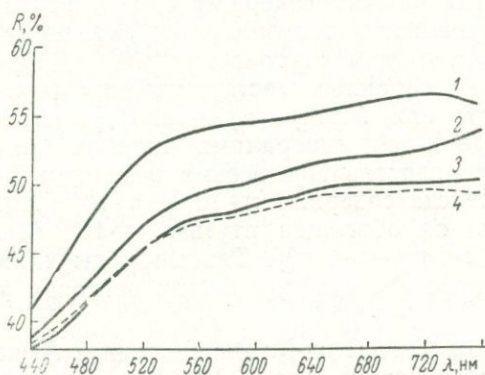


Рис. 16. Спектры отражения пиритов
1 — образец из Акчатау с $8 \cdot 10^{-4}\%$ Hg; 2—4 — образцы из Двухюрточных источников с содержанием: 0,3—0,5% Hg (2) и 1,2% Hg (3, 4)

сказывается на оптических свойствах пирита, антимонита и сфалерита. На установке ПИОР с автоматической регистрацией результатов измерений были сняты спектры отражения некоторых ртутьсодержащих минералов. Условия измерений: объектив 3в (фирма «Лейтц»), направление колебаний поляризатора перпендикулярно плоскости падения света, спектральная чистота излучения 30 Å, воспроизводимость измерений $\pm 0,3\%$ (абс.). При исследовании нами использовались природные и синтезированные образцы ртутьсодержащих минералов. Антимонит был синтезирован В. С. Балицким во ВНИИСИМСе, сфалерит — А. А. Штеренбергом в Институте кристаллографии АН СССР.

Пирит представлен образцами из месторождения Акчатау в Казахстане и Двухюрточных термальных источников Срединно-Камчатской рудоносной зоны; в образце из Акчатау содержание ртути составляет $8 \cdot 10^{-4}\%$, в образцах из Двухюрточных источников оно оказалось разным для концентрически-зонального и перекристаллизованного пирита — соответственно 1,2 и 0,3—0,5%. Из полученных данных (табл. 6, рис. 16) следует, что пирит из Двухюрточных источников с содержани-

Таблица 6

Результаты измерения величины отражения пиритов в области 440—740 нм

λ, нм	Пирит из месторождения Акчатау	Пирит из отложений Двухюрточных источников		
		I	II	III
440	41,3	39,1	38,0	38,5
460	44,4	41,0	39,6	39,9
480	47,8	43,0	41,7	41,7
500	50,4	45,3	45,5	45,5
520	52,5	47,3	45,6	45,7
540	53,5	48,6	47,0	46,5
560	54,2	49,6	47,8	47,3
580	54,6	49,9	48,0	47,5
600	54,9	50,6	48,7	48,2
620	55,0	51,2	49,2	48,7
640	55,4	51,8	49,8	49,2
660	55,8	52,2	50,2	49,6
680	56,2	52,2	49,9	49,4
700	56,7	52,6	50,0	49,5
720	56,8	52,9	50,3	49,8
740	56,4	53,3	50,2	49,4

I — перекристаллизованные участки пиритового оолита (содержание ртути по данным рентгеноспектрального микроанализа 0,3—0,5%); II и III — центральные участки оолитов с концентрически-зональным строением (содержание ртути по данным рентгеноспектрального микроанализа 1,2%).

ем ртути 1,2% характеризуется более низкими значениями R , чем пирит Акчатау, практически не содержащий ртути. Это не может быть объяснено влиянием полировки (см. рис. 16, кривые 3 и 4), поскольку вариации R для отдельных частей оолита с содержанием ртути 1,2% не превышают 0,5—1% (абс.). В то же время отчетливо фиксируется различие значений R для отдельных частей оолитов: пятнистые и радиальнолучистые участки с меньшими содержаниями ртути (см. рис. 16, кривая 2), отличаются более высокими значениями R по сравнению с концентрически-зональным пиритом, более обогащенным ртутью.

Крутизна спектра отражения пирита из месторождения Акчатау в области 440—500 нм иная по сравнению со спектрами отражения пирита Двухюрточных источников. Кроме того, на спектрах отражения пиритов, обогащенных ртутью, имеется небольшая площадка в области 560—580 нм и слабый максимум в области 670 нм. Для спектров отражения пирита из Акчатау характерны те же особенности, но при других длинах волн (600—620 и 720 нм). Таким образом, хотя спектры отражения исследованных образцов пиритов и сходны, все же имеются отличительные признаки, которые позволяют сделать вывод об изменении оптических свойств пирита вследствие вхождения в него изоморфной примеси ртути.

Антимонит, изученный авторами, был представлен образцами из сурьмяного месторождения Турхал в Турции и синтезированным продуктом. Содержание ртути в природном и синтезированном антимоните соответственно равно $1 \cdot 10^{-5}$ и 0,1% (табл. 7). Строение спектров отражения для всех образцов в общем одинаково (рис. 17): на кривой R_g имеется максимум при 460 нм, для кривых R_m и R_p характерны более широкие гребни, в области 580—620 нм для R_m и R_p наблюдается небольшая площадка (см. рис. 17). Значения R несколько повышаются с увеличением содержания ртути (рис. 18). Содержание ртути наиболее заметно отражается на значениях R_m , соответствующих круговым сечениям; вариации R_m достигают 2% (абс.). Использование автоматической записи позволяет зафиксировать отклонения порядка $\pm 0,3\%$ (абс.). Возрастание величин R отмечается не только для R_m , но и для R_g .

Безжелезистый сфалерит, использованный как эталон для изучения влияния содержания ртути на его оптические свойства, получен из Сантандера (Испания); синтезированный сфалерит характеризуется различным содержанием железа и ртути (табл. 8, рис. 20). Содержание ртути в одном из синтезированных образцов по данным химического анализа 0,24% (из навески 1 г), но распределение ее в отдельных кристалликах, как показало изучение с помощью рентгеноспектрального микроанализатора, весьма неравномерно (рис. 19). Исследование проводилось по аналитическим линиям ртути L_{α_1} и цинка K_{α_1} при уско-

Таблица 7

Результаты измерения величины отражения антимонитов в области 440—740 нм

λ , нм	Содержание ртути $1 \cdot 10^{-5}\%$			Содержание ртути 0,1%		
	R_g	R_m	R_p	R_g	R_m	R_p
440	49,6	41,3	28,4	52,2	45,5	30,2
460	49,8	41,6	28,6	52,3	45,6	30,1
480	49,5	41,6	29,0	52,0	45,2	30,2
500	48,8	41,4	29,1	51,2	44,7	30,5
520	48,0	41,1	29,5	50,0	44,0	30,6
540	46,8	40,4	29,2	48,8	43,2	30,5
560	45,6	39,7	28,8	47,9	42,5	30,1
580	44,6	39,3	28,4	46,7	41,5	29,6
600	43,6	39,0	28,2	45,6	40,9	29,0
620	42,7	39,0	28,2	44,5	40,5	28,7
640	41,8	39,0	28,5	43,4	40,4	28,8
660	40,9	39,1	29,0	43,0	40,5	29,1
680	40,2	38,8	29,0	42,5	40,4	29,0
700	39,5	38,4	28,7	41,7	39,5	28,7
720	38,9	37,6	28,2	41,0	38,9	28,2
740	38,5	36,8	27,5	40,2	38,0	27,5

ряющем напряжении 30 кв и токе 10 нА. Концентрация ртути изменяется от 0,1 до 5,9% и находится в обратной зависимости от содержания цинка: в двух участках содержится соответственно ртути 1,2 и 5,9%, цинка ~65,5 и ~62,2%. Преобладают зерна с более низким содержанием ртути (от 0,1—0,2 до 1%).

Для сфалерита из месторождения Сантандер методом призмы был измерен показатель преломления n , по которому вычислена величина отражательной способности; для этого же сфалерита определены и абсолютные значения R . Разброс вычисленных и измеренных величин R составляет 3—4% (отн.). Этот разброс объясняется, по-видимому, влия-

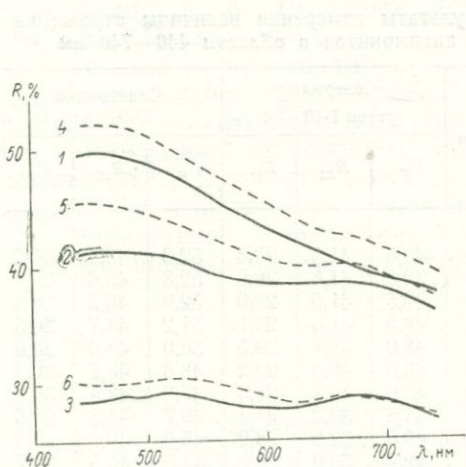


Рис. 17. Спектры отражения антимонитов
1, 2, 3 — соответственно R_g , R_p и R_m для образца из Турхала с 1·10⁻⁵% Hg; 4, 5 и 6 — то же для синтезированного антимонита с 0,1% Hg

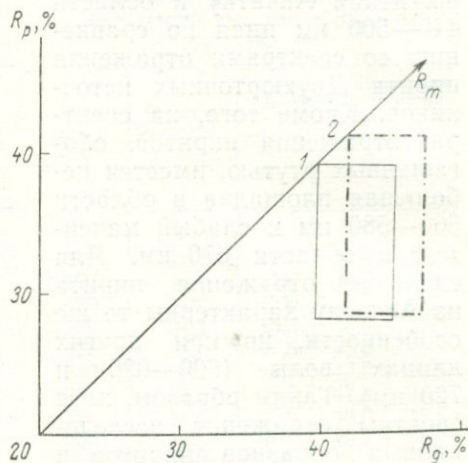


Рис. 18. R_g — R_p -диаграмма для антимонитов с различным содержанием ртути. Построена по методу Л. Н. Вьяльсова (1969)
1 — образец из Турхала с 1·10⁻⁵% Hg; 2 — синтезический образец с 0,1% Hg

нием полировки и меньшей точностью определений абсолютных величин R . Однако наибольшее значение имеет тот факт, что вариации постоянны при всех длинах волн. Очевидно, качество полировки в данном случае не может привести к грубым искажениям спектра отражения.

На рис. 20 показаны спектры отражения синтезированных сфалеритов, содержащих 0,1 и 24% железа, по которым можно судить об изменениях значений R в зависимости от вхождения в решетку сфалерита железа. Как следует из рис. 20 и табл. 8, в области 440—540 нм значения R ртутьсодержащего сфалерита близки к рассчитанным значениям R сфалерита из месторождения Сантандер; в области 540—740 нм они в отличие от значений R для других сфалеритов почти постоянны. Такое искажение спектра может быть обусловлено влиянием изоморфной примеси ртути. Судя по крутизне кривой спектра отражения, можно предположить, что изоморфное вхождение ртути в сфалерит приводит не только к изменению величины его показателя преломления, но, по-видимому, и к некоторому уменьшению ширины запрещенной зоны по сравнению с безжелезистым сфалеритом.

Таким образом, на основании приведенных данных можно сделать следующие выводы:

1. В «сквозных» минералах месторождений различных типов увеличивается содержание ртути при переходе к более низкотемпературным ассоциациям этих минералов.



Рис. 19. Фотография участка сканирования (90×90 мк) в рентгеновском излучении цинка (а) и ртути (б)

2. Минералами-концентраторами ртути из числа сульфидов являются блеклые руды и сфалерит, в меньшей степени — антимонит, пирит, галенит, реальгар, а из нерудных — барит и в значительно меньшей степени флюорит и кальцит. Содержание ртути в каждом из этих

Таблица 8

Результаты измерения величины отражения сфалеритов в области 440—740 нм

λ , нм	Эталонный сфалерит из месторождения Сантандер		Синтетический сфалерит			
	R , вычисленное по n	R измеренное	Содержание железа		Содержание ртути валовое 0,24%	
			0,1%	24%	Первое зерно	Второе зерно
R измеренное						
440	18,10	17,4	16,9	19,8	18,6	17,6
460	17,65	17,0	16,5	19,3	18,0	17,4
480	17,45	16,7	16,2	18,8	17,7	17,3
500	17,25	16,5	15,9	18,5	17,4	17,2
520	17,04	16,3	15,7	18,3	17,2	17,1
540	16,85	16,2	15,5	18,1	17,1	17,0
560	16,69	16,1	15,3	17,9	17,1	16,9
580	16,55	16,0	15,2	17,8	17,0	16,9
600	16,44	15,9	15,1	17,7	17,0	16,8
620	16,34	15,8	15,0	17,6	16,9	16,8
640	16,25	15,7	14,9	17,5	16,9	16,8
660	16,15	15,6	14,8	17,3	16,9	16,8
680	16,08	15,6	14,7	17,2	16,9	16,8
700	16,01	15,5	14,6	17,0	16,9	16,8
720	15,96	15,4	14,6	16,8	16,9	16,8
740	15,89	15,4	14,6	16,6	16,9	16,8

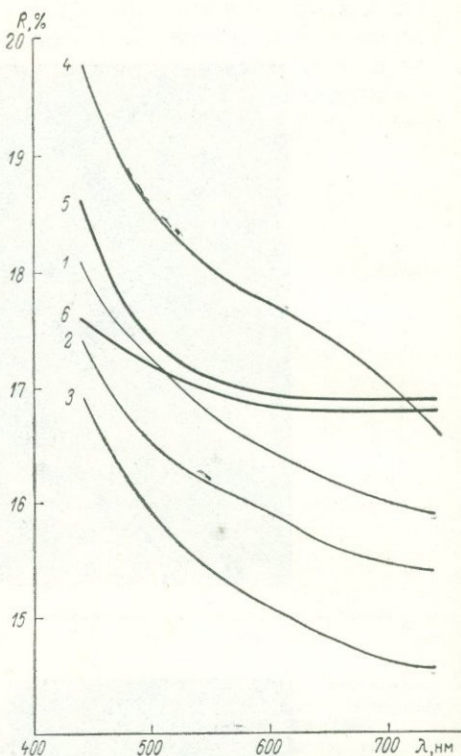


Рис. 20. Спектры отражения сфалеритов
1 — образец из Сантандера; значения R рассчитаны по показателю преломления; 2 — тот же образец, но значения R измерены по карборунду; 3 и 4 — синтетизованные сфалериты с содержанием железа соответственно 0,1 и 24%; 5 и 6 — разные зерна синтетизованного сфалерита с неравномерным распределением ртути при валовом ее содержании 0,24%

минералов существенно зависит от наличия других минералов-концентраторов ртути и количественных соотношений между ними.

3. Повышенные содержания ртути в антимоните, пирите и сфалерите отражаются на их показателях отражения.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ КАК ИНДИКАТОРЫ ОСОБЕННОСТЕЙ МИНЕРАЛОБРАЗУЮЩЕЙ СРЕДЫ

Общеизвестна двойственность природы кристаллической формы, являющейся отражением влияния как внутренней структуры, так и внешней кристаллообразующей среды. При этом структура и среда неразрывно связаны между собой (первая как бы «вставлена» во вторую). Влияние структуры предопределяет появление важнейших габитусных граней (вспомним закон Браве с позднейшими поправками к нему Доннэя — Харкера, Хартмана и др.). Изменение гранных габитусных форм кристаллов одного и того же минерала объясняется в основном

динамическим поведением структуры в различных физико-химических средах. В настоящей работе мы остановимся на другом явлении, а именно на искаженных внешних формах, обусловленных сочетанием двух симметрий: симметрии кристалла и симметрии среды (вернее, симметрии подтоков питающего вещества в данной среде).

По принципу П. Кюри внешняя форма кристалла сохраняет только те элементы своей симметрии, которые совпадают с элементами симметрии среды. В зависимости от ориентировки кристалла относительно последних симметрия искаженного огранения изменяется (Шафрановский, 1959). В результате на кристалле появляются различные ложные простые формы, обусловленные неодинаковым развитием граней одной и той же истинной простой формы (например, вместо истинного куба могут развиваться псевдотетрагональная «призма» и «пинакоид» или три «пинакоида»).

В настоящее время вывод всех простых ложных форм такого рода для всех 47 простых истинных форм осуществлен И. И. Шафрановским и Р. В. Корень (1970). Совершенно ясно, что ложные формы дают понятие о симметрии питавшей их среды, являясь в какой-то мере индикаторами последней. Однако пользоваться ими следует с большой осторожностью. Из множества искаженных по форме кристаллов, находящихся в определенном участке месторождения, следует принимать во внимание лишь те, которые обладают наиболее высокой ложной симметрией. Только они могут дать более или менее правильное понятие о симметрии среды, питавшей кристаллы, так как в них сравнительно большое число элементов симметрии совпадает с элементами симметрии среды. Так, например, среду с симметрией $L_{\infty}P$ можно определить по искаженным кубическим, тетрагональным и гексагональным кристаллам, ложные простые формы которых характеризуются преимущественно пирамидальным развитием граней и внешней симметрией $L_n nP$. Такое развитие требует, чтобы L_n кристалла совпадала более или менее точно с L_{∞} среды. Ясно, что в природных условиях подобное совпадение осуществляется не столь уж часто. И все же даже приближенное установление ложной симметрии и ложных простых форм может привести к ценным генетическим обобщениям и важным практическим выводам.

Для того чтобы иллюстрировать сказанное, напомним о замечательном открытии Г. Г. Леммлейна (1941). Кристаллы кварца, в которых L_3 во время роста была направлена вертикально, внешне имеют пирамидальную симметрию ($L_3 3P$, $L_6 6P$); в отличие от них наклонно росшие кристаллы нередко обнаруживают внешнюю симметрию, близкую к P (Леммлейн, 1941).

Наблюдение Г. Г. Леммлейна было использовано Д. П. Григорьевым для определения минералогических уровней и отвесов (1961). Открытие, сделанное при изучении кристаллов кварца, может быть перенесено на все кристаллы, развивающиеся в гравитационном поле. При вертикальном направлении L_n они обычно приобретают видимую симметрию $L_n nP$, а при косом положении той же оси их внешняя симметрия стремится к P . Подобная же закономерность имеет место и для растений, и для животных. Она связана с тем, что симметрия поля земного тяготения отвечает симметрии конуса $L_{\infty}P$ (Шафрановский, 1968).

Соответственно с появлением двух типов внешней симметрии — $L_n nP$ и P — искажаются и формы реальных кристаллов кварца: для первого случая характерно появление ложных форм пирамидального типа («гексагональных» и «тригональных» пирамид и др.), для второго — «моноклинно-диздрических» форм («диздров», «пинакоидов», «моноэдров»). Эти ложные формы позволяют визуально легко класси-

фицировать большинство кварцевых многогранников, относя их к тому или иному типу.

Именно такой подход позволил А. А. Кораго (1968) успешно использовать ложные формы кристаллов кварца для решения практически важной задачи. Согласно его данным, кристаллы ложномоноклинного или триклинного вида (тип P) наблюдаются преимущественно в крутопадающих хрусталеносных гнездах, тогда как кристаллы с пирамидальным обликом (тип L_33P или L_66P) приурочены в основном к пологопадающим гнездам. Эти данные позволяют практически пользоваться кристалломорфологией кварца из развалов для предварительного определения залегания хрусталеносных гнезд.

Приближение кристаллических фигур к той или иной ложной симметрии часто достигает такой степени, что исследователи без всякого труда определяют именно эту видимую глазом симметрию с соответствующими ей ложными простыми формами. И все же искаженные кристаллические многогранники в подавляющем большинстве случаев лишь более или менее приближаются к той или иной видимой (ложной) симметрии. Учитывая со всей строгостью их внешнее ограничение, мы должны были бы отнести их, как правило, к асимметричным или ложнотриклинным образованиям.

Естественно возникает вопрос: с какой степенью точности имеем мы право характеризовать такие асимметричные фигуры, лишь более или менее приближающиеся к той или иной более высокой видимой симметрии. До сих пор такие определения производились лишь визуально. Настало время внести в них необходимые уточнения.

Методика установления простых ложных форм основывается на измерении гранных площадей. При достаточной близости размеров последних соответственные грани, связанные элементами внешней (ложной) симметрии, следует отнести к одной и той же простой ложной форме. Такая методика разрабатывается нами совместно с Р. В. Корень и П. Л. Дубовым. При изучении искаженных кристаллических форм существенный интерес представляет также решение задачи об ориентировке данного кристаллического тела относительно элементов симметрии кристаллообразующей среды.

В качестве примера рассмотрим кристаллы кварца, формирующиеся в среде с симметрией конуса ($L_\infty P$), где и ось L_∞ и бесчисленное множество пересекающихся вдоль нее плоскостей ориентированы вертикально. При совпадении главной оси кварца L_3 с осью L_∞ среды кристалл получает внешнюю пирамидальную симметрию $L_n n P$ ($L_3 3 P$ или $L_6 6 P$). При отклонении L_3 от L_∞ кварцевый кристалл становится внешне псевдомоноклинным с симметрией P при условии, что его видимая плоскость симметрии совпадает с одной из бесчисленных вертикальных плоскостей симметрии среды. Отклонение от симметрии $L_n n P$ и «моноклинность» кристалла выражены тем резче, чем больше угол между осью кристалла L_3 и осью среды L_∞ . Этот угол в какой-то мере соответствует «моноклинному» сдвигу, принятому в 1920 г. Е. С. Федоровым для характеристики моноклинных и триклинных кристаллов и показывающему степень их отклонения от кристаллов высшей и средней категории. При косом положении видимой плоскости симметрии кварца P относительно ближайшей вертикальной плоскости симметрии среды P' угол между двумя этими плоскостями можно уподобить триклинному сдвигу, характеризующему, по Е. С. Федорову, отклонение триклинного кристалла от моноклинного.

Применяя теодолитный федоровский метод, мы с соответственными оговорками сравним первый угол ($L_\infty : L_3$) с полярным расстоянием ρ , а второй угол ($P : P'$) — с долготой φ , т. е. со сферическими координатами, измеряемыми на двукружном гониометре. Весь процесс установления этих углов относительно вертикальной оси L_∞ и вертикальной

плоскости P , характеризующих природную симметрию кристаллообразующей среды, напоминает приемы измерения сферических координат для граней кристалла, установленного на гониометре, и последующего графического их изображения. Не следует лишь забывать, что в упомянутые углы φ и ρ входят также истинные сферические координаты самих граней кварца.

При установлении природной ориентировки кристаллов и их положения относительно направления течения питающих потоков следует привлекать на помощь характерные детали гранных скульптур, «присыпки» и другие детали, объединяемые Д. П. Григорьевым под названием минералогических уровней и отвесов.

Тщательно изучая искаженные формы, можно сделать и более широкие обобщения. Подходя с позиций учения о симметрии к кристаллическим структурам, кристаллообразующим средам и формам кристаллов, можно сформулировать следующий вывод: габитусные истинные формы кристаллов порождаются в первую очередь *структурой*; второстепенные истинные формы являются как бы компромиссными между формами, определяемыми симметрией *структуры* и *среды*; искаженные (ложные) формы обусловлены в основном влиянием *среды*. Отсюда можно прийти к обобщенной, хотя и весьма приближенной, схеме, дающей понятие о зависимости кристаллических форм от внутреннего строения (структуры) и внешнего окружения питающей среды. Эта схема учитывает лишь геометрию (симметрию), а не физико-химические свойства тех и других (табл. 9). Буквы «О» и «Р» в табл. 9 обозначают соответственно «одинаковость» и «различие» форм. Понятие «одинаковые искаженные формы» охватывает все формы, подчиненные одной и той же высшей симметрии — симметрии среды.

Таблица 9

Схема соотношения формы кристалла, симметрии его структуры и симметрии среды

Структура	Среда	Форма			
		истинная		искаженная	
		главная	второстепенная	главная	второстепенная
О	О	О	О	О	О
О	Р	О	О+Р	Р	Р
Р	О	Р	Р	О	О+Р
Р	Р	Р	Р	Р	Р

от внутреннего строения (структуры) и внешнего окружения питающей среды. Эта схема учитывает лишь геометрию (симметрию), а не физико-химические свойства тех и других (табл. 9). Буквы «О» и «Р» в табл. 9 обозначают соответственно «одинаковость» и «различие» форм. Понятие «одинаковые искаженные формы» охватывает все формы, подчиненные одной и той же высшей симметрии — симметрии среды.

ПОЛИТИПИЯ МИНЕРАЛОВ И ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ЕЕ ФАКТОРЫ

Политипия характерна для минералов, структуры которых состоят (или их можно себе представить состоящими) из бесконечно протяженных в одном или двух измерениях структурных элементов, взаимное расположение которых не является однозначным и которые могут поэтому образовывать разные структуры. Если считать сущностью полиморфизма разнообразие структур при одном и том же химическом составе, то политипию можно рассматривать как частное проявление полиморфизма. Однако если принципиальная возможность существования разных политипов predetermined заранее и поэтому их можно теоретически выводить, то полиморфное превращение, связанное с полной перестройкой структуры, обычно является непредвиденным процессом, и его результат нельзя предсказать.

Количество возможных политипных структур одного и того же вещества значительно больше, чем истинно полиморфных. При этом энергетические различия разных политипных структур должны быть незначительными, особенно в тех случаях, когда силы связи между образующими их структурными элементами меньше, чем между атомами внутри структурных элементов. В то же время такие энергетические различия практически всегда существуют, и поэтому формирование тех

или иных политипных структур может находиться в зависимости от условий образования или преобразования минералов.

В силу отмеченных особенностей политипия может быть очень детальной и чувствительной характеристикой природных условий и процессов, способной отобразить огромное разнообразие природной обстановки. Следует только иметь в виду, что области существования разных политипных модификаций могут перекрываться.

Для политипии минералов существенны внутренние и внешние факторы. Первые связаны с особенностями структуры и состава минералов, вторые — с условиями их образования. И те, и другие находятся в тесной взаимозависимости, установление которой представляет собой важнейшую задачу, но их рассмотрение целесообразно провести раздельно.

Формирование политипной структуры может происходить в результате послойного роста или благодаря винтовым дислокациям. В первом случае политипные структуры непосредственно связаны с условиями образования, а во втором — зависят от них лишь в той мере, в какой от них зависят возможные дефекты. Наибольшее практическое значение имеет политипия, связанная с послойным ростом кристаллов. В этом случае определяющим фактором служит характер взаимодействия тех структурных элементов, сочетания которых образуют политипные структуры. В первую очередь существенно, сколько соседних структурных элементов взаимодействуют друг с другом, иными словами, на какое число слоев распространяется структурный контроль, определяющий образование в данных условиях той или иной политипной структуры. От этого, в частности, зависит период повторяемости последовательности слоев. Естественно, что наибольший вес имеет взаимодействие ближайших структурных элементов. Влияние более дальних структурных элементов обуславливает эффекты второго порядка, которые могут проявляться при благоприятных условиях.

Структуры, образуемые в результате послойного роста, должны удовлетворять требованиям периодичности и однородности, и это служит основой теоретического вывода политипных структур. Чем больше число тех переменных, которые определяют взаимное расположение слоев, тем больше число результирующих структур. Анализируя конкретные структуры, можно оценивать вероятность образования различных политипных модификаций, которая обычно хорошо согласуется с относительной распространенностью политипных модификаций в природе и легкостью их искусственного получения.

Для слоистых структур важными факторами отбора наиболее вероятных политипных модификаций помимо взаимного расположения катионов разных слоев и зависящей от него степени их отталкивания служат искажения правильной формы и взаимного расположения структурных многогранников, а также длина водородных связей между атомами кислорода и гидроксильными группами; искажения делают неравноценными различные варианты расположения слоев. Именно таким путем объяснена высокая стабильность структур диккита и наиболее распространенных политипов хлоритов по сравнению с другими политипными модификациями этих минералов. Важную роль в установлении возможных политипов различных веществ сыграли данные полных определений их кристаллических структур, например данные об углах и направлениях разворота оснований тетраэдров и октаэдров, формирующих дитригональные мотивы, смещениях гидроксидов из идеальных положений, наклонах тетраэдров, нарушающих плоский характер кислородных поверхностей слоев.

Влияние, которое оказывают на расположение слоев особенности химического состава минералов, также можно установить через познание их структурных особенностей. Важные обобщения о взаимосвязи

состава и структуры содержатся в работах Е. В. Радословича, Г. Донней с соавторами, М. Францини, В. А. Дрица и других авторов.

Существование некоторых политипных модификаций заставляет пересмотреть отдельные представления о структурах минералов. Например, нельзя считать, что во всех слоистых силикатах анионы слоев упакованы по кубическому закону (треугольные основания тетраэдров и октаэдров в ближайших параллельных плоскостях имеют противоположную ориентировку). Если бы это было так, то в слюдах модификации $2M_2$ ближние поверхностные атомы кислорода смежных слоев строго налагались бы друг на друга, образуя малые (пустые) и большие (заселенные межслоевыми катионами) треугольные призмы. В хлоритах, состоящих из пакетов IIa , IIb ($|\sigma|$, σ'), водородные связи были бы слишком длинными. Это заставляет сделать вывод, что в слюдах, где смежные слои повернуты нечетное число раз на 60° (модификации $2M_2$, $2O$, $6H$), должны чередоваться слои с кубической и гексагональной упаковкой анионов. В последних упомянутые основания октаэдров и тетраэдров ориентированы одинаково. Структуры хлоритов из пакетов IIa и IIb должны содержать трехэтажные слои только с гексагональной упаковкой анионов.

Для обеспечения коротких водородных связей в структурах из двухэтажных слоев (минералы каолиновой группы и серпентины) анионы в пределах слоя должны быть упакованы по кубическому закону только в случае сочетаний слоев $\sigma_m\tau_o$, σ_n (m и n одинаковой четности), $\sigma_m\tau_p\sigma_n$ (p и n одинаковой, а m — другой четности). В сочетаниях $\sigma_m\tau_p\sigma_n$ (m , p , n одинаковой четности) или $\sigma_m\tau_o$, σ_n (m и n разной четности) анионы слоев должны быть упакованы по гексагональному закону. Следовательно, в каолините, галлуазите, дикките и накрите слои характеризуются кубической упаковкой анионов и имеют приблизительно одинаковое строение (если не учитывать тонких искажений, имеющих второстепенное значение). Напротив, в лизардите (структура $\sigma_3\sigma_3$, модификация $1T$) анионы слоев должны быть упакованы по гексагональному закону, если только угол разворота тетраэдров $\alpha \neq 0$.

М. Францини и Л. Чиафино (Franzini, Schiaffino, 1963) обозначили слои с кубической и гексагональной упаковкой анионов соответственно через A и B . Анализируя смещения гидроксильных групп в согласии с данными структурного анализа, эти авторы пришли к выводу, что слои B невозможны в диоктаэдрических слоистых силикатах, а у триоктаэдрических слоистых силикатов в зависимости от распределения октаэдрических катионов разных размеров возможны слои обоих типов. Это утверждение, может быть вполне справедливое для литиевых слюд модификации $2M_2$, не оправдывается для диоктаэдрического гюмбелита (модификация $2M_2$).

В последнее время в результате электронографических исследований были обнаружены слюды с необычными дифракционными картинками, которые позволяют предполагать, что слои этих слюд отличаются от обычных смещениями сеток, нарушающими centrosymmetrichность слоев.

Таким образом, несомненно, что структурное разнообразие слоистых силикатов может быть связано с вариациями не только взаимного расположения, но и внутреннего строения слоев.

Если основной выявления и анализа внутренних факторов политипии минералов являются исследования кристаллических структур, то познание внешних факторов немисливо без исследования геологически хорошо охарактеризованных образцов, подкрепленного данными по синтезу минералов в различных условиях. Анализ природного материала и продуктов синтеза содержится в многочисленных работах, большинство которых посвящено сопоставлению условий образования и химического состава, построению фазовых диаграмм состояния. Политип-

ные модификации многими авторами не определялись прежде всего потому, что их диагностика не всегда могла быть осуществлена достаточно однозначно. К настоящему времени установлен ряд эмпирических закономерностей, касающихся связи структуры, состава и условий образования минералов. Рассмотрим сначала минералы, состав которых является постоянным.

По данным Ф. В. Чухрова и др. («О природе и генезисе галлуазитов», 1966), формированию весьма своеобразной политипной структуры и своеобразного внутреннего строения кристаллитов галлуазита, образовавшихся в результате послойного роста от линейных зародышей одновременно по разным радиальным направлениям, благоприятствует обильное и длительное увлажнение выветривающихся пород в зонах с облегченной циркуляцией нисходящих растворов, когда процессы выветривания ускорены. По В. Д. Шутову и др. (1966 г.), каолинит при погружении в зону повышенных температур и давлений переходит в диккит, который под воздействием стресса может переходить в накрит.

Весьма показательна политипия молибденита. Ф. В. Чухров, Б. Б. Звягин и др. в 1968 г. в результате анализа относительного расположения атомов молибдена друг над другом, атомов молибдена и серы разных слоев объяснили тот факт, что в природе из пяти возможных встречаются лишь две политипные модификации — 2Н и 3R. Однако теоретическое рассмотрение само по себе не позволило выяснить специфику проявления и относительную устойчивость каждой из этих модификаций. Анализ экспериментальных данных и условий нахождения исследованных образцов в природе привел к заключению, что образованию модификации 3R способствует не какой-либо интервал давлений и температур и не содержание рения (в тех количествах, которые характерны для природных образцов), а медленное падение и низкий пространственный градиент температур, предварительный прогрев вмещающих пород. Этот вывод вполне отвечает требованию более стабильных условий для образования структуры с большим периодом повторяемости (у модификации 3R он в полтора раза больше, чем у модификации 2Н).

Эксперименты по синтезу молибденитов, выполненные в 1969 г. А. Н. Зеликманом и др., показали, что рений содействует кристаллизации модификации 3R, но его содержание в исходных продуктах было в десятки и сотни раз больше, чем в природных образцах. Этим авторам также удалось осуществить переход модификации 3R в модификацию 2Н, но это потребовало очень специфических и интенсивных воздействий (длительное нагревание при 900—1100°С и давление паров серы 4—18 атм), которые не дают оснований считать одну модификацию более стабильной, чем другая, так как трудно исключить возможность обратного перехода при каких-либо других условиях.

Важное значение для понимания политипии слюд мусковитового состава имеет известная работа Б. Велда, который использовал в качестве исходных продуктов каолинит и КОН. Замена каолинита обезвоженным каолинитом существенно замедляла синтез слюд и уменьшала упорядочение в чередовании их слоев. Было установлено, что первоначально образуется модификация с плохо упорядоченной структурой и периодом повторяемости в один слой, т. е. что исходные продукты в какой-то мере определяют структурные особенности продукта синтеза. Наличие общих структурных особенностей у исходных продуктов и продуктов синтеза благоприятствует структурным преобразованиям. Наследование взаимного расположения слоев при структурных преобразованиях минералов было продемонстрировано также в работах В. А. Франк-Каменецкого и др. (Frank-Kamenetskij e. a., 1970), которые в лабораторных условиях из диккита получили слюду модифика-

ции $2M_1$, а из каолинита — слюду модификации $1M$; из галлуазита получена модификация с неупорядоченной структурой из трехэтажных слоев.

По данным Б. Велда, при мусковитовом составе устойчива только модификация $2M_1$, а модификации $1Md$ и $1M$ метастабильны; в связи с этим закономерна последовательность преобразований $1Md-1M-2M_1$. Ему удалось завершить процесс структурного превращения слюды и получить модификацию $2M_1$ даже при температуре порядка 100°C . То обстоятельство, что Дж. Смит и Х. Йодер при низких температурах синтезировали только модификацию $1M$, явилось следствием неудачного выбора исходных продуктов и недостаточной длительности синтеза. По С. Бейли, модификация $2M_1$ может возникать и в осадочных породах. По Б. Велду, нахождение в природе модификации $1M$ и $3T$ (в чистом виде или в сочетании с модификацией $2M_1$) может быть объяснено их немусковитовым составом или свидетельствует о незавершенном процессе перехода каолинита в мусковит.

Неустойчивость политипной модификации $1M$ с большим содержанием магния в условиях катагенеза и метагенеза отмечена в 1968 г. Г. В. Карповой, которая установила постседиментационные изменения: гидрослюда $1M \rightarrow$ гидрослюда $2M_1 \rightarrow$ мусковит $2M_1$.

Что касается возникновения отдельных диоктаэдрических слюд (модификаций $1M$, $2M_2$, $3T$), то, очевидно, его нельзя объяснить только их химическим составом. Не исключена пока еще не выясненная роль условий кристаллизации. Так, например, алюминиевая слюда $1M$, найденная Е. И. Доломановой, образовалась в оловянно-вольфрамовом месторождении переходного типа в позднюю стадию минерализации. Диоктаэдрическая слюда $2M_2$ (гюмбелит) в шунгитовых сланцах образует поперечноволокнистые выделения в трещинах. Модификация $3T$ (Güven, Burnham, 1967) слагает жилки в гранодиоритах; для слоев структуры этой слюды характерны упорядоченные изоморфные замещения как в тетраэдрах, так и в октаэдрах.

По мнению А. Г. Коссовской, диоктаэдрические слюды могут возникать из биотитов в результате перехода Al_{IV} в Al_{VI} , перемещения магния в межслоевые положения с его последующим удалением и замещения кремния из растворов. В этом случае диоктаэдрическая гидрослюда представляет собой продукт стадийного изменения триоктаэдрической слюды, наследующей особенности чередования слоев, характерные для исходного вещества.

Политипия как частный случай полиморфизма предполагает вариации структур при неизменном составе. Необходимо, однако, выявить все факторы, в частности и вариации состава, влияющие на особенности чередования слоев. Зависимость политипии от термодинамических условий оказывается сложной, так как сам состав может быть функцией условий кристаллизации.

Разнообразием состава и форм чередования слоев отличаются литиевые слюды. В 1953 г. А. А. Левинсон (Levinson, 1953) показал, что содержаниям Li_2O 3,3; 4,0—5,1 и 5,1% соответственно отвечают модификации $2M_1$, $2M_2$ и $1M$ ($3T$). Дж. Л. Муноз (Munoz, 1968) синтезировал слюды с разным содержанием Li_2O занимающие промежуточное положение между полилитионитом (Плт) (в октаэдрах Li_2Al), трилитионитом (Тл) (в октаэдрах $Li_{1,5}Al_{1,5}$) и мусковитом (Му) (в октаэдрах Al_2). Во всех этих рядах обнаружены разрывы непрерывности изменения структурных особенностей, свидетельствующие о структурных превращениях. Такие превращения характерны для рядов Плт—Му, Плт—Тл; к вершине Плт прилегает область модификации $1M$, $3T$, $2M_2$, а к вершинам Му и Тл — область модификации $2M_1$. В ряду Тл—Му тоже, очевидно, имеется область смесей структурных модификаций. С данными Дж. Л. Муноза для Тл не согласуются предсказания

М. Францини о чередовании в слюде состава Тл слоев *A* и *B* (с кубической и гексагональной упаковкой анионов), образующих модификацию $2M_2$. Согласно М. Францини, модификации $1M-3T$ литиевых слюд должны целиком состоять из слоев *B*. На примере литиевых слюд можно убедиться, какое значение для изучения слюд имеет прогресс в объяснении наблюдаемых фактов. Характер искажений структур в зависимости от состава и существование трехэтажных слоев двух типов определяют особенности структурных модификаций природных слюд.

В работах С. Бейли и Б. Брауна, а также В. А. Дрица и Е. К. Лазаренко (1967 г.) показано, что по убыванию степени устойчивости хлориты располагаются в последовательности, зависящей от типа слагающих их пакетов: σ (IIб), σ' (Iб), $|\sigma'|$ (Iа), $|\sigma|$ (IIа). Модификации из пакетов $|\sigma|$ в природе не встречены, модификации из пакетов $|\sigma'|$, σ' метастабильны — образуются при диагенезе, а при метаморфизме переходят в хлориты, состоящие из пакетов σ . Такие хлориты наиболее устойчивы; в осадках они могут рассматриваться как обломочные. Уменьшению устойчивости хлоритов соответствует уменьшение содержания тетраэдрических атомов алюминия и увеличение железистости — отношения $Fe/(Fe+Mg)$. На образование хлоритов, состоящих из пакетов $|\sigma'|$ (Iа), может влиять также упорядоченное распределение в структуре изоморфных катионов.

Может создаться впечатление, что внешние факторы существенны только для образования политипных модификаций из автономных структурных элементов, которые свойственны минералам со слоистой структурой. Между тем недавно было показано (Р. Т. Shaffer, 1969 г.), что структурные различия имеются и в разных политипных модификациях карборунда. Эти модификации отличаются по длине связей Si—С, которые могут зависеть от энергетических различий кристаллических структур. Механизм спирального роста при формировании политипов карборунда не является единственно возможным, а для некоторых модификаций (2Н и 8Н) он исключается. Следовательно, и в этом случае возможно послойное образование структур.

Из изложенного можно сделать следующие выводы.

1. Политипия минералов отражает особенности изменения термодинамических, физико-химических и химических условий минералообразования.

2. В природе встречаются не только устойчивые, но и метастабильные политипные модификации. Их возникновение может быть связано со специфическими условиями кристаллизации вещества или со структурами фаз, за счет которых они образуются.

3. Необходимо согласовать данные кристаллохимии с данными генетической минералогии, а также объяснить связь структуры, состава и условий образования политипов. Для этого необходимо всемерно совершенствовать определения кристаллических структур минералов, развитие методов изучения дефектов и выявления детального распределения политипных модификаций, а также синтез политипов.

ТИПОМОРФИЗМ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Минералы одного состава, отличающиеся по условиям образования или характеру преобразования под воздействием внешних факторов, приобретают тонкие структурные отличия, которые могут рассматриваться как их типоморфные особенности. Реальные структуры отдельных минералов являются функциями условий их образования, что позволяет рассматривать структурное состояние минерала — реального кристалла — важнейшим критерием структурного типоморфизма (Frank-Kamenetzkiĭ, 1968). Таким образом, структурный ти-

поморфизм проявляется в отклонении от идеальных структурных типов реальных кристаллов, что выражается в развитии различного рода простых и усложненных изоморфных замещений, дислокационных нарушений, частичной разупорядоченности структур, их микродефектности, трансформационных, полиморфных и морфотропных превращений и др. Наиболее определенно связи между генезисом и структурными параметрами минерала устанавливаются в тех случаях, когда удается сопоставить наблюдения по природному минералообразованию с экспериментальными данными (Чухров, 1969). Таким путем можно наиболее объективно устанавливать критерии структурного типоморфизма.

Для выявления критериев структурного типоморфизма наиболее подходящими являются глинистые минералы. Особенности их кристаллической структуры, многообразие проявления ее дефектности, повышенная чувствительность к воздействию внешних факторов, обилие твердофазовых переходов трансформационного типа при сравнительно низких температурах и давлениях, широкое развитие политипных и смешаннослойных структур разных типов позволяют выявлять достаточно четкие и многообразные связи между структурным состоянием глинистых минералов и условиями их образования и преобразования (термодинамические параметры, состав среды и пр.). Учитывая основные особенности глинистых минералов (сходство структуры, дисперсность, легкая изменчивость), наиболее эффективными методами выявления критериев структурного типоморфизма являются исследования методами рентгеновской дифрактометрии с привлечением при необходимости электронной микроскопии с микродифракцией, локальных спектроскопических данных, термического анализа и пр.

Особенно ценным является такой подход, при котором природные данные по изучению эпигенеза и метаморфизма осадков сопоставляются с исследованиями продуктов моделирования этих процессов. Ближе всего к природному минералообразованию оказываются твердофазовые преобразования глинистых минералов при сравнительно низких температурах (100—500°С) и давлениях (до 2 кбар) в средах, близких к природным. Новые экспериментальные данные по изучению структурных преобразований минералов группы каолинита (кандитов) и монтмориллоноидов (сметитов), сепиолита и палыгорскита в воде, гидротермальных растворах хлоридов калия, натрия, кальция и магния, под влиянием стресса или гидростатического давления (Frank-Kamenetzkiy e. a., 1970; Франк-Каменецкий и др., 1969, 1970) позволяют значительно уточнить параметры процессов формирования этих минералов в условиях диагенеза и метаморфизма.

Рассмотрим более детально полученные экспериментальные данные в связи с проблемой типоморфизма структурного состояния глинистых минералов. В условиях $p_{\text{н.о}} \sim 1$ кбар при сходстве состава и некоторых различиях структуры кандиты (каолинит, диккит и метагаллуазит) в разбавленных гидротермальных растворах хлоридов калия или натрия при t до 500°С за 1—3 суток разлагаются с образованием диоктаэдрических гидрослюдов; последние синтезируются через промежуточные неупорядоченные слюдяно-монтмориллонитовые смешаннослойные образования. Устанавливаются различные политипные модификации новообразованных гидрослюдов, которые обусловлены трансформационными преобразованиями, существенно зависящими от структурных особенностей исходного материала: в смеси фаз, образующихся по каолиниту, преобладает слюда $1M$, по диккиту — слюда $2M_1$, по метагаллуазиту — разупорядоченная гидрослюда.

В присутствии хлоридов кальция те же минералы группы каолинита через промежуточную монтмориллонитоподобную фазу преобразуются в ректорит и однослойный гексагональный аналог анортита, а в присутствии хлорида магния — в тосудит. Синтез этих фаз осуще-

ствляется лучше всего при использовании ненарушенных, нерастертых частиц исходного материала. Таким образом, в этом случае происходит преобразование исходной двухслойной структуры (кандиты) сначала в трехслойную бейделлитоподобную, вероятно метастабильную, структуру. Затем в зависимости от химизма среды эта структура преобразуется в трехслойные слюдяно-монтмориллонитовые до слюдяных или в упорядоченные смешаннослойные структуры. Структурная перестройка протекает трансформационно путем некоторой перегруппировки распределения алюминия ($Al_{IV} \rightleftharpoons Al_{VI}$).

Несколько иные черты структурных преобразований в сходных условиях установлены для диоктаэдрических монтмориллоноидов. Их превращения существенно зависят от зарядов в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Так, по бейделлиту в присутствии хлоридов калия, натрия, кальция и магния в одинаковый интервал времени образуются те же фазы, что и по каолиниту, но при значительно более низких температурах. Однако обычный монтмориллонит с незначительным замещением алюминия магнием и железом в присутствии хлорида калия через непрерывную серию неупорядоченных смешаннослойных слюда-монтмориллонитовых фаз преобразуется в гидростлюду и санидин. В растворах хлоридов натрия и кальция он переходит в ди- и триоктаэдрические монтмориллонитовые фазы; из них первая разрушается при 350—400°С с образованием плагноклазов. В присутствии $MgCl_2$ по такому монтмориллониту образуется триоктаэдрический монтмориллонит; при большей длительности опытов и соответствующих концентрациях растворов происходит его преобразование в тальк-монтмориллонитовую и хлорит-монтмориллонитовую неупорядоченные смешаннослойные фазы.

Как кандиты и смектиты, так и сходные структурно слоисто-ленточные силикаты — сепиолит и палыгорскит — при определенных температурах в гидротермальных условиях оказываются неустойчивыми и претерпевают структурные превращения. Сепиолит при $p_{H_2O} = 800$ —2000 бар и $t \sim 325^\circ C$ за 22—140 ч переходит в гидротальк (Mg-монтмориллонит) + SiO_2 ; палыгорскит в тех же условиях сначала дает монтмориллонит, а затем образуются смешаннослойный монтмориллонит-хлорит + SiO_2 ($\sim 500^\circ C$), хлорит + SiO_2 ($> 600^\circ C$). При $p_{H_2O} = 1000$ бар и $t = 325$ —475°С за 22 ч в присутствии хлоридов калия и натрия сепиолит сначала преобразуется в Mg-монтмориллонит, затем происходит образование талька + SiO_2 ; палыгорскит разлагается с образованием ди- и триоктаэдрических монтмориллонитов, флогопита и SiO_2 ; при $t > 475^\circ C$ синтезируются безводные алюмосиликаты — полевые шпаты и нефелин (за счет диоктаэдрического монтмориллонита).

В присутствии хлоридов кальция и магния температуры разрушения сепиолита и палыгорскита наиболее низкие ($\sim 250^\circ C$ с $MgCl_2$ и $\sim 300^\circ C$ с $CaCl_2$). За счет сепиолита + $CaCl_2$ образуется Mg-монтмориллонит, переходящий в тальк + Ca-амфибол; сепиолит с добавкой $MgCl_2$ сначала переходит в Mg-монтмориллонит, а затем образуются тальк и пироксен (последний при $t > 600^\circ C$). За счет палыгорскита + $CaCl_2$ сначала формируются ди- и триоктаэдрический монтмориллониты (при t до $\sim 450^\circ C$), а позже тальк + анортит + SiO_2 ($t > 450^\circ C$). В присутствии смеси хлоридов натрия, кальция и магния происходило разложение сепиолита ($t \sim 250^\circ C$) и палыгорскита ($t \sim 300^\circ C$) с образованием Mg-монтмориллонита (\rightarrow тальк + SiO_2) а также соответственно ди- и триоктаэдрического монтмориллонитов + SiO_2 . В интервале 400—450°С по палыгорскиту образуются плагноклаз + хлорит + тальк.

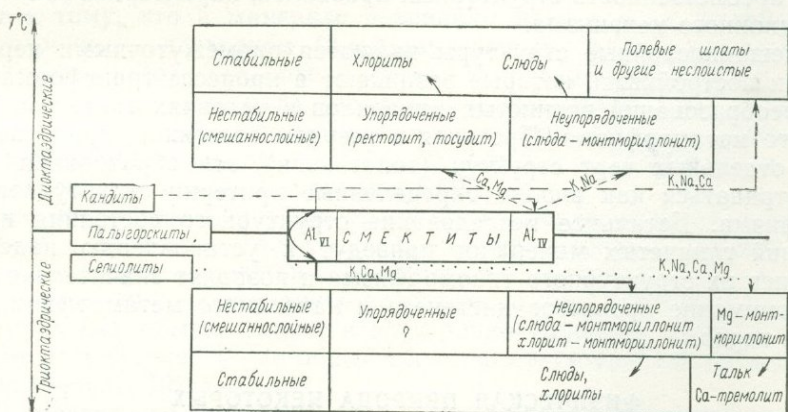
В большинстве случаев состав новообразованных фаз существенно зависит от состава исходного материала и типа добавок-минерализаторов. В то же время структура новообразований в значительной мере определяется структурными особенностями исходного материала, кото-

рые наследуются в процессе твердофазовых трансформационных реакций с участием паровой фазы. Разнообразие новообразованных слоистых силикатов ограничивается их ди- и триоктаэдрическими структурными типами. Преобразования, как правило, протекают стадийно и чаще всего через смектиты монтмориллонитового и бейделлитового типов, причем конечный результат зависит от координации алюминия.

В гидротермальных условиях при сравнительно низких температурах, когда доминируют диффузионные и трансформационные процессы, синтезу конечных стабильных продуктов по исходным слоистым структурам предшествует образование упорядоченных и неупорядоченных смешаннослойных фаз, условия существования которых охватывают широкие интервалы давления, температуры и концентраций растворов. Взаимное расположение смектитов, смешаннослойных фаз и стабильных новообразований, вероятно, отражает наиболее общие черты последовательных трансформационных преобразований глинистых минералов с изменением температуры (табл. 10).

Таблица 10

Схема стадийности трансформационных преобразований глинистых минералов



Примечание. Линии со стрелками показывают направленность изменения исходных минералов в нейтральных гидротермальных хлоридных средах с разными катионами. Жирными стрелками показана направленность преобразований от промежуточных фаз к конечным.

Процессы структурных преобразований глинистых минералов в природе зависят от геологической обстановки. Например, в орогенных областях, в которых интенсивно проявлена складчатость, структурные изменения минералов глин протекают по-иному, чем на платформах, где, как известно, осадочные отложения почти не дислоцированы. Для орогенных областей характерны дейтерогенные преобразования с приближением к фазовым равновесиям и формированием равновесных фаз. На платформах господствуют трансформационные преобразования — наследуются структурные особенности исходных веществ, широко развиты неравновесные фазы, в том числе смешаннослойные образования.

Из сопоставления приведенных выше экспериментальных данных следует, что твердофазовые реакции, которые протекают при сравнительно низких температурах и давлениях и сопоставимы с процессами эпигенеза и начального метаморфизма (из-за небольшой длительности опытов некоторые p — T -параметры, возможно, несколько завышены), происходят при трансформационном, а не равновесном преобразовании фаз. Об этом свидетельствует широкое развитие смешаннослойных ме-

тастабильных образований. Их состав, по-видимому, непосредственно не связан с термодинамическими условиями, которые определяют в большей степени ход образования и преобразования фаз. Что касается возникновения дефектов иных типов (разупорядоченность слоев, дислокационные дефекты и др.), то они определенно стимулируются давлением типа стресса.

Сопоставление закономерностей, выявленных в результате исследования природных (Коссовская, 1966; Sudo, 1959) и синтезированных смешаннослойных образований, позволяет уже теперь, несмотря на неполноту данных, найти много общего в условиях формирования некоторых смешаннослойных образований упорядоченного и неупорядоченного типов в природе и лаборатории. Обычно этот процесс связан со структурным преобразованием исходных глинистых минералов в промежуточную монтмориллонитоподобную структуру, тогда как основной причиной возникновения различных по типу смешаннослойных образований является химизм среды. В присутствии калия и натрия возникают неупорядоченные слюда-монтмориллонитовые смешаннослойные структуры, а в присутствии кальция и магния — упорядоченные хлорит-монтмориллонитовые (тосудитовые) и слюда-монтмориллонитовые (ректоритовые) образования. Существенное значение во всех этих процессах играет преемственность структурных признаков, характерная для трансформационного механизма.

Смешаннослойные структуры являются промежуточными неравновесными постройками, которые возникают в процессе трансформационных преобразований глинистых минералов в условиях эпигенеза и начального метаморфизма. Протекая в твердом состоянии, при унаследовании отдельных черт структур (топотаксия), эти образования могут рассматриваться как вполне определенные критерии структурного типоморфизма. Детальное исследование структурного состояния и превращений глинистых минералов приведут к установлению надежных критериев их структурного типоморфизма и позволят значительно уточнить понимание процессов диагенеза и начального метаморфизма осадочных пород.

ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА НЕКОТОРЫХ ТИПОМОРФНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МИНЕРАЛОВ

При изучении типоморфизма состава и структуры минералов особого внимания заслуживают элементы-примеси и вариации реальной структуры, связанные с дефектами и электронно-дырочными центрами. Это относится не только к минералам, в которых структура остается неизменной, а суммарный состав примесей не превышает 1—2% (кварц, барит, ангидрит и др.), но и к твердым растворам, например, к полевым шпатам.

Вхождение примесей в структуру минералов отражается на их окраске, люминесценции, термолюминесценции, электрических, магнитных и других свойствах, а также приводит к возникновению электронно-дырочных центров.

Валентные состояния примесей, распределение их по различным положениям в структуре, отличающимся энергетически, способы компенсации заряда, приводящие к различным формам их нахождения (например, к различным некубическим центрам в кубических кристаллах флюорита) и образование агрегатов примесей отражают условия образования минералов; установление перечисленных особенностей возможно с помощью спектров: люминесценции, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рентгеновских и мессбауэровских. Интерпретация данных производится на основе теорий кристаллического поля (лигандного поля), молекулярных орбиталей, зон, эффективных зарядов.

Основной особенностью реальной структуры минералов является присутствие в их кристаллических решетках дефектов различных типов. Основное влияние на спектры минералов оказывают точечные дефекты, которые нарушают симметрию кристаллической решетки минерала; это катионные или анионные вакансии, примесные ионы или атомы (изоморфные или интерстициальные), примесные радикальные или молекулярные группировки и др. Такого рода дефекты вызывают локальные нарушения электронейтральности и поэтому являются «предцентрами». Они представляют собой ловушки для электронов (если «предцентр» создает избыточный положительный заряд) или дырок (если создаваемый «предцентром» избыточный заряд отрицателен). В физике твердого тела отдача избыточного электрона называется захватом дырки, поскольку на валентной орбитали вследствие отдачи электрона на его месте как бы возникает дырка. Захват дефектом с положительным или отрицательным зарядом электрона или дырки приводит соответственно к образованию электронных или дырочных центров.

Если в кристаллах присутствуют такого рода дефекты, то проявляется это лишь в виде суммарного эффекта, вызывающего изменение параметров решеток, плотности, электропроводности, поверхностно-активных свойств и т. д.

Образование на дефектах электронных или дырочных центров приводит к тому, что в минерале возникают электронные конфигурации с неспаренным электроном (благодаря захвату недостающего или отдаче избыточного). Это обуславливает появление парамагнетизма, а иногда и окраски минерала (если дополнительные полосы поглощения лежат в видимой области оптического спектра), люминесценции и термолюминесценции. Однозначно определяются и наиболее полно описываются центры с помощью спектров ЭПР.

Все природные минералы содержат изоморфные примеси и имеют точечные дефекты. За длительное время, прошедшее с момента их образования (либо вследствие присутствия радиоактивных элементов в структуре), они подвергались воздействию ионизирующих излучений, поэтому в них обычно имеются электронно-дырочные центры, которые следует рассматривать как общее свойство структуры минералов (Марфуин, Бершов, 1971).

До последнего времени в искусственных кристаллических веществах был твердо установлен только F-центр — вакансия аниона с захваченным электроном. Однако, как показали данные ЭПР, люминесценции и оптических спектров поглощения в минералах F-центр практически не встречается. Оказалось, что электронно-дырочные центры, обнаруженные в минералах, значительно разнообразнее исследованных в их искусственных аналогах. В минералах установлено присутствие следующих центров: атомарный водород (H^0), дырочные центры O^- и S^- ; молекулярные ионы F_2^- , S_2^- , O_2^- , O_2^{3-} , O_3^- и др.; радикальные группировки CO_3^- , SiO_4^{3-} , SO_4^- , PO_3^{2-} , PO_4^{2-} , CH_3^0 и т. д.

Полученные нами экспериментальные данные позволяют привести примеры использования электронного строения и реальной структуры для выяснения природы типоморфных особенностей минералов. Так же, как распределение железа и марганца по различным структурным позициям в пироксенах, оливинах и амфиболах может использоваться для получения сведений о термодинамических параметрах их образования (Перчук, 1970), спектры ЭПР, оптические спектры и спектры люминесценции кварца, кальцита, барита, ангидрита, целестина, микроклина, минералов группы апатита и др., отличающихся постоянством состава и структурного состояния, показали, что нахождение тех или иных примесей и особенно электронно-дырочных центров в минералах отражает условия образования минералов и зависит от радиационных воздействий, закалки, реакций в твердой фазе, повторного нагревания и т. д.

В полевых шпатах с помощью ЭПР изучены центры: Pb^{2+} , Ti^{3+} , $Al-O-Al$, $Si-O-Si$, $O-Pb$, $O-Ag$, а также $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$. Установлено, что электронный центр Pb^{2+} присутствует во всех амазонитах. В структуре микроклина $Pb^{2+} + e^{-}$, замещающий K^{+} , образует довольно устойчивый электронный центр Pb^{2+} . Однако часть свинца представлена Pb^{2+} , о чем свидетельствует образование центра $O-Pb$. Сопоставление изменений спектра ЭПР и окраски амазонита с Pb^{2+} при нагревании указало на отчетливую зависимость между ними. Такая же зависимость существует между интенсивностью окраски и концентрацией Pb^{2+} (Pb^{2+} на окраску не влияет). Это типично для многочисленных образцов амазонитов из месторождений Урала, Забайкалья, Казахстана, Украины, Кольского полуострова.

В так называемых амазонитоподобных зеленоватых полевых шпатах из Хибин (образец Б. Е. Боруцкого) Pb^{2+} отсутствовал. По природе окраски эти полевые шпаты отличны от типичных амазонитов; при нагревании до $\sim 900^{\circ}C$ она не изменяется или (иногда) становится светло-шоколадной. Характерна для амазонитов также довольно малая ширина линий поглощения $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ в спектрах ЭПР, свидетельствующая о высокой степени упорядочения структуры. В ряде особенно интенсивно окрашенных амазонитов (с содержанием $Pb > 0,0n\%$) (Урал, Кольский полуостров) наблюдался спектр $O-Pb$ -центра, который является неустойчивым и исчезает при нагревании до $280^{\circ}C$ в течение 1,5 ч.

Дырочный центр $Al-O-Al$ наиболее распространен в различных полевых шпатах. При вхождении Al^{3+} в положение Si^{4+} избыток отрицательного заряда приводит к отдаче электрона, образуется тетраэдр $Al-O_4$. «Положительная дырка» (недостаток отрицательного заряда или электрона) локализуется преимущественно на ионе кислорода (O^{2-} с конфигурацией $2p^6$ переходит в O^{-} с недостатком одного электрона в заполненной оболочке, т. е. $2p^5$), который взаимодействует с двумя ионами алюминия: одним — в нормальном тетраэдре, другим — в деформированном ($Al-O-Al$), т. е. в идеальной структуре это Si -тетраэдр, а в действительности в нем находится примесный ($Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$).

Параметры ЭПР (ориентировка магнитных осей g -тензора и дополнительной сверхтонкой структуры) этого центра очень близки в различных полевых шпатах, но небольшие из различия имеют реальное значение и связаны с изменениями длины связей ($Si, Al-O$) и углов связей $Al-O-Al$ при разном распределении $Al \rightleftharpoons Si$; они близки к таковым центра $Si-O-Al$ в кварце.

Соотношение интенсивностей спектров ЭПР неэквивалентных положений центров $Al-O-Al$, связанных с различными структурными позициями Al при разупорядочении, позволяет судить о распределении Al и Si по различным тетраэдрическим положениям.

Центр $Al-O-Al$ наблюдается в санидинах (Тырныауз, Гелкенд), ортоклазах (Жежелев, Буженинов бор и др.), микроклинах (Ново-Украинский массив, Теберда, р. Мама и др.), амазонитах (Забайкалье). Однако в других ортоклазах и микроклинах (Вишневые горы, отдельные фации Ново-Украинского массива, Хибинский массив и др.), амазонитах (Украина) этот центр в необлученных образцах не наблюдается или имеет очень малую интенсивность. В необлученных плагиоклазах, бариевых ортоклазах (Слюдянка) центр $Al-O-Al$ обычно не наблюдается (хотя он отмечается в олигоклазе Северной Карелии). После рентгеновского облучения (которое лишь ионизирует уже существующие дефекты, т. е. лишь проявляет распределение Al) почти во всех полевых шпатах образуется центр $Al-O-Al$.

Дырочный центр $Si-O-Si$ обнаружен в некоторых слабоокрашенных амазонитах. Дырочный центр $O-Na$ отмечается в ряде образцов микроклинов, центр $O-Ag$ наблюдался в отдельных образцах ортокла-

зов и микроклинов (Бужеников бор, Теберда), в которых отсутствовал центр $Al-O-Al$.

Примесные ионы Fe^{3+} вместе с центрами $Al-O-Al$ и Ti^{3+} представляют собой наиболее распространенные парамагнитные центры в полевых шпатах. Спектры Fe^{3+} наблюдались в альбитах (кварц-полевошпатовые жилы, Урал), олигоклазах (пегматиты, Северная Карелия), лабрадорах (лабрадориты, Коростеньский массив), анортитах (базальтовые лавы, Камчатка и Курильские острова), в железистом ортоклазе Мадагаскара из пегматитов и в многочисленных образцах микроклинов из гранитных массивов и пегматитов.

Отмечается приуроченность центров некоторых типов к отдельным массивам и регионам: полевым шпатам Хибинского массива свойствен интенсивный спектр Fe^{3+} при отсутствии других центров, для многих массивов и регионов: полевым шпатам Хибинского массива свойствен Ti^{3+} . С центром Ti^{3+} связан пик термолюминесценции полевого шпата около $320^{\circ}C$, с $Al-O-Al$ — около $200^{\circ}C$.

ЭПР, как и другие методы спектроскопии твердого тела, позволяет получить информацию непосредственно об ионах, находящихся в структуре минералов — об их валентности, координации, неэквивалентных положениях, локальной симметрии, силе кристаллического поля, особенностях связи (углы связи, длина связей).

Для полевого шпата центры $Al-O-Al$, Ti^{3+} , Fe^{3+} можно использовать для получения сведений об алюмокремнекислородном каркасе (упорядоченность, состояние связей), а центры Pb^{2+} , $O-Rb$, $O-Na$ — для характеристик 9–10-вершинников.

Повсеместное распространение тех или иных центров в полевых шпатах обуславливает возможность использования их в петрографических исследованиях в качестве дополнительного критерия при расчленении и сопоставлении массивов, для характеристики их возраста, условий образования и радиационной истории.

Исследованные ангидриты из некоторых районов Советского Союза (Норильск, Средняя Азия, Алдан) отличаются разнообразием изоморфных примесей (Cu^{2+} , Y^{2+} , Y^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{2+} , Sm^{3+} , Mn^{2+} , V^{3+} , Na^{+} и др.). Особенно разнообразны в них электронно-дырочные центры. Однако общепринятые аналитические характеристики образцов (данные спектрального и химического анализов, ИК-спектроскопия и др.) дают довольно сходные результаты. Из исследованных образцов наибольшим отличием обладают ангидриты, образовавшиеся при различных температурах, о которых можно судить по характерным парагенетическим ассоциациям. Наиболее ранние (высокотемпературные) ангидриты, независимо от типа месторождения и характера вмещающих пород, оказываются очень близкими по комплексу примесных ионов и электронно-дырочным центрам. Типичным для них является обогащение редкоземельными элементами и реже Mn^{2+} , а также некоторыми электронно-дырочными центрами.

Более низкотемпературные ангидриты практически не содержат редких земель ($\Sigma TR+Y < 0,0n\%$). В них обычны примеси V^{3+} , Na^{+} , не характерные для высокотемпературных ангидритов. Однако главное их отличие заключается в присутствии в структуре групп $(OH)^{-}$ и различных центров с водородом.

Другие спектроскопические характеристики (оптические, люминесцентные) также определяются точечными дефектами, поэтому генетические особенности ангидритов отражаются на их окраске, спектрах люминесценции и на кривых термолюминесценции.

Для расшифровки природы типоморфных особенностей бериллов большое значение имеет исследование их реальной структуры. В соответствии с определенными типами точечных дефектов выделяются бериллы, связанные с щелочными комплексами пород и содержащие повышен-

ные количества щелочных элементов. Для них типичен электронный центр Ti^{3+} , возникающий в результате захвата дополнительного электрона Ti^{4+} по схеме $Ti^{4+} (+e^-) \rightarrow Ti^{3+}$, который замещает Al^{3+} . В этих образцах часто присутствует центр $Mn^{2+} \rightarrow Al^{3+}$, а содержание Fe^{3+} в октаэдрических позициях, как правило, незначительно. Этими особенностями они отличаются от других бериллов. Однако наиболее характерны для щелочных бериллов атомарный водород (H^0), который может присутствовать в концентрациях до 0,2% (по объему), а также метан. Последний располагается в виде отдельных молекул в структурных каналах берилла.

В высокотемпературных слабощелочных бериллах, а также в аквамарирах содержание железа намного выше, чем в щелочных бериллах (до нескольких процентов). В основном это замещение $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$, однако некоторая часть железа замещает Si^{4+} ; кроме того, имеется изоморфная примесь двухвалентного железа.

Разнообразна реальная структура природных цирконов, изучаемая спектроскопическими методами (Бершов, 1971). По аналогии с бериллами цирконы щелочных пород заметно отличаются от цирконов кислых пород. Особенно это проявляется в различии состава РЗЭ (изоморфные примеси) и их валентных состояний, а также некоторых электронно-дырочных центров. Цирконы из щелочных комплексов оказываются, например, более богатыми $Ti^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$, чем цирконы гранитов.

Интересны результаты расшифровки окраски кальцита («О природе розовой окраски кальцита», 1968). Установлено, что одна и та же окраска кальцита может вызываться различными причинами. Так, розовая окраска может быть связана с Pb^{3+} , центром CO_3^- и гораздо реже с изоморфной примесью Mn^{2+} . При достаточно больших концентрациях ($\geq 1\%$) и неравномерном распределении Mn^{2+} в структуре возникают агрегаты из двух и, возможно, более ионов Mn^{2+} — так называемые обменно-связанные пары; с ними связана розовая (с сиреневым оттенком) окраска некоторых исландских шпатов из Якутии и кальцитов из Казахстана. Еще большее разнообразие причин вызывает желтую (различных оттенков) окраску кальцита: центры CO_3^- , $Fe^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$, центры с участием фосфора (типа PO_n^m), а также изоморфные примеси некоторых редкоземельных элементов.

ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ТВЕРДОСТИ МИНЕРАЛОВ

Твердость минералов, как известно, зависит от их химического состава и структурных особенностей, которые в различной мере отражают условия минералообразования. Однако часто невозможно точно установить, какая именно причина обусловила изменение твердости минерала: изменение ли в нем соотношений главных компонентов или количества и состава изоморфных примесей (и как следствие — структурных параметров), дефекты в структуре или наличие газовой-жидких включений и т. д. Очевидно, совокупность многих причин, действуя взаимозависимо, часто и обуславливает изменение величины твердости одного и того же минерала, образовавшегося в различных условиях. Ниже на отдельных примерах проиллюстрированы возможности использования данных по микротвердости в качестве типоморфного признака при характеристике генетического типа месторождения, генераций минералов и типов руд, а также при изучении истории минеральных индивидов.

Микротвердость минералов из месторождений различных генетических типов. Изучение физических и химических свойств магнетитов и титаномагнетитов из месторождений Урала и Кавказа различного генезиса (магматических, контактово-метасоматических и гидротермальных) показало, что условия образования этих минералов существенно влия-

ют на их химический состав, внутреннее строение и физические свойства (Борисенко и др., 1968).

Титаномагнетиты из магматических месторождений (Сваранцкое, Гусевогорское, Висимское, Волковское, Качканарское и др.) имеют наибольшую микротвердость H — от 460 до 642 кгс/мм² (средние значения 500—600 кгс/мм²). Измерялась в данном случае микротвердость агрегатов, состоящих из мельчайших продуктов распада твердого раствора (шпинель, ильменит) и минерала-хозяина (титаномагнетит). Присутствие шпинели ($H=1170-1200$ кгс/мм²) и ильменита ($H=640-720$ кгс/мм²) вызвало общее повышение твердости титаномагнетитов. Скарновые и гидротермальные, а также метаморфизованные месторождения содержат в основном не титаномагнетит, а магнетит, для которого структуры распада твердого раствора не характерны. Магнетит из контактовометасоматических месторождений Урала и Кавказа (Осокино-Александровское, Евстунинское, Разданское и др.) характеризуется самыми низкими величинами микротвердости — от 364 до 520 кгс/мм² (средние значения 416—488 кгс/мм²). Микротвердость магнетитов из гидротермальных месторождений Кавказа и метаморфизованных руд Кусинского месторождения на Урале изменяется в пределах от 495 до 585 кгс/мм².

При исследовании самородного золота различной пробности автором наблюдалась зависимость микротвердости от содержания в нем серебра. Этот признак был успешно использован при изучении микротвердости золота из различных эндогенных золоторудных месторождений Узбекистана (Бадалова и др., 1968). По генетическим признакам месторождения разделены Р. П. Бадаловой и С. С. Бадаловым на три группы, для каждой из которых установлено золото различной пробности: 1) магматогенные месторождения, пробность золота $\sim 850-950$; 2) месторождения различного генезиса (в основном гидротермальные), пробность золота $\sim 750-850$; 3) регенерированные месторождения, пробность золота $\sim 500-700$ (электрум). Значения микротвердости золота каждой группы месторождений находятся в относительно узких пределах: месторождения первой группы — от 60 до 80 кгс/мм², месторождения второй группы — от 70 до 87 кгс/мм², месторождения третьей группы — от 85 до 105 кгс/мм².

Микротвердость как признак генераций и разновидностей минералов.

При изучении вещественного состава руд ряда месторождений микротвердость использовалась для характеристики генераций главных рудных минералов: галенита и сфалерита из месторождений Кличкинского рудного района в Восточном Забайкалье (Лебедева, 1969), галенита из Горевского месторождения (Сибирь) и месторождения Туранглы (Средняя Азия), пирротина из Вавилонского месторождения на Алтае.

В качестве примера приведем полученные нами совместно с О. В. Вершковской данные по микротвердости галенита из руд разных типов Горевского свинцово-цинкового месторождения. Микротвердость галенита из этого месторождения варьирует от 53 до 91 кгс/мм². Микротвердость галенита из пирротиновых руд преимущественно составляет 73—82 кгс/мм², тогда как у галенитов из галенит-сфалеритовых и сфалерит-галенитовых руд средние статистические значения микротвердости находятся в пределах от 61 до 74 кгс/мм².

Изменение микротвердости при формировании кристаллических индивидов. Измерения микротвердости производились в микрizonaх монокристаллов при изучении различных минералов: пирохлора и циркона из Вишневых гор, берилла из пегматитов Волыни и грейзенов Сибири, эвдиалита из Хибин, колумбита-танталита из Синцзяна. В них помимо зональности роста наблюдалась зональность, обязанная метасоматическим воздействиям на минерал после его образования.

Е. Б. Халезовой и С. И. Лебедевой (1963 г.) изучены зональные и незональные монокристаллы циркона из различных минеральных ассоциаций Вишневых гор (нефелин-полевошпатовые пегматиты, альбитизированные и карбонатизированные породы, кальцитовые прожилки). Сопоставление микротвердости с другими физическими свойствами и с химическим составом цирконов послужило основанием для вывода, что зональные кристаллы циркона могли образоваться: а) в процессе кристаллизации расплава; б) в результате воздействия растворов на ранее образованные кристаллы. Центральные зоны изученных кристаллов циркона имеют, как правило, более темную окраску, более высокие удельный вес и микротвердость, содержание гафния в них повышенное; эти особенности характерны для незональных цирконов из гранитных, миа-скитовых и гибридных пегматитов. Периферические зоны тех же кристаллов окрашены в светлые тона и характеризуются более низкими значениями удельного веса и микротвердости, а также пониженным содержанием гафния; эти черты обычно присущи циркону последних этапов пегматитообразования или циркону постмагматической альбитизации. В качестве примера в табл. 11 показано изменение микротвердости,

Таблица 11

Характеристика зонального кристалла циркона из кальцитового прожилка в миаскитах Вишневых гор

Свойства	Зоны			
	1	2	3	4
Микротвердость, кгс/мм ²	1366—1415	1186—1228	1109—1233	1109—1186
	1386	1205	1170	1153
Цвет	Оранжевый	Розовый	Желтый	Бесцветный
Удельный вес	4,75	4,72	4,66	4,64
Содержание гафния, %	Не опр.	1,53	1,45	1,36

Примечание. В знаменателе приведено среднее значение из 10—12 измерений.

цвета, удельного веса и содержания гафния в одном из зональных цирконов (от центра к периферии кристалла).

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОТДЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ

АЛМАЗЫ, СУЛЬФИДЫ, ГАЛОГЕНИДЫ

ГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ

Сравнительный анализ морфологии кристаллов природных и искусственных алмазов показывает, что простые формы их очень близки: это главным образом грани (111) и (100), которые могут давать сравнительно небольшое число комбинаций. Однако природные кристаллы характеризуются большим разнообразием форм, что во многих случаях обусловлено растворением многогранных индивидов. Среди якутских алмазов лишь 10% составляют правильные многогранники, остальное — кристаллы несовершенной формы и обломки (Бартошинский, Гневушев, 1969). В титан-циркониевых россыпях Приднепровья около 50% кристаллов алмаза имеют форму правильных кубов, а 25% кристаллов представлены кривоугольными и кубооктаэдрическими формами (Полканов, 1967).

О зависимости формы кристаллов алмаза от условий кристаллизации и особенно от температуры позволяют судить экспериментальные данные. При высоких температурах синтеза преобладают октаэдрические, а при низких — кубические кристаллы. Для синтетических кристаллов алмаза характерны хорошо образованные плоские грани, прямые ребра и четко выраженные вершины.

Давление, температура и химический состав реагентов влияют на растворимость графита в металле и тем самым изменяют скорость роста кристаллов алмаза, которая в большей степени зависит от температуры кристаллизации и в меньшей — от давления.

Роль температуры проявляется тем отчетливее, чем выше давление (Литвин, Бутузов, 1968). Данные авторов показывают, что на форму кристаллов можно влиять путем введения в исходные материалы специальных легирующих добавок. Например, при неизменных p — T -условиях примесь железа приводит к образованию преимущественно октаэдрических скелетных кристаллов, титан способствует развитию ромбодекаэдрических форм, а в присутствии марганца и никеля растут преимущественно кубооктаэдрические кристаллы алмаза.

Помимо указанных причин на облик кристаллов существенное влияние оказывает продолжительность кристаллизации, от которой зависит концентрация питающего раствора. Кристаллы алмаза, выращенные в течение непродолжительного времени (до 5 мин), преимущественно гладкогранные, прямореберные; при более длительной кристаллизации на гранях появляются тригональные слои роста или ступенчатые тригональные пирамиды. Нередко наблюдается скелетное строение, которое может быть обусловлено усиленным приреберным ростом в связи

с замедлением процесса диффузии или растворением сформировавшихся кристаллов. Этот процесс может быть следствием падения концентрации маточного раствора и его недосыщения по отношению к кристаллизующемуся веществу.

Таким образом, облик кристаллов алмаза и скульптура его граней зависят прежде всего от скорости кристаллизации.

Поскольку изменить концентрацию раствора в процессе роста кристаллов алмаза невозможно, то с целью получения кристаллов заданной формы можно изменять p - T параметры или использовать определенные компоненты, влияющие на облик растущих кристаллов. Например, изменяя температуру кристаллизации от минимально возможной до максимальной при данном значении давления, можно получить все типичные формы кристаллов от куба до октаэдра. В одном и том же опыте путем ступенчатого повышения температуры удавалось добиваться того, что рост граней (001) сменялся преимущественным развитием граней (111). При относительно длительных процессах кристаллизации (более 10 мин) и средних значениях температуры на кристаллах кубооктаэдрического облика появляются грани ромбододекаэдра, реже тригонтриоктаэдра.

Значительное увеличение времени кристаллизации в области термодинамической устойчивости алмаза приводит к частичному растворению кристаллов и развитию округлых кубооктаэдрических индивидов. Округлые поверхности имеют слабо выраженную тригональную скульптуру растворения. Аналогичные формы Ю. Л. Орловым установлены у природных алмазов.

На гранях кристаллов часто можно наблюдать борозды, являющиеся, по-видимому, линиями скольжения и совпадающие с основными кристаллографическими направлениями. Образование подобных следов скольжения у природных алмазов З. В. Бартошинский объясняет воздействием направленного давления при кристаллизации.

От условий синтеза зависят также окраска алмазов, количество и характер распределения включений и дефектов (Безруков и др., 1970). Кубические кристаллы, выращенные при относительно низких температурах, отличаются темной окраской, наличием многочисленных дефектов и неструктурных примесей. Октаэдрические высокотемпературные кристаллы, как правило, слабо окрашены, прозрачны, содержат относительно небольшие количества включений. Кристаллы кубооктаэдрического облика по окраске, распределению дефектов и содержанию неструктурных примесей занимают промежуточное положение.

Сравнение природных и синтетических кристаллов алмаза показывает, что их форма, окраска и скульптуры роста на гранях весьма сходны и подчиняются определенным общим закономерностям. По преобладанию той или иной разновидности кристаллов можно судить о термодинамическом режиме при образовании алмаза.

Е. И. Шеманина и В. И. Шеманин (1968) в зависимости от формы, цвета, наличия включений и дефектов выделяют три группы кристаллов алмаза из месторождений Мир и Айхал:

1) октаэдрические, бесцветные или светлые лимонно-желтые и голубоватые; типичны дитригональные слои роста и незначительное количество дефектов;

2) октаэдрические и ромбододекаэдрические, табачного или фиолетового цвета; характерны дитригональные слои роста, многочисленные дефекты, трещины, следы пластической деформации;

3) кубооктаэдрические и кубические; окраска темная в желтых, зеленых, серых и голубовато-серых тонах; типичны тригональные слои роста.

В трубке Мир, по данным А. И. Боткунова (1964 г.), преобладают кристаллы октаэдрической формы, в подчиненных количествах наблюдаются кубооктаэдрические и ромбододекаэдрические кристаллы. Использование экспериментально выявленных типоморфных признаков кристаллов алмаза позволяет утверждать, что алмазы трубки Мир в основном образовались при относительно высоких температурах (преобладают октаэдрические формы). Увеличение количества октаэдрических кристаллов в кимберлитах более поздних этапов внедрения связано, по-видимому, с повышением температуры.

В месторождениях бассейна р. Бушимайи (Центрально-Африканская провинция) встречаются кубические, кубооктаэдрические, октаэдрические и ромбододекаэдрические кристаллы алмаза. Прозрачные и слабоокрашенные бездефектные кристаллы чаще всего характеризуются ромбододекаэдрическим обликом; цветные непрозрачные кристаллы с многочисленными включениями, как правило, имеют кубическую форму.

В месторождении Сьерра-Лионе (Западная Африка) различают две группы кристаллов алмаза: а) чистые алмазы, б) алмазы в «рубашке» (с зеленой наружной зоной). Чистые алмазы представлены преимущественно октаэдрическими кристаллами и слабо окрашены в желтые или буровато-розовые тона. Образование кристаллов в «рубашке» с внешней зеленой зоной, очевидно, происходило при изменении условий — с понижением температуры и давления или (при их сохранении) — с уменьшением степени пересыщения расплава углеродом, а следовательно, с падением скорости роста кристаллов алмаза.

Наблюдения А. П. Бобриевича (1959 г.) показали, что в месторождениях Якутской алмазоносной провинции от центральных районов к северным наблюдается постепенное увеличение количества ромбододекаэдрических кристаллов при уменьшении количества кристаллов октаэдрических и других форм, что можно рассматривать как отражение тенденции к повышению температуры процесса алмазообразования. В южной части Гвинейской алмазоносной провинции преобладают кристаллы алмаза октаэдрического облика, а в восточной — ромбододекаэдрического. В обоих случаях происходило, по-видимому, повышение температуры, вызвавшее растворение алмазов.

На основании приведенных материалов можно сделать некоторые предварительные выводы.

1. Морфологические особенности кристаллов искусственного алмаза, их окраска, закономерности распределения включений и дефектов, микро топография поверхности граней находятся в тесной зависимости от термодинамических условий кристаллизации, определяющих ее скорость и концентрацию углерода в расплаве. Пересыщение расплава углеродом при высоких температурах обуславливает высокую скорость роста кристаллов алмаза, образуются преимущественно октаэдрические индивиды. Падение давления и температуры приводит к образованию кубооктаэдрических и кубических кристаллов алмаза.

2. Анализ диаграммы равновесия алмаза (Безруков и др., 1970) позволяет утверждать, что при наиболее вероятных значениях p и T процесса алмазообразования область устойчивости октаэдрических кристаллов неизмеримо больше полей устойчивости кристаллов кубической и переходных форм. Этот факт может объяснить более частую встречаемость в месторождениях октаэдрических кристаллов по сравнению с кристаллами иных форм.

3. Сравнение кристаллов синтетического алмаза, полученных в различных условиях, с природными кристаллами показало, что температурные условия формирования природных и искусственных кристаллов алмаза, главным образом октаэдрического облика, близки.

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СФАЛЕРИТОВ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ РУДНЫХ ФОРМАЦИЙ

В результате проведенных исследований и анализа литературных данных (примерно по 150 месторождениям, в которых сфалерит содержится как один из главных рудообразующих минералов) выявлен ряд интересных проявлений типоморфизма сфалерита. В это понятие мы включаем особенности состава и свойств минерала, по которым можно судить об условиях образования месторождений и их принадлежности к определенной рудной формации.

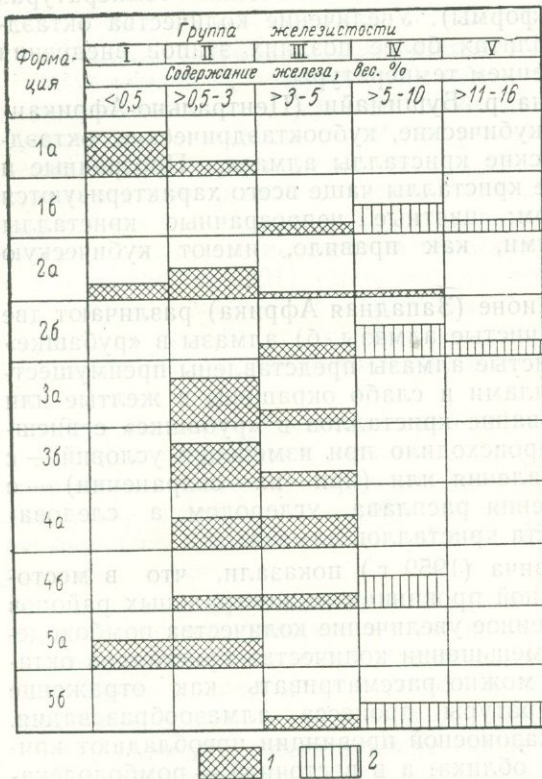


Рис. 21. Приблизительные количественные соотношения сфалеритов с разным содержанием железа в отдельных рудных формациях

1 — сфалерит в ассоциации с пиритом; 2 — сфалерит в ассоциации с пирротином. Группы формации: 1а — пластообразные свинцово-цинковые месторождения в известняках и доломитах, 1б — метасоматические свинцово-цинковые месторождения с неправильной формой залежей в карбонатных породах; 2 — жильные и метасоматические свинцово-цинковые месторождения в эффузивах (2а), сланцах и скарнах (2б); 3 — колчеданные, колчеданно-полиметаллические, богатые пиритом медные или свинцово-цинковые месторождения в осадочных (3а) и эффузивно-осадочных (3б) толщах; 4 — жильные, штокерковые полиметаллические месторождения в эффузивах (4а) и интрузивах средней основности (4б); 5а — молибденовые и вольфрамовые месторождения со свинцово-цинковой минерализацией в грейзенизированных гранитоидах; 5б — оловянные (кварц-касситеритовые и сульфидно-касситеритовые) месторождения со свинцово-цинковой минерализацией в сланцах, гранитоидах и других силикатных породах

и вюртцитом. Судя по геологическим условиям нахождения и минеральным ассоциациям, можно предполагать образование сфалерита на относительно малых глубинах или близ поверхности, при относительно низких и средних температурах.

Безжелезистый или маложелезистый сфалерит установлен в молибденовых и вольфрамовых месторождениях среди слабо измененных или

¹ К «полиметаллическим» в отличие от собственно свинцово-цинковых отнесены месторождения или руды с промышленным содержанием меди, цинка и свинца.

грейзенизированных гранитоидов (Шахтама, Джида, Восточный Коунрад, Северный Коунрад), где он также ассоциируется с галенитом, пиритом, кварцем и относится к поздним образованиям. В таких месторождениях сфалерит образовался на большей глубине и при более высокой температуре, чем в месторождениях предыдущей группы. Однако состав растворов в какой-то мере мог быть сходным.

Сильножелезистые сфалериты типичны для свинцово-цинковых месторождений с неправильными (трубообразными, гнездовыми и жиллообразными) формами метасоматических рудных тел, залегающих в карбонатных породах (Восточное Забайкалье, Бая-де-Ареш в Румынии), в скарнах (Савинское, Тетюхе), в мергелистых сланцах и андезитах (Хержа в Румынии), а также для жильных полиметаллических и золоторудных месторождений в интрузивных породах (Садон, Дарасун). В этих месторождениях сфалерит сопровождается пирротинном, халькопиритом, галенитом. В верхних горизонтах некоторых месторождений пирротин не обнаруживается, так как он полностью замещен пиритом и марказитом и появляется только на более глубоких горизонтах (Восточное Забайкалье).

Сфалерит с наиболее высоким содержанием железа присутствует в кварц-касситеритовых и сульфидно-касситеритовых месторождениях (Халчеранга, Шерлова Гора, Приморское, Кен-Шанык), где ассоциируется с пирротинном, халькопиритом, галенитом, но относится к образованиям, более поздним, чем касситерит. Очень редко наряду со сфалеритом в рудах этих месторождений устанавливается вюрцит. Несомненно, что в названных месторождениях сфалерит образовался в более глубоких условиях, чем ранее упомянутый маложелезистый сфалерит.

Различная железистость сфалеритов связана главным образом с отклонениями физико-химических условий кристаллизации и прежде всего с вариациями концентрации серы в растворе. Следствием этих причин является образование сфалерита в равновесной ассоциации либо с пиритом, либо с пиритом и пирротинном или только с пирротинном. Существенное значение могло иметь изменение термодинамических условий, зависящих от глубинности минералообразования.

Первое положение подтверждается экспериментальными данными (Barton, Toulmin, 1964; «Исследование системы...», 1968), показавшими, что образование безжелезистого и маложелезистого сфалерита совместно с пиритом происходит при большой активности серы, а сильножелезистого (в ассоциации с пирротинном) — при пониженной активности серы. При этом температура кристаллизации может быть одинаковой.

Для сфалеритов из месторождений различных формаций «набор» элементов-примесей удивительно постоянен, но содержание каждого из них неодинаково (рис. 22).

Выделяются следующие группы элементов-примесей в сфалеритах.

1. Изоморфные примеси, не коррелирующиеся ни с какими другими примесями и содержащиеся в количествах, варьирующих во всех сфалеритах в относительно близких пределах; представлены кадмием (обычно первые десятки доли процента) и галлием (тысячные или десятитысячные доли процента). Сравнительно редко (в единичных месторождениях) содержание кадмия достигает 0,7—1%, а галлия — первых сотых или десятых долей процента.

2. К изоморфным примесям, коррелирующимся с железом, относится марганец (см. рис. 22, группа А). Обычно чем выше железистость сфалерита, тем выше (в среднем) и количество марганца (от тысячных до сотых долей процента в маложелезистых и до первых десятых долей процента в сильножелезистых сфалеритах). В отдельных месторождениях содержание марганца в сфалеритах повышается до 0,7—1,5% (Северо-Акатуевское, Восточный Коунрад, Северный Коунрад, Кызыл-Эспе, Хибинский массив). Чаще всего это связано с повышенной концентра-

цией марганца во вмещающих породах (например, в основных интрузивных породах, в щелочных породах Хибин) или в ранее выделившихся жильных минералах (например, в марганцовистых карбонатах Северо-Акатувского месторождения).

3. Содержание меди, олова, индия и германия либо связано с региональными геохимическими особенностями, либо зависит от характера рудной формации и отчасти от глубинности формирования руд (см. рис. 22, группа Б). Олово, часто связанное корреляционной зависимостью

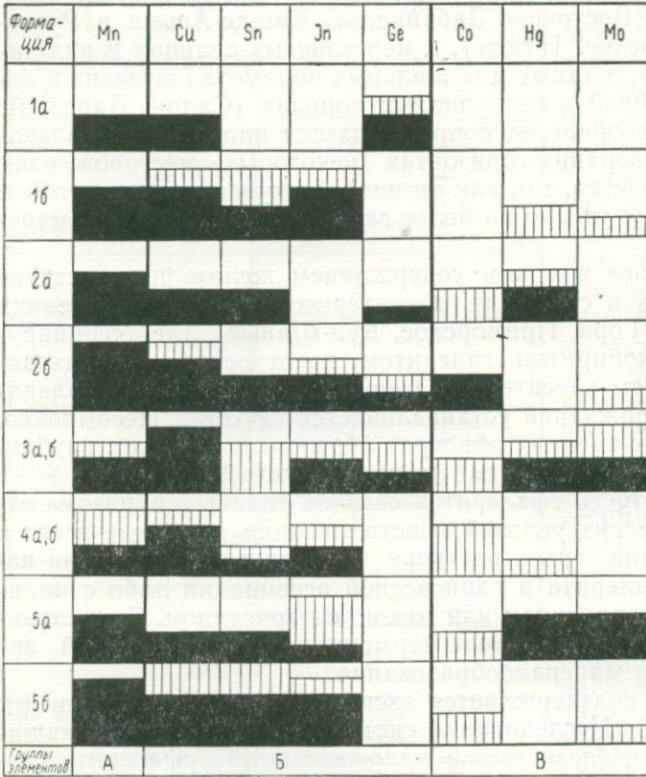
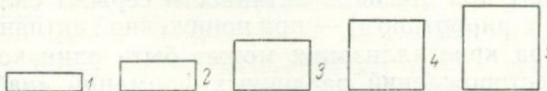


Рис. 22. Содержание элементов-примесей (в %) в сфалеритах из месторождений различных рудных формаций по данным спектрального анализа

1 — п.10⁻⁴; 2 — п.10⁻³; 3 — п.10⁻²; 4 — п.10⁻¹; 5 — п.1. Черным показаны наиболее обычные содержания, вертикальной штриховкой — пределы содержания данного элемента по отдельным пробам. А — элементы, коррелирующиеся с железом; Б — элементы, зависящие от региона, рудной формации, глубины формирования; В — элементы, зависящие от вмещающих пород. Группы формаций см. на рис. 21



с медью, обнаруживается в сфалеритах в основном из оловоносных месторождений (некоторые районы Восточного Забайкалья, Приморье). Повышенное количество меди отмечается в сфалеритах из колчеданных (Урал и др.) и из скарновых (Карамазар и др.) руд, а самое низкое — в сфалеритах из молибденовых (Шахтама) и из пластовых свинцово-цинковых месторождений в карбонатных толщах (Верхняя Силезия в Польше). Давно известно, что примеси индия в сфалерите характерны для более глубоких, а германия — для близповерхностных образований. Данные по составу сфалеритов рассматриваемых рудных формаций подтверждают эту закономерность. Наличие примеси одного из указанных элементов в большинстве случаев исключает присутствие другого. В сфалерите колчеданных руд Урала, однако, присутствуют оба эти элемента. Содержание отдельных элементов-примесей в сфалерите зависит нередко и от региональных особенностей, например индий типичен для сфалерита из месторождений Восточного Забайкалья и Карамазара.

4. Кобальт, ртуть и молибден встречаются в сфалеритах спорадически (см. рис. 22, группа В). В сфалерите из рудных тел, залегающих

в интрузивных или эффузивных породах среднего и основного состава, появляется кобальт (Дарасун, Квайса, Береговское). Молибден обнаруживается в сфалерите из колчеданных руд (Урал), из свинцово-цинковых руд (Восточное Забайкалье, Тетюхе), а также из поздних ассоциаций молибденовых руд (Шахтама). Ртуть установлена в сфалеритах из колчеданных, некоторых полиметаллических и молибденовых руд.

5. Мышьяк, сурьма, таллий и серебро коррелируются со свинцом и медью. Чаще всего они связаны с микровключениями сложных сульфидов меди, олова, сурьмы и свинца. Наши данные по сфалеритам из месторождений Восточного Забайкалья и Верхней Силезии (Польша) свидетельствуют о связи таллия с сульфоантимонидами и сульфоарсенидами свинца.

Основные физические свойства сфалерита и параметры его решетки тесно связаны с железистостью; роль остальных примесей второстепенная. Влияние термодинамических и физико-химических факторов, по-видимому, сказывается постольку, поскольку от них зависит железистость минерала.

В нашем распоряжении имелись образцы сфалеритов с различной изоморфной примесью железа, синтезированные Л. В. Чернышевым в гидротермальных условиях, что позволило сопоставить данные о параметре решетки, твердости и отражению природных и синтетических сфалеритов.

Для 250 образцов из 150 месторождений выполнено более 2000 измерений микротвердости H и 40 измерений плотности d . Это дало возможность подтвердить ранее выявленное В. Юнгом и А. Миллманом на единичных образцах изменение микротвердости с увеличением изоморфной примеси железа (Шадлун, Турпетко, 1970). Изучен характер зависимости микротвердость — содержание железа и микротвердость — параметр решетки (рис. 23, 24, 25). Установлено, что значения твердости природных образцов большей частью ниже, чем синтетических при тех же содержаниях железа, А. С. Поваренных объясняет это присутствием в первых других примесей.

Выявленная зависимость микротвердости сфалерита от их железистости позволяет рекомендовать способ приближенного определения содержания изоморфной примеси железа в сфалерите по величине микротвердости. Зная пределы значений микротвердости, установленные для сфалеритов с различной железистостью, можно достаточно уверенно различать сфалериты мало- и сильножелезистые (см. рис. 23). Это определение вполне может заменять количественный спектральный анализ.

При исследованиях неожиданно выявилась необычно высокая (в 1,5—2 раза превышающая твердость вюртцита) микротвердость маложелезистого сфалерита, образующего колломорфно-зональные, почковидные и оолитоподобные тонкозернистые и радиальнолучистые выделения в рудах Верхней Силезии и Иокуньжа (см. рис. 24). Характерно, что ни под световым, ни под электронным микроскопом в этом сфалерите не выявлено каких-либо включений, если не считать небольших реликтов вюртцита. Состав примесей тот же, что и в других маложелезистых сфалеритах. Природа повышенной твердости сфалеритов не ясна.

Сопоставление измеренных величин плотности d и параметра a_0 природных сфалеритов с вычисленной рентгеновской плотностью (рис. 26) указывает на существование обратной зависимости между d и a_0 . Существенные отклонения величины d (чаще в сторону завышения) обусловлены, вероятно, наличием микровключений других минералов и газовой-жидких включений.

Величина отражения R синтетических и природных сфалеритов с различной железистостью заметно повышается лишь у сильножелезистых разностей. При достаточно большой точности измерения можно

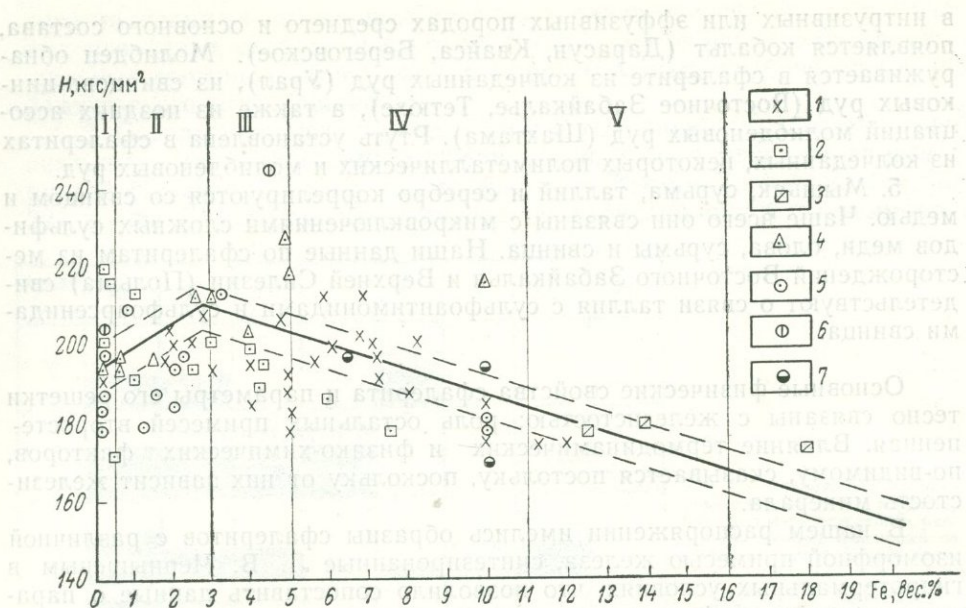


Рис. 23. Соотношение микротвердости и железистости природных (различные точки) и синтетических (сплошная и пунктирные линии) сфалеритов

1 — свинцово-цинковые месторождения в карбонатных породах; 2 — свинцово-цинковые месторождения в эффузивных породах; 3 — то же, в сланцах и сланцах; 4 — колчеданные и колчеданно-полиметаллические месторождения в осадочных и эффузивных толщах; 5 — жильные и штокерковые полиметаллические месторождения в эффузивных и интрузивных породах; 6 — молибденовые и вольфрамовые месторождения со свинцово-цинковой минерализацией в грейзенизированных гранитоидах; 7 — оловянные месторождения со свинцово-цинковой минерализацией в силикатных породах

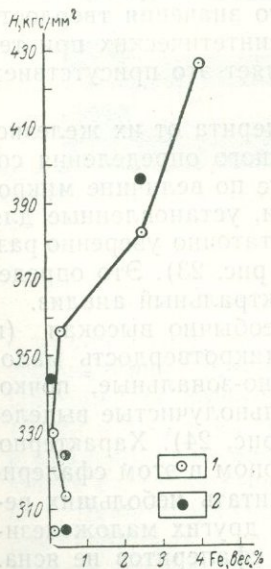


Рис. 24. Зависимость микротвердости сфалерита от содержания в нем железа

1 — галенит-сфалеритовые руды Верхней Силезии; 2 — то же, Таджикистан, месторождение Иокунъж

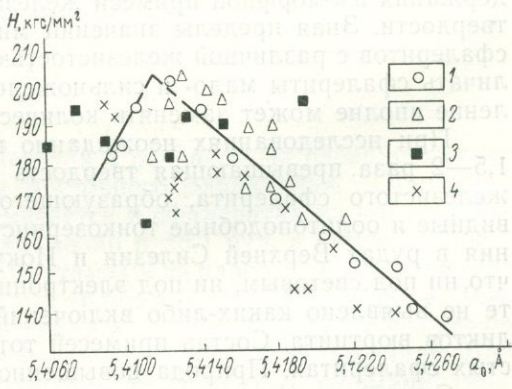


Рис. 25. Соотношение микротвердости (H) и параметра a_0 сфалеритов

1 — синтетические сфалериты; 2—4 — природные сфалериты: 2 — по данным авторов, 3 — по К. Варчеку, М. Хабери (Varsek, Haber, 1968), 4 — по С. Графенауэру (Gräfenauser, 1969). Линией показана средняя зависимость от параметра a_0 микротвердости для синтетического сфалерита

улавливать отличия его при разнице в содержаниях железа не менее 5%. Возможность определения количества изоморфной примеси железа по величине параметра решетки a_0 уже указывалась (Т. Н. Шалдун, М. Т. Дмитриева, 1968 г.). Зависимость величины a_0 от содержания изоморфной примеси железа (рис. 27) в синтетических и природных сфалеритах проявляется неодинаково благодаря присутствию в последних других примесей, чаще всего кадмия и марганца. Ранее Г. Кулерудом и Б. Скиннером было установлено, что примеси кадмия и марганца аддитивно увеличивают параметр кристаллической решетки сфалерита. Линия зависимости a_0 —Fe, Cd, Mn идет тем круче, чем больше содержится в минерале кадмия и марганца. Именно этим обстоятельством следует объяснять различный характер указанной зависимости по данным разных авторов.

В заключение следует подчеркнуть, что температура, давление, среда минералообразования — все эти факторы отражаются на свойствах сфалерита постольку, поскольку они влияют на вхождение в него примесей и прежде всего железа. Насколько типоморфна для разных усло-

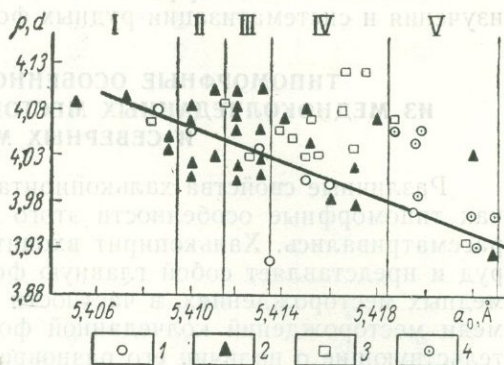


Рис. 26. Соотношение удельного веса (d) и параметра a_0 природных сфалеритов

1 — зависимость рентгеновской плотности ρ от параметра a_0 , по данным Р. О. Радкевич; 2 — по К. Варчеку и М. Хаберу (Varsek, Haber, 1968); 3 — по М. Г. Добровольской и Е. Г. Рябевой; 4 — по Е. И. Доломановой и др. (1972). I—V — группы сфалеритов по железистости

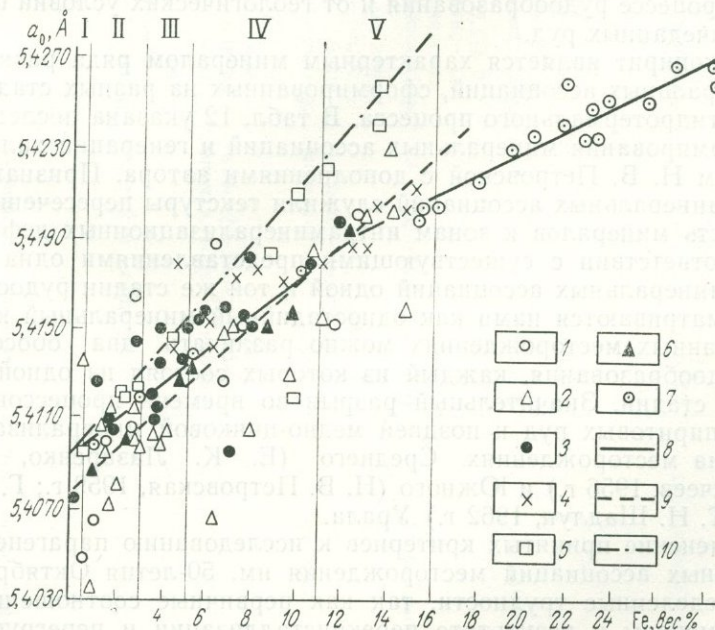


Рис. 27. Зависимость параметра a_0 от содержания изоморфной примеси железа в природных (1—6) и синтетических (7) сфалеритах

1 — по К. Варчеку, М. Хаберу (Varsek, Haber, 1968); 2 — по Е. Г. Рябевой; 3 — по Т. Н. Шалдун, М. Г. Добровольской и др. (1969); 4 — по Е. И. Доломановой и др. (1972); 5 — по С. Графенауэру (Graefenauer, 1969); 6 — по Р. О. Радкевич (1966); 7 — по Л. В. Чернышеву; 8 — линия зависимости для синтетических сфалеритов; 9 — то же, для природных сфалеритов, по Р. О. Радкевич; 10 — то же, по С. Графенауэру (Graefenauer, 1969)

вий образования сфалерита его железистость, было показано выше. Соответственно типоморфны те или иные значения величин параметра решетки a_0 , твердости H , плотности d , отражения R , а также другие свойства этого минерала.

Выявление типоморфных особенностей сфалерита необходимо для изучения и систематизации рудных формаций.

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХАЛЬКОПИРИТА ИЗ МЕДНОКОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЮЖНОГО УРАЛА И СЕВЕРНЫХ МУГОДЖАР

Различные свойства халькопирита изучены достаточно полно, тогда как типоморфные особенности этого минерала в литературе почти не рассматривались. Халькопирит входит в состав различных по генезису руд и представляет собой главную форму нахождения меди во многих медных месторождениях, в частности он является основным минералом меди месторождений колчеданной формации. Имеются данные, свидетельствующие о наличии его одновременных выделений в таких месторождениях. Очевидно, сравнительное изучение генераций этого промышленно ценного минерала имеет большое значение для выяснения условий формирования обогащенных медью колчеданных руд.

Автором проведено систематическое изучение халькопирита из различных медноколчеданных месторождений Южного Урала (Гайское, Маканская группа, Юбилейное) и месторождения им 50-летия Октября в Северных Мугоджарах. Руды этих месторождений залегают в различных по составу и возрасту вулканогенных породах и отличаются по характеру и степени метаморфизма. Исследование типоморфных особенностей халькопирита названных месторождений позволяет рассмотреть изменения свойств этого минерала в зависимости от времени его выделения в процессе рудообразования и от геологических условий формирования колчеданных руд.

Халькопирит является характерным минералом ряда одновременных минеральных ассоциаций, сформированных на разных стадиях длительного гидротермального процесса. В табл. 12 указана последовательность формирования минеральных ассоциаций и генераций халькопирита по данным Н. В. Петровской с дополнениями автора. Признаками выделения минеральных ассоциаций служили текстуры пересечений и приуроченность минералов к зонам интраминерализационных деформаций.

В соответствии с существующими представлениями одна или несколько минеральных ассоциаций одной и той же стадии рудообразования рассматриваются нами как одностадийный минеральный комплекс. В колчеданных месторождениях можно различать два обособленных этапа рудообразования, каждый из которых состоял из одной или нескольких стадий. Значительный разрыв во времени процессов формирования пиритовых руд и поздней медно-цинковой минерализации был отмечен на месторождениях Среднего (Е. К. Лазаренко, 1954 г.; А. Д. Ракчеев, 1956 г.) и Южного (Н. В. Петровская, 1959 г.; Г. Н. Пшеничный, Т. Н. Шадлун, 1962 г.) Урала.

Применение принятых критериев к исследованию парагенетических минеральных ассоциаций месторождения им. 50-летия Октября встретило определенные трудности, так как первичные соотношения минералов изменены в результате перекристаллизации и перегруппировки рудного вещества в процессе термального метаморфизма. Постоянные сообщества минералов, агрегаты которых не сохранили следов первичного строения, выделяются как особые — преобразованные минеральные ассоциации (см. табл. 12).

По данным автора, различные халькопиритсодержащие минеральные ассоциации при сходстве общих черт состава отличаются количест-

Халькопиритсодержащие минеральные ассоциации, генерации халькопирита и их типоморфные особенности

Месторождение	Генерация халькопирита	Минеральные ассоциации	Состав и свойства халькопирита					
			Выделения	Формула	Примеси в повышенных количествах	Термо-ЭДС, мкВ/град	Отражени-е (λ=540 нм λ=580 нм)	Микро-твердость, кгс/мм ²
Гайское, Юбилейное, Макаевская группа месторождений (Южный Урал)	Халькопирит I	Халькопирит - пиритовая	Мелкозернистые агрегаты; изометричные зерна (частью сложные двойники прорастания)	$CuFeS_{2,00}$	Se, Jn	820	46,8—48,5	170—185
	Халькопирит II	Первая продуктивная халькопирит-сфалеритовая	Крупнозернистые агрегаты и тетраэдрические кристаллы; двойники, тройники и пятерники по (112)	$CuFeS_{2,00}$	—	820	47—5— —49,8	161—180
	Халькопирит III	Вторая продуктивная халькопирит-сфалеритовая	Неоднороднозернистые агрегаты; зерна разнообразной формы, частью полисинтетические двойники по (112)	$CuFeS_{1,95}$	Ga, Ag, Mo	460 - 940	46,2—46,8	145—232
	Халькопирит IV	Барит-галенит-сфалеритовая	Крупнозернистые агрегаты; зерна неправильной формы, частью полисинтетические двойники по (112)	$CuFeS_{2,00}$	Ag, Ga	820	47,4—48,8	178 - 187
	Халькопирит V	Пирит-халькопирит-кварцевая	Крупнозернистые выделения и скаленоэдрические кристаллы; полисинтетические двойники по (112)	$CuFeS_{1,97}$	—	780	48,4—49,6	185—192
Месторождение им. 50-летия Октября (Северные Мугоджары)	Ранний халькопирит	Преобразованная халькопирит-сфалеритовая	Крупнозернистые агрегаты; решетчатые полисинтетические двойники превращения по (102)	$CuFeS_{1,89}$	Co	340—660	45,1—46,5	180—199
	Поздний халькопирит	Поздняя метаморфогенная халькопирит-пиритиновая	Мелкозернистые выделения; зерна неправильной формы, частью решетчатые двойники	$CuFeS_{2,00}$	Mo, Bi, Ag, Ga, In, As	740	47,2—48,6	169—190

венными соотношениями минералов. Отчетливо наблюдается тенденция к уменьшению количества пирита и возрастанию количества сфалерита, галенита, блеклых руд от ранних ассоциаций к поздним; в последних увеличивается также содержание кварца и барита. В интенсивно метаморфизованных рудах месторождения им. 50-летия Октября в парагенезисе с халькопиритом появляются пирротин и магнетит.

Выделено пять генераций халькопирита, однотипных для всех слабо метаморфизованных южноуральских месторождений. Первая из них была образована в стадию формирования ранних пиритовых ассоциаций (первый рудный этап). Халькопирит I представлен мелкими изометричными выделениями и небольшими обособлениями мелкозернистого строения; для него характерно наличие сложных двойников (рис. 28). В отличие от раннего пирита, с которым он ассоциирует, ранний халькопирит не имеет реликтов колломорфного строения. Повсеместно наблюдаются его концентрические зоны в почковидных агрегатах пирита. Отмечаются также пиритовые глобулиты, центральная часть которых сложена халькопиритом. Такое строение агрегатов халькопирита и пирита при отсутствии признаков одновременного образования этих минералов указывает на их совместное образование в результате раскристаллизации гелеобразного вещества.

Для халькопирита II характерны прожилковидные формы выделения. Он нередко локализуется в трещинах и пустотах гидротермального выщелачивания среди обломков ранних халькопирит-пиритовых агрегатов, особенно в участках, богатых медью колчеданных руд (Стержневая линза Гайского месторождения). Количество халькопирита зависит от наличия в рудах обломков ранних халькопирит-пиритовых агрегатов и от степени дробления последних. Такие соотношения позволяют предполагать, что халькопирит II был образован в результате переотложения раннего халькопирита в начале второго рудного этапа. Халькопирит II входит в состав первой продуктивной (Н. В. Петровская, 1955 г.), ассоциации в парагенезисе со сфалеритом, пиритом и кварцем. В отличие от раннего халькопирита его выделения обладают крупнозернистой структурой, местами он образует кристаллы тетраэдрического облика и их закономерные сростки — двойники, тройники и пятерники по (112) (рис. 29). Детали строения поверхности граней тетраэдра рассматриваются нами как признак кристаллизации халькопирита из пересыщенных коллоидных растворов (Новгородова, 1968).

Халькопирит III, преобладающий в богатых медных рудах, образован в основную продуктивную стадию второго рудного этапа. Он ассоциируется со сфалеритом, пиритом, блеклой рудой, галенитом. Повсеместно наблюдаются признаки более позднего образования минералов этой ассоциации, в том числе и халькопирита, по отношению к вмещающим рудным агрегатам. Выделения халькопирита III ксеноморфные, мелкозернистые, характерны полисинтетические двойники по (112).

К более поздней барит-галенит-сфалеритовой ассоциации относится халькопирит IV. Кроме указанных в названии ассоциации минералов его сопровождают блеклая руда или (на Октябрьском месторождении) самородное серебро, аргентит, штромейерит и халькозин. Агрегаты этого халькопирита крупнозернистые; полисинтетическое двойникование аналогично отмеченному для третьей генерации этого минерала.

Халькопирит V вместе с пиритом, клейофаном и блеклой рудой является, как это было установлено Т. Н. Шадлун (1950 г.), продуктом позднего переотложения сульфидов. Его крупнозернистые скопления встречаются в кварцевых прожилках, секущих колчеданные руды. Характерны широкие полисинтетические двойники по (112) (рис. 30). Изредка встречаются кристаллы, имеющие в отличие от кристаллов халь-

копирита II скаленоэдрический облик. Детали строения их граней позволяют предположить, что халькопирит кристаллизовался из истинных слабо пересыщенных растворов (Новгородова, 1968).

Относительно крупные выделения раннего халькопирита месторождения им. 50-летия Октября отличаются от его аналогичных выделений в южноуральских месторождениях. Наряду со сфалеритом и гексагональным пирротинном они входят в халькопирит-сфалеритовую ассоциацию, отнесенную нами к типу преобразованных. Ранний халькопирит месторождения им. 50-летия Октября характеризуется относительно крупными размерами и сложным внутренним строением зерен; типичны решетчатые полисинтетические двойники по (102); судя по ряду признаков, это двойники превращения (рис. 31).

Поздний халькопирит ассоциируется с моноклинным пирротинном и является продуктом поздних метаморфогенных преобразований рудного вещества. Представлен мелкозернистыми выделениями. В сдвойнированных зернах двойники превращения не установлены.

Каждая из выделенных генераций халькопирита обладает особенностями химического состава и некоторых физических свойств.

Особенности химического состава. Дефицит серы в халькопирите впервые был обнаружен Г. Мервином и Р. Ломбардом (G. Mervin, R. Lombard, 1937 г.). Позднее Р. А. Янд и Г. Куллеруд (Jund, Kullerud, 1966) установили, что дефицит серы характерен для всех халькопиритов, синтезированных в интервале температур 200—700°С. В связи с этим было предложено выражать состав халькопирита формулой CuFeS_{2-x} . По экспериментальным данным (Piekoszewski e. a., 1967), избыток серы в структуре халькопирита невозможен.

Наши выводы о стехиометрии халькопирита из колчеданных месторождений основаны на восьми химических (аналитик И. Б. Никитина) и пяти рентгеноспектральных анализах (аналитик Г. Н. Ронами). Чистота отобранного для анализов материала контролировалась под микроскопом.

Близким к теоретическому оказался состав халькопирита большинства генераций из южноуральских месторождений (см. табл. 12). Исключение составил халькопирит III (дефицит серы около 3—5 атом. %) и халькопирит V (дефицит серы 3 атом. %). Значительным является дефицит серы в халькопирите, претерпевшем высокотемпературную перекристаллизацию: ранний халькопирит из месторождения им. 50-летия Октября обнаруживает дефицит серы около 11 атом. %.

Дефицит серы в халькопирите свидетельствует о дефектности его структуры, что подтверждается зависимостью параметров кристаллической решетки от содержания серы. Съёмка проб в камере с диаметром 114 мм на Fe-излучении с введением внутреннего стандарта (Si), индцирование порошкограмм и расчет параметров решетки выполнены Н. И. Органовой. Во всех образцах установлена тетрагональная фаза с параметрами ячейки $a=5,270\text{—}5,296 \text{ \AA}$ и $c=10,391\text{—}10,595 \text{ \AA}$. Чем больше дефицит серы, тем выше значение c/a . Среди халькопиритов южноуральских месторождений самое низкое значение a (5,270) и самое высокое значение c (10,595) установлены для халькопирита с наибольшим дефицитом серы (5 атом. %). Колебание величины c/a в образцах халькопирита отмечено также И. А. Будько (1964); ею высказано предположение о зависимости этой величины от соотношения в халькопирите закисных и окисных форм меди и железа. Однако исследование магнитной структуры халькопирита методом нейтронографии и мессбауэровские спектры Fe^{57} (Марфунин, Мкртчян, 1967) показали, что все железо в халькопирите является трехвалентным. Очевидно, доказательства зависимости величины c/a от изменения валентного состояния меди и железа отсутствуют.

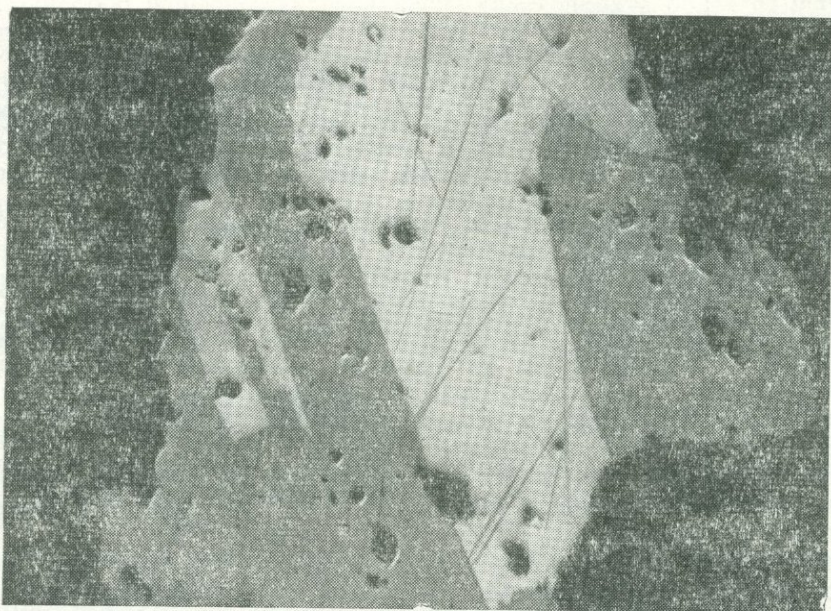


Рис. 30. Сдвойникованное зерно халькопирита V. Протравлено в парах царской водки. Гайское месторождение. Увел. 48

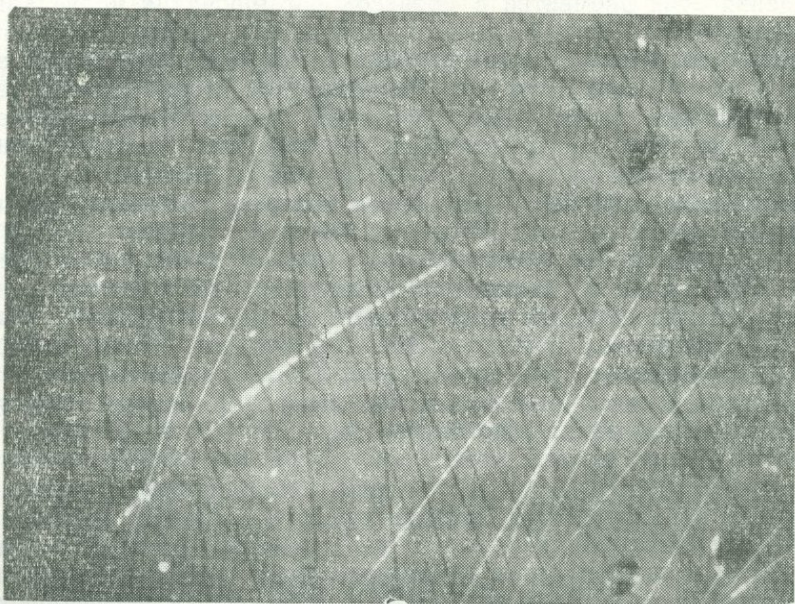


Рис. 31. Ориентированные в трех направлениях ланцетовидные двойники превращения в халькопирите. Месторождение им. 50-летия Октября. Николи+. Увел. 50

Имеются довольно многочисленные сведения о наличии примесей в халькопиритах из месторождений различных генетических типов. Халькопирит колчеданных месторождений Урала отличается повышенными содержаниями галлия, германия, индия, селена, теллура (Воробьева, Синдеева, 1967).

Фактической основой проведенных автором исследований послужили около 500 полуколичественных спектральных анализов халькопирита и сопутствующих ему минералов (аналитик А. С. Дудькина); в 15 пробах спектроскопически количественно определены галлий, германий, индий, теллур, рений (аналитик Л. С. Попова), а в восьми пробах методом химического анализа — селен и теллур (аналитик Н. С. Сидельникова).

Полученные данные показали, что примеси галлия и германия наиболее часто встречаются в халькопирите Гайского месторождения, таллия — месторождений Маканской группы, кобальта — месторождения им. 50-летия Октября. Во всех южноуральских месторождениях халькопирит I содержит повышенные количества селена и индия ($n \cdot 10^{-3}\%$), халькопирит II и халькопирит V обеднены примесями, а халькопирит III и халькопирит IV обогащены ими: в халькопирите III отмечаются повышенные количества серебра, галлия, молибдена ($n \cdot 10^{-2}\%$), а в халькопирите IV — германия и серебра ($n \cdot 10^{-3}\%$).

В метаморфизованных рудах месторождения им. 50-летия Октября ранний халькопирит обогащен кобальтом ($n \cdot 10^{-2}\%$), а поздний халькопирит содержит примеси Mo, Bi, Ag, Ga, In, As ($n \cdot 10^{-3}\%$).

Типоморфное значение примесей подтверждается данными статистического анализа корреляционных связей для 120 определений галлия, серебра, молибдена. Между серебром и молибденом, молибденом и галлием установлена прямая корреляционная зависимость с коэффициентами корреляция соответственно 0,44 и 0,51. Выявление взаимосвязей галлия, серебра и молибдена в халькопирите свидетельствует о близости поведения этих элементов в процессе формирования колчеданных руд. Накопление их в халькопирите происходило в стадию образования продуктивных халькопирит-сфалеритовых ассоциаций. Отсутствие значительных концентраций примесей в халькопирите второй и пятой генераций является характерным для разностей, образованных в процессе перекристаллизации рудного вещества. Типоморфное значение имеют также электрические и оптические свойства халькопирита.

Электрические свойства. Халькопирит является типичным полупроводником, его валентная зона характеризуется sp^3 связями, а ширина запрещенной зоны по экспериментальным данным равна 0,5 eV (Teruo Teranishi, 1961 г.). Термоэлектродвижущая сила, определенная рядом исследователей для образцов халькопирита из месторождений различных генетических типов, составляет 200—900 мкВ/град (Frueh, 1959).

Автором проведены измерения термоЭДС и электросопротивления для 49 образцов халькопирита различных генераций. Определения производились на установках, смонтированных П. С. Бернштейном и Е. В. Розовой. В каждой мономинеральной пробе термоЭДС измерялась в 100 или более зернах. Затем вычислялись коэффициенты термоЭДС α мкВ/град и по полученным данным строились кривые распределения α . Для сопоставления использовались модальные значения α . Электросопротивление измерялось в мономинеральных зернах халькопирита в полированных шлифах. Анализ кривых распределения коэффициентов термоЭДС и измеренных величин удельного электросопротивления позволил сделать следующие выводы.

Халькопириту колчеданных месторождений свойственны одномодальные кривые распределения, что отличает его, в частности, от халькопирита золоторудных месторождений, для которого, по данным Е. В. Розовой, характерны многомодальные кривые распределения с от-

носителем малой высотой модальных пиков. Среди изученных нами образцов исключениями явились халькопирит III из южноуральских месторождений и ранний халькопирит из месторождения им. 50-летия Октября. Возможно, что это связано с наличием в изученных зернах реликтов неполностью перекристаллизованного халькопирита более ранних генераций.

Общий интервал изменчивости коэффициента термоЭДС по данным 5000 замеров составляет 200—1000 мкВ/град. Для всех образцов установлена электронная проводимость (знак термоЭДС — отрицательный). Наибольшие модальные значения (780—820 мкВ/град) свойственны халькопиритам южноуральских месторождений, широким диапазоном вариаций значений α (460—940 мкВ/град) характеризуется халькопирит III, для которого обычные значения α , равные 460—770 мкВ/град. Наименьшие модальные значения α (340—660 мкВ/град) установлены для раннего халькопирита из месторождения им. 50-летия Октября. Величины термоЭДС позднего халькопирита этого месторождения мало отличаются от обычных для халькопирита южноуральских месторождений.

Удельное электросопротивление халькопиритов (по данным 75 замеров) от $1 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ ом·см; соответственно удельная электропроводность варьирует от 3 до 1000 ом·см. Намечена корреляция удельного сопротивления с коэффициентами термоЭДС, измеренными для одних и тех же образцов.

Корреляция между коэффициентом термоЭДС и содержанием примесей (Zn, Pb, Mo, Ni, Co, As, Ag, Ga) отсутствует. Устанавливается прямая связь между этими коэффициентами и дефицитом серы в халькопирите: чем больше дефицит серы, тем меньше коэффициент термоЭДС. Эта зависимость объясняется тем, что избыток катионов может рассматриваться как донорная примесь, активно влияющая на электрические свойства минерала; даже незначительные отклонения от стехиометрии (порядка 3—5%) вызывают существенное уменьшение коэффициента термоЭДС и удельного электросопротивления халькопирита, а также возрастание его удельной электропроводности.

Отражение. Ранее на примере халькопиритов месторождений Норильской группы («О кубическом кубаните...», 1966) было показано, что кривые дисперсии отражения этого минерала имеют общую тенденцию к повышению в участках спектра 517—629 нм, резкое понижение в синей части спектра (436—517 нм) и незначительное понижение в его красной части (660—690 нм). Дж. М. Грэй (Gray, 1962) установлено, что в сечениях (110) отражение халькопирита несколько выше, чем в сечениях (112). Наблюдалась также анизотропия отражения в одном и том же сечении, причем переменным являлся наименьший показатель отражения. Различие между наибольшим и наименьшим показателями отражения находилось в пределах ошибки измерений и Дж. М. Грей полагал, что при измерениях отражения халькопирита его анизотропией можно пренебречь.

Автором исследовано отражение халькопирита в области спектра 460—1100 нм и сделана попытка оценить анизотропию по величине угла вращения плоскости поляризации.

Для 12 образцов халькопирита на установке, смонтированной П. С. Бернштейном и Л. И. Бочек, сделано 192 замера отражения. В качестве эталона использован пирит. Относительная ошибка измерений 1%. Полученные данные показали, что различия отражения халькопирита улавливаются в области спектра 500—600 нм. Наибольшая величина отражения (49,9—49,8% для $\lambda=580$ нм) характеризует халькопирит II и халькопирит V Гайского месторождения, наименьшая (46,5—47,5% для той же длины волны) — ранний халькопирит месторождения

им. 50-летия Октября. Халькопирит других генераций обладает промежуточной величиной отражения. Различия исчезают в длинноволновой части спектра.

Измерения величины угла вращения плоскости поляризации (A_r) по методике Ю. Камерона показали, что у халькопирита всех генераций колебания рассматриваемой величины не выходят за пределы точности измерений ($2-3^\circ$).

Сопоставление полученных данных с особенностями состава халькопирита позволяет предполагать наличие зависимости величины отражения от стехиометрии. Нарушение стехиометрии, отмечаемое для халькопирита второй генерации из месторождения им. 50-летия Октября, определяет, по-видимому, наиболее низкую величину отражения его, тогда как халькопирит, состав которого близок к теоретическому, обладает обычной для этого минерала величиной отражения. В целом отражение халькопиритов в видимой области спектра изменяется незначительно.

Микротвердость. Результаты измерений (от 15 до 65) образцов халькопирита каждой генерации показали, что величины микротвердости минерала колеблются примерно в одних и тех же пределах (см. табл. 12). Наибольший разброс характерен для халькопирита из полосчатых руд, затронутых позднейшими деформациями (метаморфогенно-полосчатый тип руд Гайского месторождения). У халькопирита из метаморфогенно-полосчатых руд установлены признаки анизотропии микротвердости; коэффициент анизотропии около 1,15; микротвердость в пределах одного и того же зерна халькопирита максимальна в направлении, нормальном к полосчатости, и минимальна вдоль полосчатости. Вероятно, анизотропия микротвердости в халькопирите возникла в связи с пластической деформацией зерен (динамометаморфизм руд). Для проверки этого предположения в лабораторных условиях образцы грубополосчатой руды были подвергнуты одностороннему сжатию нормально к направлению полосчатой руды. Оказалось, что в направлении действия давления произошло упрочнение зерен халькопирита с возникновением анизотропии микротвердости. Таким образом, эффект упрочнения и связанная с ним анизотропия микротвердости могут рассматриваться как существенные признаки пластической деформации халькопирита.

Из всего сказанного вытекают следующие общие положения.

1. В слабометаморфизованных рудах ряда колчеданных месторождений Южного Урала халькопирит образует пять генераций. Наиболее распространен халькопирит I, сопровождающий ранние существенно пиритовые ассоциации, и халькопирит III, входящий в состав продуктивных халькопирит-сфалеритовых ассоциаций. Халькопирит остальных генераций наблюдается локально и в незначительном количестве.

Халькопирит разных генераций отличается степенью нарушения стехиометрических соотношений меди, железа и серы, содержанием элементов-примесей, величиной термоЭДС и отражательной способностью. Микротвердость минерала зависит от степени динамометаморфизма руд.

2. Халькопирит стадии высокотемпературного преобразования рудного вещества в ореолах гранитоидных интрузий (месторождение им. 50-летия Октября, Северные Мугоджары) характеризуется дефицитом серы (порядка 11 атом. %), пониженными значениями отражения и термоЭДС; все это свидетельствует о влиянии метаморфогенных процессов на состав и свойства халькопирита.

3. Наиболее богаты медью те колчеданные руды, в которых имеется несколько генераций халькопирита; в относительно бедных медноколчеданных рудах присутствует лишь халькопирит одной-двух генераций. Таким образом, множественность генераций халькопирита приобретает значение одного из показателей содержания меди в колчеданных рудах.

**ТИПОМОРФИЗМ СЛОЖНЫХ СУЛЬФИДОВ СВИНЦА И СУРЬМЫ
(СУЛЬФОАНТИМОНИТОВ СВИНЦА)**

Группа сложных сульфидов свинца и сурьмы насчитывает свыше десяти минеральных видов, из которых широко распространены в природе лишь восемь. Так же как сульфовисмутиты и сульфоарсениты, эта группа интересна тем, что входящие в нее минералы (табл. 13) имеют качест-

Таблица 13

Химический состав сложных сульфидов свинца и сурьмы

Минерал	Формула	Pb:Sb	PbS:Sb ₂ S ₃	Теоретический состав, %					
				Pb	Sb	As	Cu	Fe	S
Геокронит	Pb ₅ (Sb, As) ₂ S ₈	2,5	5	69,62	8,07	5,05	—	—	17,26
Менегинит	Cu, Pb ₁₃ Sb ₇ S ₂₄	1,86	3,71	61,51	19,47	—	1,45	—	17,57
Буланжерит	Pb ₃ Sb ₄ S ₁₁	1,25	2,50	55,42	25,69	—	—	—	18,89
Семсейит	Pb ₉ Sb ₈ S ₂₁	1,12	2,25	53,10	27,73	—	—	—	19,17
Гетероморфит	Pb ₇ Sb ₈ S ₁₉	0,88	1,75	47,81	32,11	—	—	—	20,08
Джемсонит	FePb ₄ Sb ₆ S ₁₄	0,66	1,33	40,16	35,39	—	—	2,71	21,74
Плагинит	Pb ₃ Sb ₈ S ₁₇	0,62	1,25	40,75	37,78	—	—	—	21,47
Робинсонит	Pb ₇ Sb ₁₂ S ₂₅	0,58	1,16	39,06	39,35	—	—	—	21,59
Цинкениит	Pb, Sb ₃ S ₄	0,50	1,00	35,79	42,06	—	—	—	22,15
Фюлэппит	Pb ₃ Sb ₈ S ₁₅	0,38	0,75	27,66	48,78	—	—	—	23,56

Примечания. 1. В таблице не указан ряд новых минералов данной группы, открытых с помощью электронного зонда на месторождении Мэдок в Канаде (Jambor, 1967). 2. Жирным шрифтом выделены игольчатые минералы.

венно одинаковый состав и различаются лишь количественными соотношениями элементов. Почти все рассматриваемые минералы трехкомпонентны (Pb, Sb, S) и только три из них являются четырехкомпонентными и содержат в подчиненных количествах медь, железо или серебро. По отношению PbS: Sb₂S₃ сложные сульфиды свинца и сурьмы условно можно разделить на три подгруппы: высокосвинцовистые (2,5—1), среднесвинцовистые (1—0,6) и малосвинцовистые (0,6 и меньше). По морфологическому признаку различаются игольчатые и таблитчатые выделения минералов.

В природе минералы данной группы встречаются в месторождениях разных типов. В связи с этим интересно выяснить, различны ли сложные сульфиды свинца и сурьмы, их состав и минеральные ассоциации в разных месторождениях. Другими словами, могут ли определенные минералы этой группы или их ассоциации, так же как и последовательность их выделения, быть типоморфными.

По мнению некоторых исследователей (Чвилева, 1969), высокосвинцовистые минералы группы приурочены к свинцово-цинковым, а высокосурьмянистые — к сурьмяным месторождениям; на этом основании был сделан вывод, что имеющиеся в справочниках указания на нахождение цинкениита в свинцово-цинковых месторождениях, а буланжерита и джемсонита в сурьмяных являются ошибочными. Однако эти представления, как будет показано ниже, оказываются упрощенными.

В оценке последовательности выделения сложных сульфидов свинца и сурьмы разными авторами существуют расхождения. Некоторые исследователи в связи с общеизвестной трудностью диагностики этих минералов ограничиваются лишь отнесением их к определенной стадии рудообразования (Дуброва, Филимонова, 1962 и др.). Иногда время выделения сложных сульфидов свинца и сурьмы определяется лишь относительно галенита и антимонита (Сагателян, 1961). Другие авторы для

отдельных месторождений отмечают определенную последовательность образования минералов в рассматриваемой ассоциации.

Согласно А. А. Филимоновой (1967), в Дарасуне сложные сульфиды свинца и сурьмы выделялись в порядке возрастания содержания в них сурьмы. В то же время, по К. Ф. Кузнецову, в свинцово-цинковых месторождениях Восточного Забайкалья высокосвинцовистый геокронит образуется позже среднесвинцовистого джемсонита. Очевидно, порядок выделения минералов этой группы не везде одинаков. По данным Т. Н. Чвилевой (1969), по мере затухания процесса рудообразования в месторождениях всех типов должны появляться все более сурьмянистые сульфоантимониты за счет уменьшения свинцовистых. Это обосновывается тем, что в комплексных месторождениях свинцовые руды обычно являются более ранними, чем сурьмяные.

Объектами исследования авторов послужили главным образом образцы из месторождений Восточного Забайкалья и Средней Азии. Используются также материалы по отдельным месторождениям Армении и Румынии (сборы авторов), Якутии (образцы любезно представлены Г. Н. Гамяниным) и ГДР (музейный материал). Все эти месторождения можно разделить на четыре группы: золоторудные с сульфидной минерализацией (Дарасун в Восточном Забайкалье, Верхне-Индибирское месторождение в Якутии, Бая Сприе в Румынии); свинцово-сурьмяные (Азатек в Армении, Вольфсберг в ГДР); свинцово-цинковые (ряд месторождений Восточного Забайкалья, Северный Кантау в Средней Азии); существенно сурьмяные (Терексай в Киргизской ССР, Кара-Камар и Гурдара в Таджикской ССР).

При диагностике минералов наряду с минераграфическими наблюдениями применялись порошкограммы (микрометод). Для определения состава зерен размером до нескольких микронов и выявления соотношений близких по составу сложных сульфидов свинца и сурьмы в микроскопических выделениях использован электронный микроанализатор IXA-5 японской фирмы JEOL (лаборатория рудной микроскопии геологического факультета МГУ). При анализе полученных результатов учтены опубликованные материалы, особенно те, где вопросам точного определения минералов уделялось специальное внимание.

Минеральный состав ассоциаций сложных сульфидов свинца и сурьмы в изученных месторождениях приведен в табл. 14; в табл. 15 содержатся данные химического состава минералов, полученные с помощью рентгеновского микроанализатора (микронзонда).

В результате проведенных исследований удалось выявить определенные различия в рассматриваемых ассоциациях в месторождениях разных типов. Эти различия проявляются в количестве минеральных видов группы, развитии игольчатых и таблитчатых форм выделений минералов, наличии или отсутствии медьсодержащего менегинита или железосодержащего джемсонита, в величине отношения $As : Sb$ в геокроните и, наконец, в порядке кристаллизации сложных сульфидов свинца и сурьмы.

По первым трем признакам наиболее четко отличаются ассоциации свинцово-цинковых месторождений (см. табл. 14). В них обычно насчитывается лишь два-три высоко- и среднесвинцовистых минерала данной группы. Низкосвинцовистые сложные сульфиды свинца и сурьмы в этих месторождениях нами не установлены; достоверные находки их в других свинцово-цинковых месторождениях также неизвестны. Преимущественно в таких месторождениях распространены игольчатые сульфоантимониты свинца; таблитчатые же представлены только наиболее свинцовистым членом группы — геокронитом. Показательно полное отсутствие таблитчатых минералов ряда плагинита (плагинита, семсейита, гетероморфита и фюлэппита), хотя два из них — семсейит и гетероморфит — по составу находятся между буланжеритом и джемсонитом, ши-

Распределение сложных сульфидов свинца и сурьмы по месторождениям разных групп

Группы минералов по количеству свинца	Минерал	Свинцово-цинковые							Золоторудные			Свинцово-сурьмяные	Существенно сурьмяные			
		Восточное Забайкалье							Средняя Азия	Восточное Забайкалье	Якутия	Румыния	Армения	ГДР	Средняя Азия	
		Ивановское	Екатерино-Благодатское	Центральное	Михайловское	Северо-Акатувское	Алгачинское	Клчкнское								Северный Кантау
Высокоцинковые	Геокронит Менегинит Буланжерит Семсейит	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕
Среднецинковые	Гетероморфит Джемсонит Плагионит		⊕ +	+		+	+	⊕ +	⊕ +	⊕ +	⊕ +	⊕ +	⊕ +	⊕ +	⊕ +	⊕
Низкоцинковые	Цинкениит Фюлеппит							⊕ ⊕	⊕ ⊕	⊕ ⊕	⊕ ⊕	⊕ ⊕	⊕ ⊕	⊕ ⊕	⊕ ⊕	⊕ ⊕

Примечания. 1. Преобладающие минералы отмечены знаком ⊕.
2. Жирным шрифтом выделены игольчатые минералы.

роко развитыми в месторождениях этого типа. (Указания М. Г. Добровольской на находки в Екатерино-Благодатском месторождении семсейита нашими исследованиями не подтвердились.) Наконец, в месторождениях данной группы довольно обычен медьсодержащий представитель сульфоантимонитов — менегинит, который до сих пор считался очень редким и малораспространенным; он отмечен в четырех из восьми исследованных авторами свинцово-цинковых месторождений Восточного Забайкалья и в одном среднеазиатском — Северном Кантау. В последнем сравнительно недавно И. В. Дубровой и А. А. Филимоновой (1962) была сделана его первая находка в СССР.

Месторождения остальных групп — золоторудные, свинцово-сурьмяные и существенно сурьмяные — отличаются большим разнообразием сложных сульфидов свинца и сурьмы; максимальное их количество (до семи минералов) установлено на золоторудных месторождениях. Здесь же наблюдаются и большие вариации содержания свинца в рассматриваемых минералах: отмечаются высоко-, средне- и низкоцинковые члены данной ассоциации. Наличие в существенно сурьмяных месторождениях таких богатых свинцом минералов, как геокронит (шультит) буланжерит и семсейит, подтверждено микрорентгеноспектральными анализами (см. табл. 15). В месторождениях трех рассмотренных групп приблизительно одинаково развиты игольчатые и пластинчатые выделе-

ния сложных сульфидов свинца и сурьмы. Правда, самый сурьмянистый из пластинчатых сульфоантимонитов свинца — фюлэппит до сих пор обнаружен только в одном золото-полиметаллическом месторождении Бая Сприе¹.

Редкие и малораспространенные минералы плагионитового ряда в больших количествах встречаются лишь в сурьмяных и свинцово-сурьмяных месторождениях. Так, например, в существенно сурьмяном месторождении Кара-Камар весьма обычен гетероморфит в виде сплошных мономинеральных агрегатов в джаспероидной брекчии (Мозгова и др., 1967). В ряде сурьмяно-свинцовых месторождений, таких, как Вольфсберг (ГДР) или Дамфрисшир (Англия), минералы ряда плагионита также образуют довольно значительные скопления, что позволило выполнить первые детальные минералогические исследования этих редких минералов (Spencer, 1899).

При столь значительном разнообразии сложных сульфидов свинца и сурьмы в месторождениях трех последних групп бросается в глаза отсутствие в них менегинита, хотя в некоторых месторождениях, например в Дарасуне, в ранних ассоциациях имеется большое количество медьсодержащих минералов (халькопирит, блеклые руды, бурнонит). Диагностика менегинита в Дарасуне («Минералы СССР», 1940), как показали исследования А. А. Филимоновой (1967) и наши наблюдения, оказалась ошибочной.

Интересно отметить, что в существенно сурьмяных месторождениях, руды которых относительно богаты медными минералами (Терексай), в цинкениите отмечается 0, n% меди; на месторождениях же, где медные минералы практически отсутствуют (Гурдара), содержание изоморфной примеси меди в цинкениите достигает одного процента. В существенно сурьмяных месторождениях (см. табл. 14) не отмечается также и джемсонит, а геокронит представлен исключительно безмышьяковистой разновидью — шульцитом². Таким образом, в месторождениях этой группы не встречены четырехкомпонентные сульфоантимониты, чем минеральные ассоциации существенно сурьмяных месторождений отличаются от сходных с ними по ряду признаков ассоциаций золоторудных и свинцово-сурьмяных месторождений.

Состав собственно геокронита в разных месторождениях (табл. 16) не постоянный: изменяется соотношение количества мышьяка и сурьмы, а содержание свинца сохраняется приблизительно одинаковым. В золоторудных (Дарасун) и свинцово-цинковых (Екатерино-Благодатское, Ивановское и Северный Кантау) месторождениях отмечается высокосурьмянистый ($Sb \approx 12\%$, $As \approx 2,5\%$), а в свинцово-сурьмяных (Азатек) — наиболее мышьяковистые из всех проанализированных образцов геокронита ($Sb = 8,5\%$, $As = 4,0-5,0\%$).

По последовательности кристаллизации сложных сульфидов свинца и сурьмы месторождения разделяются следующим образом. В свинцово-цинковых месторождениях не проявляются зависимости между порядком выделения минералов данной ассоциации и отношением в них $Pb : Sb$. В первую очередь образуются четырехкомпонентные минералы. Так, при наличии железосодержащего члена группы — джемсонита, кристаллизация начинается именно с него, несмотря на его принадлеж-

¹ В «Системе минералогии» Дж. Д. Дэна в справочнике «Минералы», а также в отдельных статьях (Чвилева, 1969) в качестве места находки фюлэппита ошибочно указывается месторождение Сэкэрмб (бывш. Нагнаг), в котором сложные сульфиды свинца и сурьмы вообще не установлены. Ошибка, допущенная Дэна, в свое время специально оговаривалась С. Кохом (Koch, 1957).

² Полное отсутствие мышьяка в минерале подтверждено данными микрорентгено-спектрального анализа. Это вторая находка шульцита после его открытия М. Соуведжем в 1840 г. К сожалению, очень малая величина выделений не позволила получить порошкограмму. Данные химического анализа согласуются с формулой шульцита (см. табл. 15).

Химический состав сложных сульфидов свинца и сурьмы, определенный на микрозонде

Элемент	Месторождение, минерал														
	Северный Акагуй						Гурдара								
	Менегинит			Буланжерит			Цинкениг			Шульцит			Плагионит		
	%	Атом. кол-во	Атом. отнош.	%	Атом. кол-во	Атом. отнош.	%	Атом. кол-во	Атом. отнош.	%	Атом. кол-во	Атом. отнош.	%	Атом. кол-во	Атом. отнош.
Pb	62,0	2992	12,7	55,9	2698	5	33,7	1626	1	68,0	3282	5,09	41,5	2003	5
Sb	20,0	1642	7	26,2	2152	3,98	46,2	3794	2,34	15,7	1289	2	39,0	3203	7,99
Cu	1,5	236	1	0,7	110	0,07	0,7	110	0,07	0,4	63	0,10			
S	17,1	5333	22,6	18,3	5707	10,57	21,1	6580	4,10	16,0	4990	7,74	20,0	6237	15,55
Сумма	100,6			100,4			101,7			100,1			100,5		
Формула	CuPb ₁₃ Sb ₇ S ₂₄			Pb ₃ Sb ₁ S ₁₁			PbSb ₂ S ₄			Pb ₃ Sb ₃ S ₈			Pb ₃ Sb ₈ S ₁₇		

Примечание. Ускоряющее напряжение 25 кВ, диаметр зонда около 1μ. Эталоны: галенит (на Pb), пирротин (на Sn), чистые металлы (на Cu и Sb). Измерения велись для Sn и S по линии Kα, для Pb — по Mα, для Sb — по Lα1. Введение поправок при расчете концентраций проводилось методом гипотетического состава и последовательных приближений (Батырев, Рыдник, 1970).

ность к среднесвинцовистым минералам, и тогда такие богатые свинцом минералы, как геокронит, менегинит и буланжерит, выделяются позднее. Это отчетливо наблюдается, например, в образцах из Ивановского и Центрального месторождений (рис. 32).

Как отмечалось выше, раннее выделение джемсонита в свинцово-цинковых месторождениях Нерчинско-Заводской группы уже было установлено К. Ф. Кузнецовым; с этим согласуются и наши наблюдения. При отсутствии джемсонита наиболее ранними являются высокосвинцовистые члены группы. В восточнобайкальских месторождениях первым кристаллизуется в этом случае геокронит, т. е. наиболее свинцовистый член группы, вслед за ним появляется менегинит, а затем буланжерит (рис. 33), т. е. происходит возрастание сурьмяности минералов с развитием процесса. В то же время в аналогичном типе месторождений Средней Азии, в Северном Кантау, выделение минералов данной ассоциации начинается не с самого высокосвинцовистого геокронита, а с менегинита; геокронит же образуется позднее.

В существенно сурьмяных месторождениях (Гурдара и Терексай) порядок выделения сложных сульфидов свинца и сурьмы соответствует возрастанию свинцовистости минералов. Первым кристаллизовался один из наиболее богатых сурьмой чле-

Химический состав геокронитов разных месторождений (в вес. %),
определенный на микрозонде

Месторождение	Pb	Sb	As	S	Сумма
Азатек, обр. 1	69,5	8,2	5,0	17,4	100,1
" обр. 2	70,1	8,8	4,0	17,3	100,2
Смирновское, обр. 1	68,1	11,9	2,5	17,0	99,5
" обр. 2	68,2	12,0	2,7	17,1	100,0
Ивановское	68,4	12,2	2,3	17,1	100,0
Екатерино-Благодатское	68,6	10,8	2,9	17,0	99,3
Северный Кантау	69,2	12,3	2,3	17,5	101,3
Дарасун, обр. 1	68,0	12,2	2,1	17,2	99,5
" обр. 2	67,0	13,3	2,6	17,1	100,0

Примечание. Условия анализа указаны в табл. 15. Эталон — арсеницит, As измерялся по линии L_{α} .

нов группы — цинкениит, который позже в той или иной степени замещался все более свинцовистыми минералами, в том числе плагионитом (см. табл. 15) или буланжеритом (рис. 34): к самым поздним образованиям относятся тонкие прожилки волосовидного шультцита (рис. 35). В этих месторождениях наблюдаются пересечения антимонита прожилками поздних сложных сульфидов свинца и сурьмы, что для Терексая отмечалось в 1965 г. К. Т. Мустафиным; эти данные свидетельствуют о более позднем образовании описываемой ассоциации относительно антимонита.

Наиболее сложные соотношения рассматриваемых минералов наблюдаются на золоторудных и свинцово-сурьмяных месторождениях из-за проявления реакционных взаимодействий. На золоторудном месторождении Дарасун, как это было показано в 1967 г. А. А. Филимоновой и подтверждено нашими наблюдениями, последовательность образования сульфоантимонитов в целом соответствует порядку возрастания содержания в них сурьмы, несмотря на некоторые осложнения в результате реакционных взаимодействий. Для свинцово-сурьмяных месторождений (например, Азатек) весьма характерно образование реакционных кайм между зернами минералов, резко отличающихся по содержанию свинца и сурьмы, причем каймы имеют промежуточный состав. Так, между наиболее свинцовистым членом группы — геокронитом, с одной стороны, и одним из наиболее сурьмянистых минералов — цинкениитом, с другой, возникают тонкие зоны минералов с промежуточными соотношениями сурьмы и свинца: семсейита, плагионита и буланжерита.

Особенности ассоциаций сложных сульфидов свинца и сурьмы в месторождениях разных типов отражают различия условий, в которых происходило образование минералов (табл. 17). Для суждения о таких условиях представляют интерес результаты экспериментальных работ.

По С. К. Робинсону (1950), сульфоантимониты свинца наиболее легко синтезируются из щелочных растворов, причем таблитчатые минералы плагионитового ряда выделяются из умеренно концентрированных щелочных (в кислых отмечались лишь следы фюлэппита), а игольчатые — из разбавленных щелочных растворов. Соотношение свинца и сурьмы в синтезированных минералах, в общем, регулировалось соотношением этих металлов в исходной шихте: при большем содержании в шихте свинца получены свинцовистые члены группы. Если эксперименты приводили к образованию нескольких минералов, то их выделение происходило в следующей последовательности: галенит — пластин-



Рис. 32. Мелкоигльчатый буланжерит, образовавшийся после джемсонита (основная масса). Месторождение Центральное. Полированный шлиф. Николи+. Увел. 100



Рис. 33. Карбонатный прожилок (1) с мелкоигльчатым буланжеритом (анализ 2 в табл. 3), секущий менегинит (2, анализ 1 в табл. 3); основная масса сфалерит (3). Северный Акатуй. Полированный шлиф. Увел. 50



Рис. 34. Реликты цинкениита (1) в буланжерите (2, анализ 5 в табл. 3) среди кварца (3). Гурдара. Увел. 285

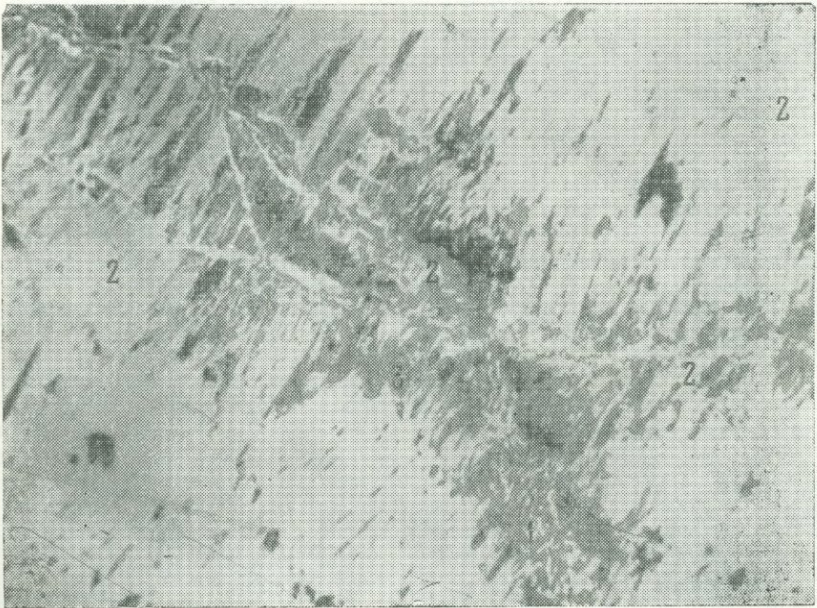


Рис. 35. Прожилки мелкокристаллического шультцита (1, анализ 1 в табл. 3) в цинкениите (2, анализ 3 в табл. 3), частично замещенном вторичными минералами (3). Полированный шлиф. Увел. 200

Типоморфные признаки ассоциаций сложных сульфидов свинца и сурьмы
в месторождениях разных групп

Типоморфные признаки	Месторождения			
	Свинцово-цинковые	Золоторудные	Свинцово-сурьмяные	Существенно сурьмяные
Число минеральных видов	Небольшое	Большое		
Pb : Sb	Высокое и среднее	От высокого до низкого		
Морфологические подгруппы	Игольчатые	Игольчатые и пластинчатые		
Присутствие менегинита	Характерен	Отсутствует		
Присутствие джемсонита	Характерен	Характерен	Встречается	Отсутствует
Sb : As в геокроните	Высокое		Низкое	Мышьяка не содержит (шульцит)
Последовательность выделения	От четырех-компонентных к трехкомпонентным	От свинцовистых к сурьмянистым	Характерны реакционные взаимоотношения	От сурьмянистых к свинцовистым

чатые сульфоантимониты — игольчатые сульфоантимониты. Такая последовательность, по-видимому, также обусловлена уменьшением концентрации элементов в растворе при кристаллизации в закрытой системе. При добавлении некоторых реагентов, например углекислого натрия, растворимость сурьмы повышалась и она оставалась в растворе, а выпадал только галенит; иногда наблюдались следы семсейита. Какого-либо заметного влияния температуры и давления на ход синтеза С. К. Робинсону установить не удалось.

В последние годы сходный гидротермальный синтез минералов данной группы был выполнен В. А. Кляхиным и А. А. Годовиковым (1969), которые показали, что практически все сульфоантимониты свинца образуются в диапазоне рН от 12 до 2. И в этих опытах свинцовистость минералов в основном регулировалась соотношением Pb : Sb в исходной шихте. Авторы не исследовали зависимость хода процесса от степени разбавления раствора, но в то же время ими было обнаружено, что понижение температуры на 50° вызывает изменение состава образующей ассоциации: при 400° С кристаллизуются только игольчатые сульфоантимониты, а при 350° С наряду с игольчатыми появляются и таблитчатые выделения минералов ряда плагионита.

Экспериментальные данные разных авторов неоднозначно характеризуют условия кислотности — щелочности и температуры образо-

вания сложных сульфидов свинца и сурьмы. Это объясняется, по-видимому, тем, что на появление тех или иных членов группы даже в закрытой системе влияет много различных факторов.

Каково же значение экспериментальных данных для расшифровки генезиса сложных сульфидов свинца и сурьмы в рудах? Одна из наиболее выдержанных особенностей рассматриваемых ассоциаций заключается в разном развитии таблитчатых и игольчатых минералов в тех или иных месторождениях. Судя по данным В. А. Кляхина и А. А. Годовикова (1969), игольчатые разности выделяются при относительно высоких температурах, тогда как кристаллизация минералов обеих морфологических подгрупп происходит при более низких температурах. В природе такие ассоциации наблюдаются, в частности, в свинцово-сурьмяных месторождениях. Но для сульфоантимонитов этих же месторождений весьма характерно развитие метасоматических и биметасоматических реакционных образований, что свидетельствует о сравнительно высоких температурах формирования соответствующих ассоциаций; с этим согласуется и присутствие высокомышьяковистого геохронита. Поэтому решающее значение для появления морфологически различных членов данной группы, вероятно, имеет не температура, а общая концентрация рассмотренных компонентов (эксперименты С. К. Робинсона).

Можно считать, что растворы, из которых кристаллизовались только игольчатые сульфоантимониты при формировании свинцово-цинковых месторождений, были наиболее разбавленными. В месторождениях остальных групп, в которых наблюдаются выделения минералов двух морфологических подгрупп и отмечается большее количество минеральных видов, концентрация растворов, по-видимому, варьировала в более широких пределах.

При синтезе сложных сульфидов свинца и сурьмы отношение $Pb : Sb$ в кристаллизующихся минералах и последовательность их образования определяются концентрацией этих элементов в исходной шихте. Отсутствие сурьмянистых членов группы в свинцово-цинковых месторождениях, как и отсутствие четырехкомпонентных сульфоантимонитов в существенно сурьмяных месторождениях, также может объясняться в основном недостаточной концентрацией соответствующих элементов в рудообразующих растворах. Однако порядок выделения минералов данной группы на изученных месторождениях не укладывается в рамки представлений о регулирующей роли соотношений сурьмы и свинца в поступающих растворах и не может быть полностью объяснен имеющимися экспериментальными данными.

Более удовлетворительно можно истолковать указанные различия, если учесть, что сульфоантимониты в основном образуются метасоматическим путем, замещая более ранние рудные и нерудные минералы, а также друг друга. Поэтому развитие более свинцовистого минерала по менее свинцовистому при сохранении объема (например, буланжерита по цинкентиту в существенно сурьмяных месторождениях) свидетельствует скорее не о дополнительном привносе свинца, а о выносе сурьмы. Вероятно, именно разным геохимическим поведением сурьмы, свинца и некоторых сопутствующих им элементов и объясняется изменчивость порядка кристаллизации сложных сульфидов свинца и сурьмы в различных месторождениях.

Так, раннее выделение четырехкомпонентных членов группы в свинцово-цинковых месторождениях обусловлено, вероятно, сходной растворимостью сурьмы, железа, меди и мышьяка при соответствующих условиях. В то же время в золоторудных месторождениях, где медные минералы принадлежат к более ранней ассоциации, очевидно, поведение сурьмы и меди было различным. Более того, поскольку в месторождениях данного типа выделение минералов группы происходило в поряд-

ке уменьшения их свинцовистости, а таблитчатые выделения сменялись игольчатыми, не исключено, что основную роль в порядке образования членов ассоциации играло уменьшение содержания свинца в растворах и общее снижение их концентрации по мере затухания процесса.

Следовательно, образование ассоциаций сложных сульфидов свинца и сурьмы в разных месторождениях зависит от различных условий и не всегда следует одной схеме. Сходные типоморфные различия, вероятно, свойственны и другим группам сложных сульфидов.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМ КРИСТАЛЛОВ КИНОВАРИ В РТУТНЫХ ПРОЯВЛЕНИЯХ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО КАВКАЗА

Ртутные проявления Северо-Западного Кавказа относятся к низкотемпературным телетермальным образованиям последней стадии альпийской эпохи (Абуев и др., 1967). В большинстве из них киноварь встречается в виде кристаллов различных типов (рис. 36). Гониометрические измерения позволили установить многообразие комбинаций форм кристаллов киновари (табл. 18) и выделить среди них следующие типы.

Таблица 18

Данные гониометрического измерения кристаллов киновари

Буквенное обозначение граней	Символы граней	Число наблюдений	φ	ρ	φ	ρ
			измеренные		вычисленные	
<i>c</i>	(0001)	50	—	0°00—0°04'	—	0°00'
<i>m</i>	(10 $\bar{1}$ 0)	80	29°56'—30°15'	89 55—90 04	30°00'	90 00
<i>g</i>	(10 $\bar{1}$ 4)	10	30 01—30 04	33 28—33 34	30 00	33 28
<i>h</i>	(10 $\bar{1}$ 3)	30	30 01—30 15	41 15—41 30	30 00	41 24
<i>r</i>	(10 $\bar{1}$ 2)	150	29 34—30 12	52 40—53 15	30 00	52 54
<i>n</i>	(10 $\bar{1}$ 1)	27	30 03—30 15	69 03—69 22	30 00	69 17
<i>i</i>	(20 $\bar{2}$ 5)	5	30 05	46 27	30 00	46 37
<i>q</i>	(20 $\bar{2}$ 1)	20	30 00—30 10	79 13—79 20	30 00	79 17
<i>H</i>	(21 $\bar{3}$ 3)	45	10 50—11 06	66 40—66 52	10 54	66 47
<i>d</i>	(10 $\bar{1}$ 6)	5	30 03	23 40	30 00	23 47
<i>o</i>	(30 $\bar{3}$ 2)	25	29 37—30 13	75 03—76 59	30 00	75 51
<i>b</i>	(10.0. $\bar{1}$ 0.17)	12	29 40—30 04	56 30—57 08	30 00	56 17
<i>t</i>	(4041)	9	29 50—30 43	84 01—84 38	30 00	84 36
π	(30 $\bar{3}$ 1)	6	29 45—30 10	82 30—83 00	30 00	82 49
<i>R</i>	(41 $\bar{5}$ 5)	32	18 10—19 20	67 35—67 50	19 01	67 35
<i>T</i>	(51 $\bar{6}$ 11)	3	20 10—21 10	53 01—54 10	21 03	53 15
<i>P</i>	(6.5.1 $\bar{7}$.6)	4	3 04—3 10	56 30—57 40	3 01	57 36
<i>S</i>	(819 $\bar{1}$ 4)	4	24 02—25 06	58 00—58 20	24 11	58 12
<i>L</i>	(819 $\bar{1}$ 1)	4	23 55—24 45	63 02—64 03	24 11	64 01
<i>V</i>	(51 $\bar{6}$ 6)	3	21 00—21 40	65 50—68 00	21 51	67 57
<i>E</i>	(15.1. $\bar{1}$ 6.15)	11	26 30—27 15	69 40—71 00	26 48	69 55
<i>F</i>	(8199)	8	24 20—24 25	67 20—68 40	24 11	68 22
<i>e</i>	(20 $\bar{2}$ 3)	6	29 45—30 10	61 00—61 35	30 00	60 28
<i>l</i>	(10.0. $\bar{1}$ 0.13)	14	29 46—30 05	63 50—64 20	30 00	63 49

Пинакоидальные кристаллы с преимущественным развитием пинакоида $c\{0001\}$ в комбинации с узкими гранями ромбоэдров $n\{10\bar{1}1\}$, $r\{10\bar{1}2\}$, $h\{10\bar{1}3\}$, $q\{20\bar{2}1\}$ и призмы $m\{10\bar{1}0\}$; наблюдаются двойники возрастания.

Плоскоромбоэдрические кристаллы — развит либо только ромбоэдр $g\{10\bar{1}4\}$, сильно укороченный по оси третьего порядка, либо этот же ромбоэдр, усложненный мелкими гранями $c\{0001\}$, $h\{1013\}$, $r\{10\bar{1}2\}$, $q\{202\bar{1}\}$ и др.

Ромбоэдрические кристаллы обычно представлены одной формой, чаще $r\{10\bar{1}2\}$, реже $h\{1013\}$, с усложнениями мелкими гранями других ромбоэдров, призмы и пинакоида; встречаются простые и сложные двойники.

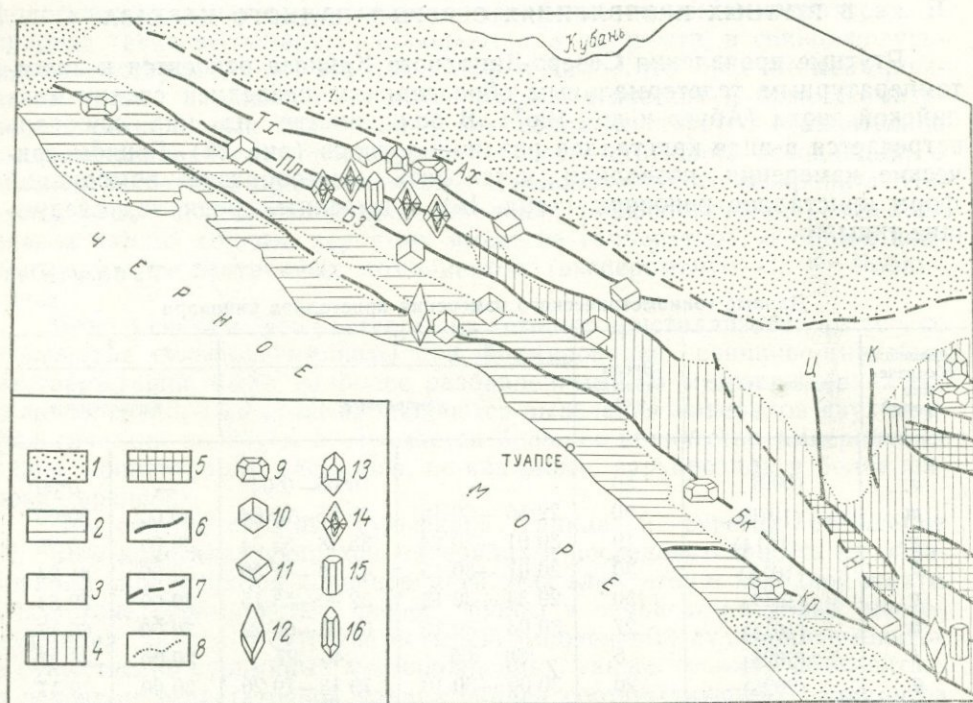


Рис. 36. Схема распределения типов кристаллов киновари на рудных проявлениях Северо-Западного Кавказа (геолого-тектоническая основа по Н. Г. Демидовой, 1964)

Структурные этажи, разломы: 1 — третичный; 2 — верхнемеловой; 3 — верхнеюрский — нижнемеловой; 4 — нижне-среднеюрский; 5 — палеозойский; 6 — прослеженные глубинные разломы; 7 — предполагаемые разломы; 8 — границы между структурными этажами. Типы кристаллов киновари: 9 — пинакоидальный; 10 — плоскоромбоэдрический; 11 — ромбоэдрический; 12 — осторомбоэдрический; 13 — призморомбоэдрический (простые кристаллы); 14 — двойники ромбоэдрического облика; 15 — призматический; 16 — призморомбоэдрические двойники. Рудоконтролирующие разломы: Ах — Ахтарский; Тх — Тхатахинский; Пл — Планческий; Бз — Безепский; Бк — Бекшеиский; Н — надвиг Главного хребта; Кр — Краснополянский; Ц — Цицинский, К — Курджинский

Осторомбоэдрические кристаллы характеризуются наличием ромбоэдра $t\{40\bar{4}1\}$, сильно вытянутого по оси третьего порядка.

Призморомбоэдрические кристаллы отличаются преобладающим развитием ромбоэдра $r\{10\bar{1}2\}$ и призмы $m\{10\bar{1}0\}$; грани призмы наблюдаются в среднем поясе кристаллов, вершинки которых образованы сходящимися гранями ромбоэдров; отношение длины к ширине не превышает 3 : 1. Известны двойники прорастания и срастания со сложной комбинацией ромбоэдров и трапецоэдров.

Призматические кристаллы значительно вытянуты вдоль зоны призмы (отношение длины к ширине от 5 : 1 до 10 : 1); головки кристаллов несут грани $c\{0001\}$, $r\{10\bar{1}2\}$ и др.

На территории Северо-Западного Кавказа наблюдается последовательная смена зон ртутной минерализации, отличающихся по преобладающему распространению в них тех или иных форм кристаллов киновари.

В рудопроявлениях южного борта Гойтхского антиклинория в пределах влияния Бекишейского и Краснополянского разломов распространены призматические, пинакоидальные, реже ромбоэдрические кристаллы. К этим рудопроявлениям относится оруденение Агепской группы, приуроченное к зонам дробления песчаников и аргиллитов верхнего лейаса. В них устанавливается мелкая вкрапленность киновари, сульфидов, железа, реже антимонита, реальгара и галенита. Из жильных минералов присутствуют кварц, хлорит, диксит. Кристаллы киновари (0,1—0,5 мм) встречаются довольно редко. Преобладают призматические формы (рис. 37), с отношением длины к ширине 5:1. Хорошо развиты грани $m\{10\bar{1}0\}$, а грани $c\{0001\}$ и $r\{10\bar{1}2\}$ выражены плохо и не дают удовлетворительных сигналов. Реже наблюдаются кристаллы остроромбоэдрического облика с гладкими блестящими гранями ромбоэдра $t\{40\bar{4}1\}$ (см. рис. 37, фиг. 3). В небольших количествах встречены пинакоидальные кристаллы, представляющие двойники прорастания двух ромбоэдров $r\{10\bar{1}2\}$, усложненные призмой $m\{10\bar{1}0\}$. В среднем поясе имеется пояс входящих граней $n\{10\bar{1}1\}$. Прекрасно выражены «звездчатые» грани пинакоида $c\{0001\}$ (см. рис. 37, фиг. 4).

Западнее Агепской группы расположено рудопоявление Грушевой поляны. Минерализация сосредоточена в небольшой зоне хлоритизированных окварцованных диабазовых порфиритов вдоль их контакта с глинистыми сланцами нижней юры. Из рудных минералов присутствует лишь киноварь в виде зерен неправильной формы, среди которых встречено несколько мелких (0,6—0,7 мм) ромбоэдрических кристаллов (см. рис. 37, фиг. 5).

Несколько западнее упомянутого рудопоявления вблизи Краснополянского разлома в авгитовых порфиритах байоса находится Эстонская группа проявлений ртути (Тобиас, Ржаное и др.). Оруденение представлено в основном вкрапленностью киновари, реже метациннабарита; эти минералы ассоциируются с датолитом, кварцем, эпидотом, кальцитом и дикситом (Черницын и др., 1966). Киноварь встречается в виде мелких (0,01—1 мм) зерен неправильной формы. Кристаллы ее довольно редки. Среди них встречаются ромбоэдрические (см. рис. 37, фиг. 6, 7, 10) и пинакоидальные (см. рис. 37, фиг. 8, 9). Ромбоэдрические кристаллы образованы гранями $h\{10\bar{1}3\}$, иногда с мелкими гранями ромбоэдров $r\{10\bar{1}2\}$, $n\{10\bar{1}1\}$ и $q\{20\bar{2}1\}$ (см. рис. 37, фиг. 7). Реже усложнения ограничиваются только присутствием небольших треугольных граней $c\{0001\}$. Пинакоидальные кристаллы характеризуются преобладающим развитием пинакоида c в комбинации с ромбоэдрами r , h , q , n и призмой m . Грани кристаллов ровные и гладкие, дают отличные сигналы.

Еще далее к западу расположены рудопоявления Шахе-Головинской группы, приуроченные к зонам дробления аргиллитов, песчаников и нижнемеловых базальтов. В ассоциации с киноварью наблюдаются пирит, кварц, хлорит и диксит. Кристаллы киновари редки, размер их до 1 мм; среди них преобладают пинакоидальные (см. рис. 37, фиг. 11, 12), реже встречаются кристаллы другого типа (см. рис. 37, фиг. 4 и 6).

В северо-восточной части рассматриваемой территории среди метаморфических сланцев палеозоя известны рудопоявления ртути (Хамышки, Котел). Киноварь присутствует в виде мелких (0,5—1 мм) призматических (рудопоявление Хамышки, см. рис. 37, фиг. 1) или пинакоидальных и более редких призморомбоэдрических кристаллов (рудопоявление Котел, см. рис. 37, фиг. 25, 29, 40, 41).

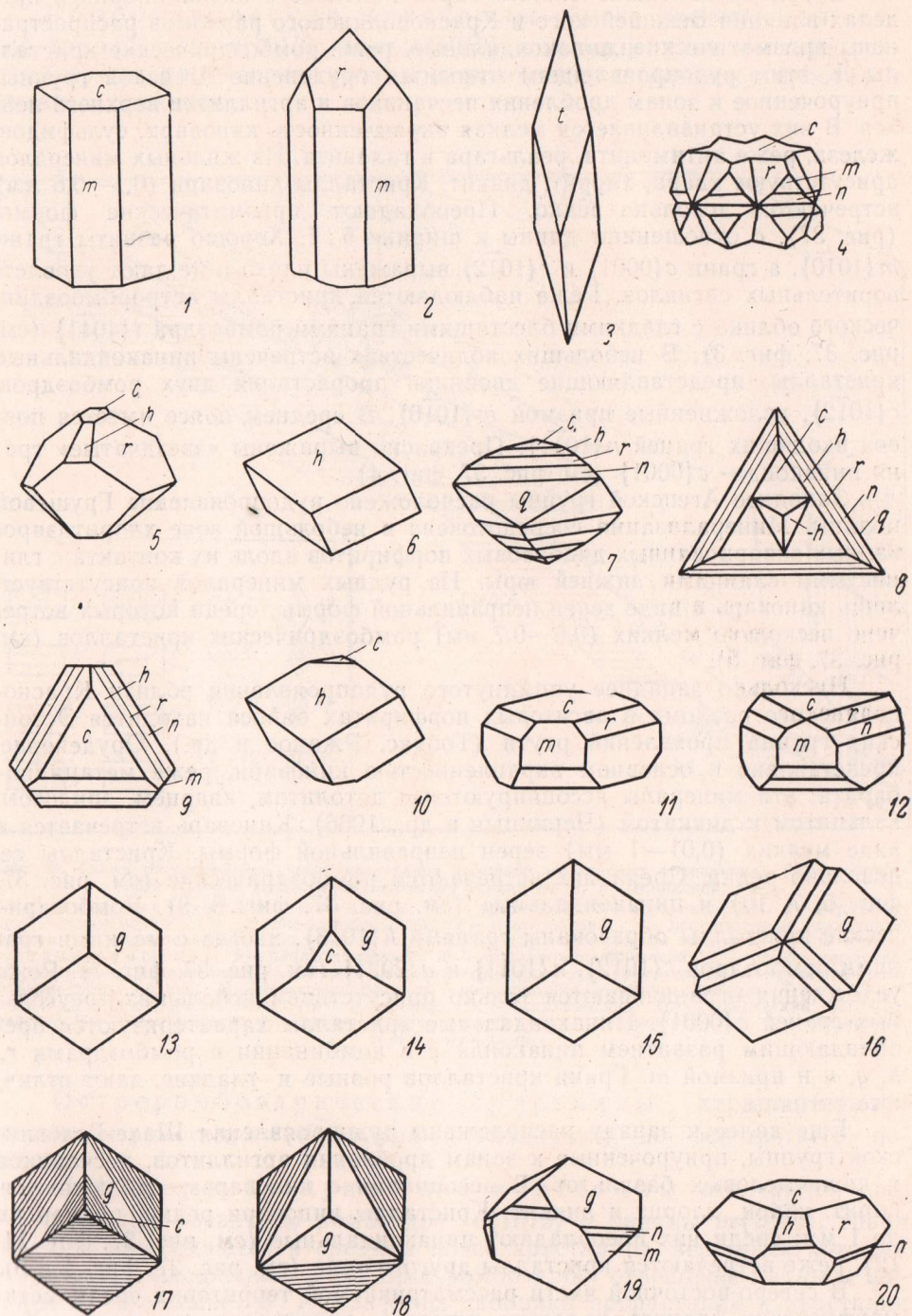
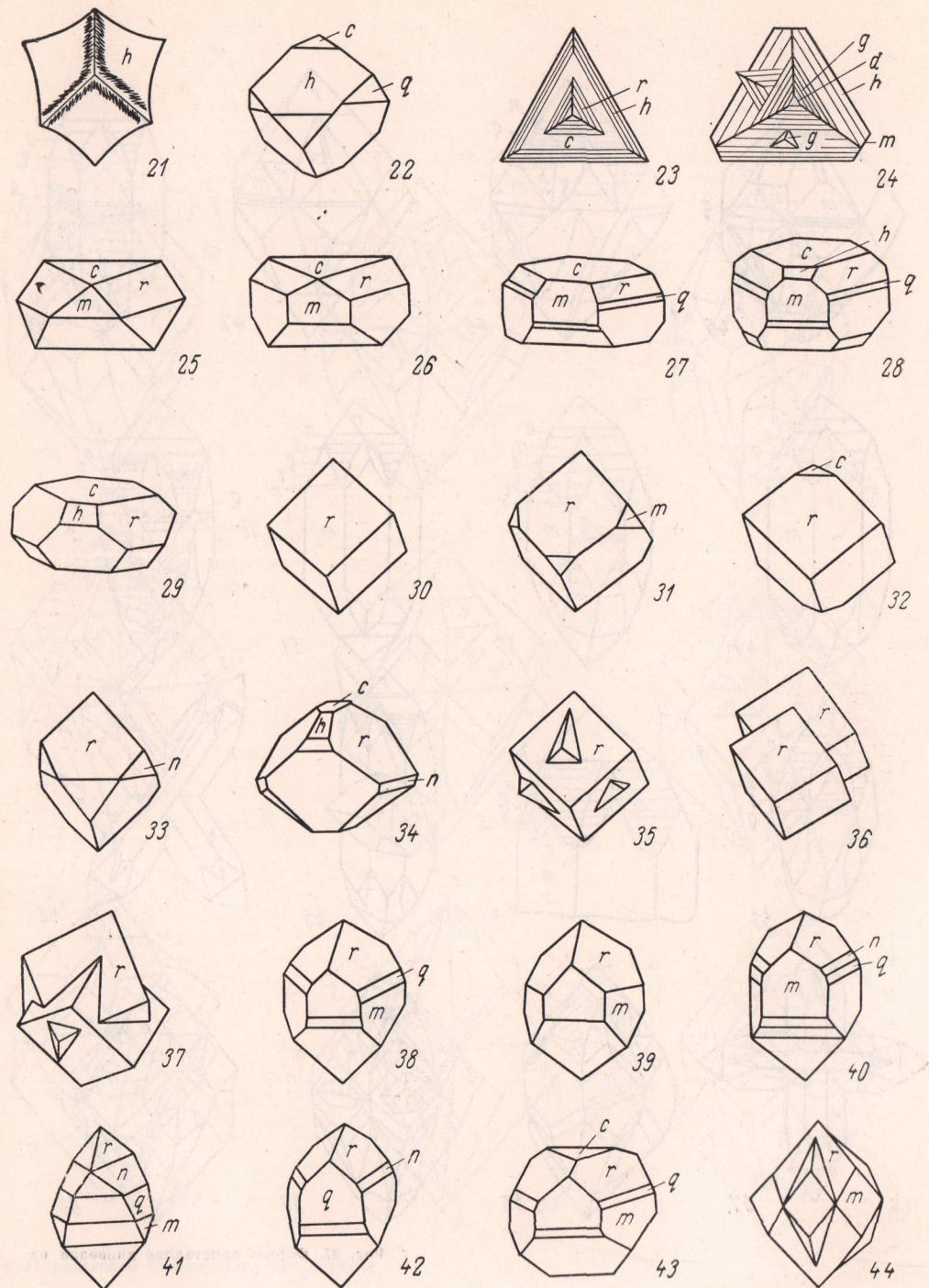


Рис. 37. Формы кристаллов кинвари из



рудопроявлений Северо-Западного Кавказа

В пределах водораздельной части области вдоль рудоконтролирующего Безепского разлома расположено Каштановое рудопоявление в толще аргиллитов и песчаников аалена и несколько проявлений ртутной минерализации в готерив-барремских отложениях. К последним относятся рудопоявления: Перевальное в песчано-глинистых брекчиях, Фанарское — в песчаниках и гравелитах, Широкое — в глинах, Восход — в песчаниках и глинах. В рудах кроме киновари встречаются сульфиды железа, кварц, диккит, реже кальцит. Во всех без исключения проявлениях ртути обнаружены плоскоромбоэдрические кристаллы киновари размером от 0,5 до 5 мм (см. рис. 37, фиг. 13—19). Кристаллы чаще всего представляют собой ромбоэдр $g\{10\bar{1}4\}$ (см. рис. 37, фиг. 13, 15) с ровными, дающими хорошие сигналы, развитыми гранями. В отдельных случаях (Перевальное, Широкое) на кристаллах развита грубая штриховка — результат пересечения узких вициналей (см. рис. 37, фиг. 17—18). Кристаллы из участков Фанарское и Восход образуют тройниковые сростки величиной до 5 мм. На рудопоявлении Широкое довольно редко наблюдались кристаллы с мелкими гранями пинакоида $c\{0001\}$ (см. рис. 37, фиг. 14), ромбоэдра $n\{10\bar{1}1\}$, призмы $m\{10\bar{1}0\}$ (см. рис. 37, фиг. 19), а также индивиды пинакоидального облика (см. рис. 37, фиг. 20).

В расположенной севернее Безепского разлома Абино-Гунайской складчатой зоне, сложенной породами титона-готерива, известно несколько зон ртутной минерализации, вытягивающихся вдоль Тхамахинского рудоконтролирующего разлома. Здесь расположены рудопоявления Красноаульское (в мергельных глинах валанжина) и Хребтовое (в известняках титона) а также Белокаменное месторождение среди переслаивающихся песчаников, известняковых конгломератов и глин готерива. Оруденение представлено только киноварью; в рудных зонах широко распространен кальцит, известны битумы (Абуев и др., 1967). На рудопоявлениях кристаллы киновари встречаются довольно редко, они очень мелкие (0,05—0,3 мм), плохо ограненные, грани шероховатые, неровные, редко блестящие. Преобладают формы $h\{10\bar{1}3\}$ (см. рис. 37, фиг. 6), иногда усложненные мелкими гранями s, q, n (см. рис. 37, фиг. 7, 22). Более редки плоскоромбоэдрические кристаллы (см. рис. 37, фиг. 13, 14). Кроме отмеченных форм на Хребтовом рудопоявлении наблюдаются ромбоэдры $h\{10\bar{1}3\}$ с вогнутыми искривленными гранями и резко выступающими ребрами (см. рис. 37, фиг. 21). Здесь же встречаются очень плоские кристаллы со сложными скульптурами роста и тонкой штриховкой за счет параллельного развития граней ромбоэдров h, g, d, n (см. рис. 37, фиг. 23, 24).

На Белокаменном месторождении киноварь в виде кристаллов и их сростков образует вкрапленные и гнездово-вкрапленные руды. Кристаллы обычно небольшие (0,1—0,5 мм), хорошо образованные. Для них характерно многообразие комбинаций простых форм, среди которых устанавливаются три типа: пинакоидальный (см. рис. 37, фиг. 25—29), ромбоэдрический (см. рис. 37, фиг. 30—37) и призморомбоэдрический (см. рис. 37, фиг. 38—44). В небольшом количестве наблюдаются двойники прорастания двух ромбоэдров (см. рис. 37, фиг. 35, 37, 44), реже параллельные сростки (см. рис. 37, фиг. 36) и призматические кристаллы (см. рис. 37, фиг. 2). В распределении кристаллов киновари разных типов по падению рудных тел в интервале 160—200 м наблюдается довольно строгая закономерность. В верхних горизонтах рудных тел преобладают ромбоэдрические кристаллы, в средних — призморомбоэдрические, в нижних распространены кристаллы преимущественно пинакоидального облика.

Между Безепским и Тхамахинским разломами оруденение развито в полосе распространения терригенных толщ валанжина — готерива в

присводовой части крупной Верхне-Убинской антиклинали (Зубов, 1966; Абуев и др., 1967). Рудные тела располагаются в пределах зон дробления, оперяющих рудоконтролирующий разлом. Минерализация приурочена к песчаникам и гравелитам, реже к аргиллитам. Рудопроявления монометалльные — ртутные. В ассоциации с киноварью наблюдаются гипогенный метациннабарит, битумы, диккит, кварц, иногда антимонит (Сахалинское, Дальнее, Запорожское). Киноварь встречается преимущественно в виде кристаллов и их сростков, представляющих собой различного вида двойники призморомбоэдрического (см. рис. 37, фиг. 45—59) или ромбоэдрического (см. рис. 37, фиг. 60—69) облика.

На Запорожском рудопоявлении в ассоциации с диккитом в грубозернистых кварцевых песчаниках валанжина наблюдается довольно крупные (3—6 мм) двойники прорастания двух ромбоэдров по $(10\bar{1}2)$ (см. рис. 37, фиг. 45, 46), реже усложненные двойникованными срастаниями по (0001) (см. рис. 37, фиг. 47). Грани r и m обычно гладкие. В отличие от них поверхность граней ромбоэдра $n\{10\bar{1}1\}$ несет грубую штриховку вследствие пересечения граней n и q . По ребрам двойников в отдельных случаях развиваются узкие гладкие грани форм $h\{10\bar{1}3\}$ и $i\{20\bar{2}5\}$; вершинки кристаллов срезаются небольшими гранями пинакоида. Призма $m\{10\bar{1}0\}$ ромбовидная, нередко усложненная в центральной части узкими полосками ромбоэдра $q\{20\bar{2}1\}$, образующими входящие углы.

В зоне дробления кварцевых песчаников и гравелитов нижнего горизонта (рудопоявление Убин-су) также встречены двойники призморомбоэдрического облика (см. рис. 37, фиг. 48—57), отличающиеся от вышеописанных бóльшим развитием граней призмы, что дает основание отнести часть из них к призматическим (см. рис. 37, фиг. 48, 49, 51 и 55). Размер двойников по главной оси достигает 5—6 мм, отношение ширины к длине от 1 : 3 до 1 : 8. Головки кристаллов огранены сложно: ниже граней r идут чередующиеся узкие грани ромбоэдров $b\{10.0.10.17\}$, $n\{10\bar{1}1\}$, $o\{30\bar{3}2\}$, $q\{20\bar{2}1\}$, $t\{40\bar{4}1\}$, $\pi\{30\bar{3}1\}$. Наиболее полно отмеченное чередование отражено на фиг. 54, где среди перечисленных форм в виде узкой полоски наблюдается ромбоэдр $r\{10\bar{1}2\}$, который очень часто заканчивает описываемую зону. Такое чередование граней приводит к тому, что поверхности граней головок кристалла оказываются вогнутыми и приобретают своеобразную ребристость. В среднем поясе индивидов грани $m\{10\bar{1}0\}$ нередко усложнены узкими полосками ромбоэдров q , t , π (см. рис. 37, фиг. 48, 52), которые наблюдаются на всех кристаллах и гранях призмы. Призматические кристаллы образуют крестовидные сростки (см. рис. 37, фиг. 56, 57) или более сложные звездчатые агрегаты. Наблюдались срастания их с кристаллами ромбоэдрической формы (см. рис. 37, фиг. 55).

На рудопоявлении Каскадном, которое находится в 1,3 км западнее упомянутых выше, в аналогичных структурно-литологических условиях киноварь также наблюдается в виде кристаллов размером 0,5—3 мм. Здесь в Северной рудной зоне преобладают кристаллы призморомбоэдрического типа (см. рис. 37, фиг. 58—59), а в Южной — ромбоэдрические кристаллы (см. рис. 37, фиг. 61—63). В небольшом количестве наблюдаются формы иного вида (см. рис. 37, фиг. 33, 35). Призморомбоэдрические кристаллы представляют собой двойники прорастания ромбоэдров $r\{10\bar{1}2\}$. Грани призмы развиты неравномерно и нередко в центральной части несут сложный поясок форм $H\{2\bar{1}33\}$ и $n\{10\bar{1}1\}$ с входящими углами. Вершины кристаллов образованы ровными гладкими гранями $r\{10\bar{1}2\}$, ниже переходящими в покрытые тонкой, реже грубой, различно ориентированной штриховкой грани трапецоэдра

$R\{41\bar{5}5\}$, $-R\{5\bar{1}45\}$ (см. рис. 37, фиг. 58). Трапецоэдры $H\{21\bar{3}3\}$ и $-H\{3\bar{1}23\}$ обычны в виде гладкой полоски, ограничивающей призму; реже они разрастаются вдоль ребер кристаллов.

Двойники ромбоэдрического облика отличаются от вышеописанных кристаллов отсутствием граней призмы (см. рис. 37, фиг. 60) и развитием многочисленных мелких вицинальных граней трапецоэдров $T\{51\bar{6}11\}$, $S\{8.1\bar{9}.14\}$, $L\{8.1\bar{9}.11\}$, $F\{81\bar{9}9\}$ и др., а также ромбоэдров $n\{10\bar{1}1\}$ (см. рис. 37, фиг. 61—62). Грани трапецоэдров H и $-H$ разрастаются, как правило, значительно, что в сочетании с неравномерным развитием индивидов двойников приводит к появлению кристаллов псевдоскаленоэдрического облика, не характерного для киновари (см. рис. 37, фиг. 63).

Для расположенных в западном окончании Верхне-Убинской антиклинали ртутных проявлений Дерби, Дальнего и Сахалинского характерны двойники кристаллов киновари ромбоэдрического облика. На рудопроявлении Дерби, приуроченном к крупнозернистым кварцевым песчаникам, киноварь присутствует в виде двойников по $(10\bar{1}2)$, усложненных параллельно пересекающимися полосками ромбоэдров b , r , n и гранями трапецоэдров H и R (см. рис. 37, фиг. 64, 65). Кристаллы сравнительно крупные (2—4 мм), качество граней хорошее.

Рудопроявление Дальнее, залегающее в мелкозернистых кварцевоглинистых песчаниках, характеризуется присутствием кристаллов, отличающихся от вышеописанных небольшими размерами (0,1—0,7 мм) и удовлетворительным качеством граней. Преобладают двойники прорастания, нередко усложненные срастанием по (0001) и несущие дополнительные грани $-e\{20\bar{2}3\}$, $l\{10.0.\bar{1}0.13\}$, $n\{10\bar{1}1\}$ и др., создающие горизонтальную штриховку (см. рис. 37, фиг. 69).

В пределах Сахалинского рудопроявления киноварь встречается почти исключительно в виде кристаллов. Типичны двойники равномерно развитых ромбоэдров $r\{10\bar{1}2\}$, несущих мелкие грани H , P , n . Размер их 2—4 мм. Грани ромбоэдра n часто покрыты грубой горизонтальной штриховкой (см. рис. 37, фиг. 66), остальные грани ровные и гладкие. Почти во всех изученных образцах обнаруживаются простые ромбоэдры киновари (см. рис. 37, фиг. 30, 33). По падению рудных тел преобладающие у поверхности формы на горизонте штолен 3 и 4 сменяются иными (см. рис. 37, фиг. 65, 67); на фиг. 68 показаны кристаллы, наиболее часто наблюдающиеся в кернах скважин на глубине 300—350 м.

Для рудопроявлений зоны Атакайского разлома (Береговое, Баканское) характерны очень мелкие (0,05—0,2 мм) кристаллы киновари плоскоромбоэдрического (см. рис. 37, фиг. 14, 23, 24) и остроромбоэдрического (см. рис. 37, фиг. 3) обликов, реже пинакоидальные.

Приведенные данные служат обоснованием для вывода о наличии определенной закономерности в изменении характера ртутной минерализации в разных частях провинции Северо-Западного Кавказа. Она выражается в том, что в минерализованных участках отдельных структурно-тектонических зон преобладают кристаллы киновари определенного облика. Из результатов кристаллографического изучения также следует, что почти каждое рудопроявление отличается по облику кристаллов киновари. Намечаются зависимости формы кристаллов киновари от типа рудных залежей: для гнездово-вкрапленного оруденения в метаморфических сланцах характерны в основном призматические кристаллы, для рудных тел в зонах дробления алюмосиликатных пород (аргиллиты, песчаники, брекчии) — плоскоромбоэдрические кристаллы и двойники ромбоэдрического облика; для согласных рудных тел в карбонатных породах — простые ромбоэдрические формы. На рудопроявлениях в литологически однородных толщах известны одна-две формы кристаллов ки-

новари, а в пестрых по составу толщах отмечаются их более широкие вариации.

Типоморфные особенности киновари и основные закономерности их распределения могут быть использованы при поисках и оценке глубины эрозионного среза рудоносных участков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТИПОМОРФНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФЛЮОРИТА

Для экспериментальной проверки выводов, полученных при изучении типоморфных особенностей природного флюорита, проведены опыты по гидротермальному синтезу этого минерала. Синтез осуществлялся в автоклаве путем транспортной реакции в насыщенном и полунасыщенном растворах LiF.

Состав системы широко варьировался введением добавок дополнительно к исходной шихте с целью выяснения условий вхождения во флюорит типоморфных элементов-примесей: редких земель, натрия и марганца. Опыты проводились: а) с избытком кальция; б) с избытком фтора. Избыток кальция и фтора достигался введением добавок различных реактивов (HF, LiF, MnF_2) и минералов (кальцит, доломит). В единичных опытах вводились родохрозит и полевои шпат. Редкие земли и иттрий вводились в виде карбонатов, фторидов, окислов, натрий — в виде NaOH, Na_2SiF_6 , альбита. Синтез проводился в температурных интервалах 250—300 и 400—500° С; давление изменялось от 50 до 650 бар. Проведено более 20 серий опытов продолжительностью от 2 до 7 суток. Получено более 100 синтетических флюоритов, аналогичных по свойствам природным. Установлено, что изменение давления существенно не влияет на свойства флюорита, но определяет состав других продуктов синтеза.

В системе с избытком кальция (добавки кальцита или доломита) совокупность продуктов синтеза сопоставима с некоторыми природными парагенезисами. При температуре 250—300° С и давлении 50 бар одновременно с флюоритом неизменно синтезировался кальцит (рис. 38). В температурном интервале 400—500° С и при давлении 150—400 бар получены сростания флюорита с порландитом и кальцитом в меняющихся количественных соотношениях (рис. 39). При введении добавок альбита или мусковита вместо порландита помимо флюорита кристаллизовались диопсид и волластонит (рис. 40). При давлении выше 650—700 бар флюорит получен только после введения добавок алюмосиликатов.

Поскольку рассмотрение условий равновесия в этих системах является предметом специальных исследований, этот вопрос здесь не рассматривается. Эксперименты авторов позволили установить следующее.

Содержание примесей редкоземельных элементов и иттрия в синтетическом флюорите (табл. 19) зависит от количества ионов Ca^{2+} и F^- в системе и от температуры синтеза (рис. 41). Избыток F^- ведет к резкому возрастанию содержания редких земель в твердой фазе. Повышение температуры приводит к увеличению содержания редких земель во флюорите только в случае его кристаллизации при избытке фтора. В среде с избытком кальция при повышении температуры количество редких земель во флюорите уменьшается. Это можно объяснить возрастанием активности Ca^{2+} в результате усиления диссоциации кальцита по мере увеличения температуры и давления с образованием метастабильного соединения — порландита $Ca(OH)_2$, обладающего большой реакционной способностью (Сыромятников, 1958).

Введение добавок натрия во всех случаях приводило к повышению содержания редких земель во флюорите. Увеличение температуры син-

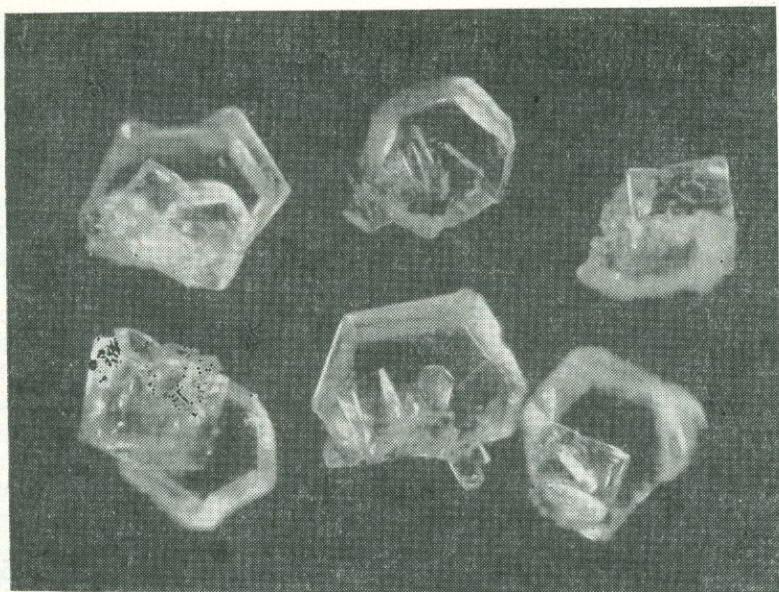


Рис. 38. Срастания кубических кристаллов флюорита с кальцитом в продуктах синтеза. Увел. 30

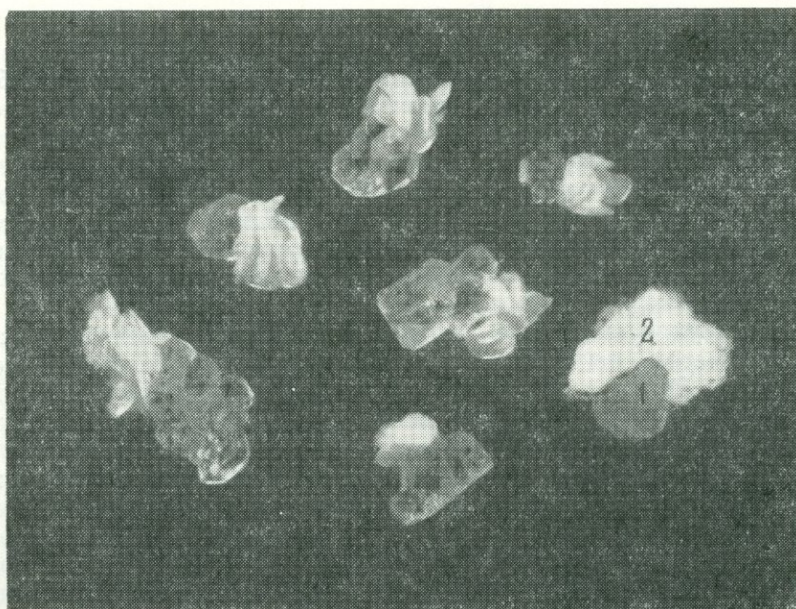


Рис. 39. Срастание флюорита (1) с портландитом (2) в продуктах синтеза. Увел. 20

теза и введение добавок натрия имели следствием возрастание отношения Y/La .

Общее содержание редких земель во флюорите не зависит от концентрации этих элементов в исходном растворе (0,1—2,8%). Однако ее повышение смещает начало кристаллизации флюорита в более высокотемпературную область.

Для выявления структурного характера примесей редких земель, иттрия и натрия во флюорите проведено прецизионное определение размеров его элементарной ячейки (точность $\pm 0,0001—0,0004 \text{ \AA}$). Установлено, что параметр a флюорита, синтезированного без добавок редких земель, не зависит от состава раствора и температуры синтеза. При син-

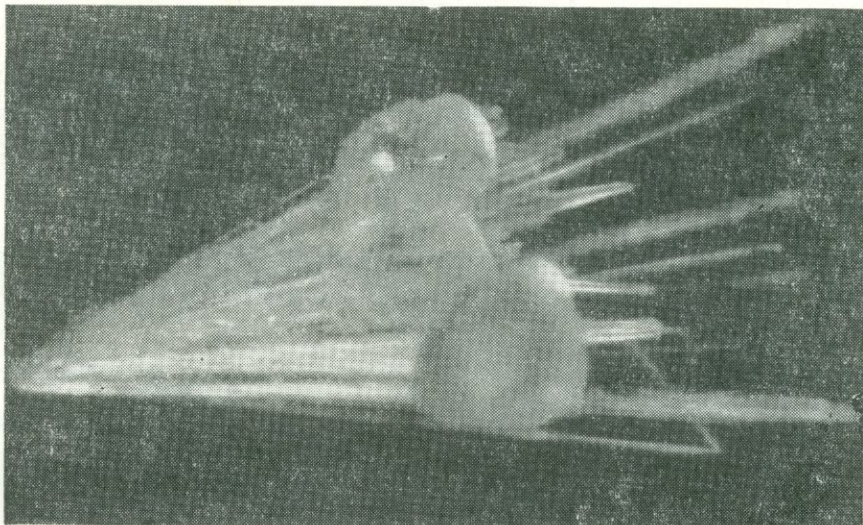


Рис. 40. Кристаллы флюорита на игольчатых кристаллах волластонита в продуктах синтеза. Увел. 90

тезе с добавками редких земель и иттрия параметр a флюорита зависит от состава системы: при избытке кальция он не отличается от параметров флюорита, выращенного в системах без добавок редких земель, что указывает на незначительное содержание примесей в синтезированных кристаллах. Флюорит, синтезированный при избытке фтора, наоборот, имеет наибольший параметр a (рис. 42). При этом параметр флюорита линейно зависит от содержания в нем редких земель (рис. 43). Это свидетельствует о вхождении в междоузлия структуры флюорита дополнительных ионов фтора для компенсации зарядов катионов. Изоморфное замещение происходит по схеме $Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + F^{-}$.

Флюорит, синтезированный в системах с натрием, характеризуется пониженным значением параметра элементарной ячейки. При избытке натрия по отношению к фтору (2:1), а также в щелочно-карбонатных средах значения a флюорита, содержащего 6% и более ΣTR и Y , ниже, чем a флюорита без примесей (R_i иттрия ниже R_i кальция). Это служит основанием для допущения гетеровалентного изоморфного замещения по схеме $2Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + Na^{+}$.

Облик кристаллов синтезированного флюорита обусловлен как температурой, так и составом среды. В диапазоне температур 250—300°С кристаллы, независимо от состава среды, имеют форму куба, и только введение добавок натрия в систему с избытком фтора приводит к появлению дополнительных граней октаэдра. В диапазоне 400—500°С избыток фтора в растворе обуславливает преимущественный рост граней октаэдра и соответственно кубический облик кристаллов (рис. 44). При

Состав редких земель в синтетических флюоритах (по данным количественного спектрального анализа)

Номер опыта	Содержание редких земель							Кристаллографические формы и другие особенности флюорита
	ΣTR	Y	Yb	Gd	Eu	Sm	La	
Среднетемпературный флюорит (250—300° C)								
1	0,517	—	0,057	—	0,046	—	—	(111); прозрачный, крупнозернистый
2	0,032	—	<0,002	—	0,03	—	—	(100); полупрозрачный, крупнозернистый
3	0,052	—	<0,002	—	0,05	—	—	(100); полупрозрачный, мелкозернистый
4*	—	—	Нет	—	0,3	—	—	(100); матовый, мелкозернистый
Высокотемпературный флюорит (400—500° C)								
<i>с добавками фторидов TR</i>								
5	5,95	>4	>0,174	0,19	0,058	0,33	1,2	(100) и (111); крупнозернистый
6	2,97	1,2	>0,174	0,063	0,12	0,22	1,2	(100); мелкозернистый
<i>с добавками карбонатов TR</i>								
7	5,74	3,84	>0,174	0,19	0,06	0,28	1,2	(111); крупнозернистый
8*	—	~1	>0,1	~0,1	~0,1	0,06	1,0	(100); прозрачный, мелкозернистый
<i>с добавками фторидов Mn, Li, TR</i>								
9	6,42	~4,64	>174	0,11	0,10	0,20	1,2	(100); прозрачный, среднезернистый
10*	>3	>1	>0,1	0,6	0,08	0,3	1,0	(100); водяно-прозрачный; средне- и мелкозернистый
11*	4,21	2,0	0,174	0,056	0,070	0,17	1,74	То же
12	3,16	1,52	>0,174	—	0,13	0,21	1,13	(100); среднезернистый
13	4,72	>4	0,057	0,078	0,05	0,18	0,36	(111); крупнозернистый
<i>с добавками NaOH и фторидов Mn, Li, TR</i>								
14*	—	≥1	0,1	—	0,08	0,1	~1,0	(111); прозрачный, крупно- и мелкозернистый
15	6,09	>4	>0,174	—	0,29	0,43	>1,2	(111); полупрозрачный до прозрачного, среднезернистый
16	6,08	~4,24	>0,174	—	0,25	0,224	>1,2	Матовый, мелкозернистый
17	5,62	3,5	0,174	—	0,415	0,36	>1,2	(111); полупрозрачный
18	5,56	3,5	0,174	—	0,36	0,33	>1,2	То же, но более мелкозернистый

Номер опыта	Содержание редких земель							Кристаллографические формы и другие особенности флюорита
	ΣTR	Y	Yb	Gd	Eu	Sm	La	
<i>с добавкой CaCO₃</i>								
19	0,40	—	0,174	—	—	0,23	—	(111); скелетный, зональный, крупнозернистый
<i>с добавкой CaCO₃ и NaOH</i>								
20	1,29	0,384	0,012	—	>0,83	<0,003	0,065	(111); прозрачный, крупнозернистый
21	1,36	0,72	0,0156	—	0,054	0,15	0,426	(111); полупрозрачный
22	1,35	0,64	0,013	—	0,021	0,155	0,522	(111); полупрозрачный, крупно- и среднезернистый
23	1,34	0,8	0,0156	—	0,05	0,16	0,31	Более прозрачный, среднезернистый
24*	—	~1	~0,0001	—	0,03	0,03	0,3	Полупрозрачный, мелкозернистый

* Полуколичественные определения.

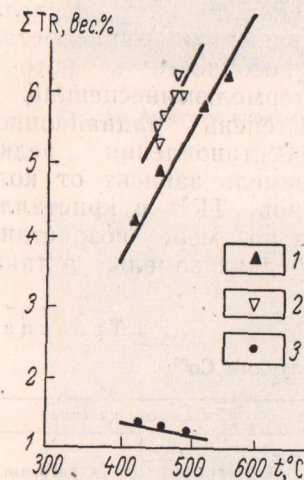


Рис. 41. Зависимость содержания примесей редких земель в синтезированном флюорите от состава среды и температуры (0,3% ΣTR в исходном растворе)
Системы: 1 — с избытком фтора; 2 — с избытком фтора и натрия; 3 — с избытком кальция и натрия

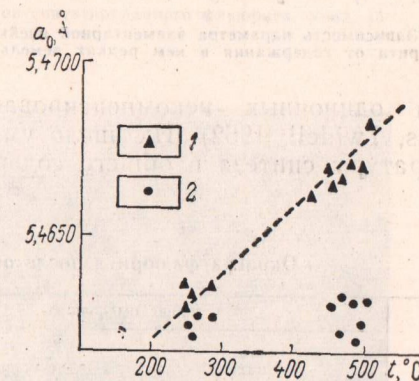


Рис. 42. Значения параметра элементарной ячейки флюорита, полученного в различных средах с добавками редких земель: 1 — с избытком фтора; 2 — с избытком кальция

избытке Ca(+TR) образуются октаэдрические кристаллы (рис. 45). Выявленная закономерность отражает рост активности Ca²⁺ (и TR³⁺) при повышении температуры раствора, а также увеличение различия плотностей упаковки ионов кальция в структуре флюорита.

Окраска флюорита, являющаяся следствием воздействия на кристаллы различных излучений (рентгеновского, γ-лучей Co⁶⁰, α и β-частиц радиоактивных примесей и естественной γ-активности — в природных условиях), также зависит от температуры синтеза и отношения Ca : F в растворе (табл. 20).

Зеленые и желтовато-зеленые оттенки окраски обязаны содержанию TR^{2+} (результат радиационного восстановления одиночных некомпенсированных ионов TR^{3+} , находящихся в поле кубической симметрии). Ионы Sm^{2+} , Dy^{2+} , Ho^{2+} , Er^{2+} дают широкие полосы поглощения в видимой области спектра. В зависимости от длины волны и соотношения интенсивностей оттенки зеленой окраски весьма разнообразны. Сиреневая и фиолетовая окраски, наиболее характерные для флюоритов, синтезированных при избытке кальция, резко усиливаются при понижении температуры синтеза, что объясняется дефицитом кальция в структуре флюорита по мере понижения активности Ca^{2+} в растворе. В карбонатных средах с редкими

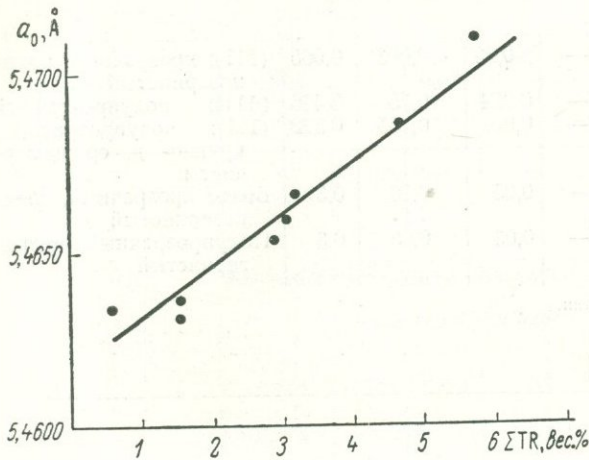


Рис. 43. Зависимость параметра элементарной ячейки флюорита от содержания в нем редких земель

землями этот дефицит полностью не компенсируется TR^{3+} -ионами из-за их склонности к образованию фторкарбонатных комплексов и выпадения TR -фаз. Розоватые оттенки наиболее характерны для флюорита с примесью натрия. После радиационного восстановления части TR^{3+} до TR^{2+} кристаллы флюорита приобретают способность к фото- и термлюминесценции. Степень радиационного восстановления редких земель зависит от количества одиночных некомпенсированных ионов TR^{3+} в кристаллах (Hayes, Twidell, 1962). Их число уменьшается по мере возрастания температуры синтеза и общего содержания редких земель, а также

Таблица 20

Окраска флюорита после облучения γ -лучами Co^{60}

t°, C	С избытком фтора		С избытком кальция	
	без натрия	с натрием	без натрия	с натрием
Без примесей TR				
250—300	Бесцветная до бледно-сиреневой	Голубая, голубовато-сиреневая	Сиреневая до темно-фиолетовой	Розовато-сиреневая
400—500	Преимущественно бесцветная		Бледно-сиреневая	
С примесями TR				
250—300	Зеленая различных оттенков	Розовато-сиреневая, грязно-зеленая	Та же, что и в беспримесных кристаллах, но менее интенсивная Бесцветная, бледно-сиреневая, розоватая	
400—500	Бледная зеленовато-желтоватая, бурая, аквамаринная	Кремевато-розовая, розовато-бурая		

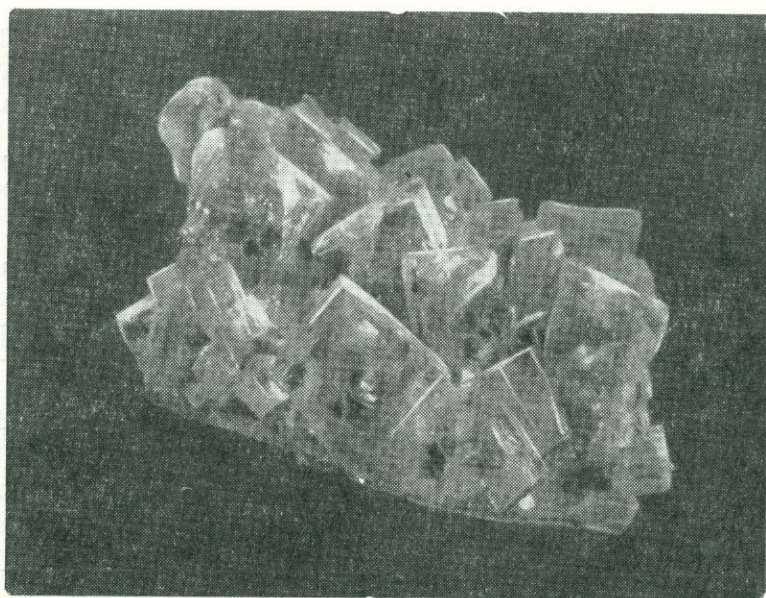


Рис. 44. Агрегаты кубических кристаллов синтезированного флюорита. Увел. 15

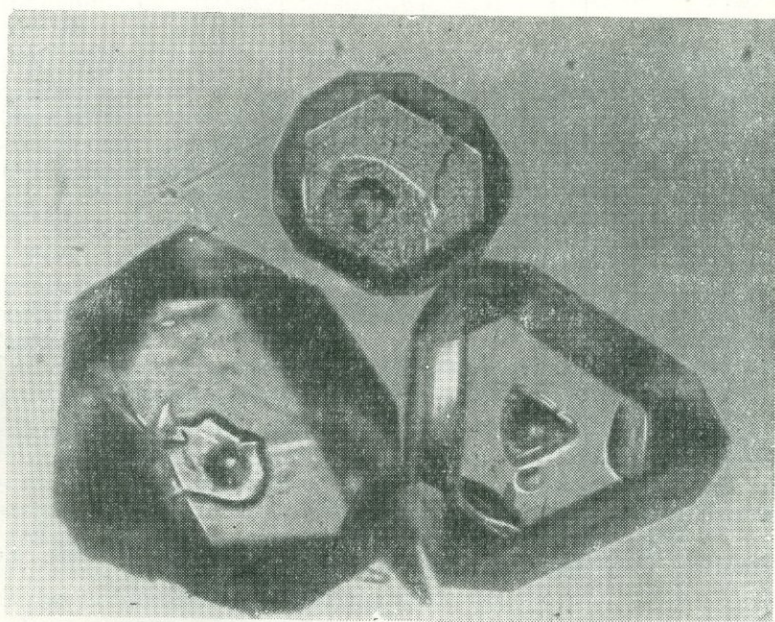


Рис. 45. Октаэдрические кристаллы синтезированного флюорита с двухфазными газово-жидкими включениями. Увел. 72

при введении в систему ионов натрия, делающих возможным компенсационный изоморфизм $2Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + Na^{+}$. Соответственно интенсивность люминесценции TR^{2+} в кристаллах, синтезированных во фторидных и щелочно-фторидных средах, ослабевает при повышении температуры, несмотря на возрастание общего содержания редких земель. Флюорит, синтезированный при избытке кальция, также люминесцирует очень слабо. Спектры свечения флюоритов зависят от отношения $\frac{TR_{(Y)}}{TR_{(Ce)}}$.

В высокотемпературных флюоритах преобладает свечение, вызванное Yb^{2+} (при $77^{\circ}K$), а в низкотемпературных — Eu^{2+} (табл. 21). Синтез флюорита при низких рН растворов и при избытке фтора благоприятен для вхождения в структуру флюорита Mn^{2+} , который вызывает зеленую термолюминесценцию после γ -облучения.

Таблица 21

Люминесцентные свойства флюорита

Номер опыта	$a, \text{ \AA}$	$\Sigma TR, \%$		Тип компенсационного изоморфизма	Цвет	Свечение при $77^{\circ}K$		
		вычисленная по a	по данным количественного спектрального анализа			Интенсивность, усл. ед.		
						Eu^{2+}	Sm^{2+}	Yb^{2+}
5	5,48	—	5,95	} $Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + F^{-}$	Желто-зеленое	4,4	6,8	9,2
6			2,97			10	—	10,3
7	5,471	4,05	5,74		Интенсивное светло-желтое	50	27	41
9	5,475	6,8	6,42		То же	39	17,5	60
10	—	—	>3		" "	22	Слабая	41
11	5,49	—	4,21		" "	19	13	48
12	5,4665	~2	3,16		Интенсивное зеленое	50	Слабая	51
13	5,47	~4	4,72		Розовое	10	37	14,2
15	5,466	1,75	6,09		Смеш.; преобладает $2Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + Na^{+}$	Слабое	Слабая	
17	5,475	6,8	5,62		Смеш.; преобладает $Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + F^{-}$	"	"	
20	5,4627	0	1,29		$2Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + Na^{+}$	"	Очень слабая	
22	5,4620	0	1,35		То же	"	" "	
23	5,4625	0	1,34	"	"	" "		
25	5,465	—	4,94	$Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + F^{-}$	Интенсивное оранжево-желтое	24	" 6 "	15
26	5,4662	1,9	3,0	То же	Коричнево-оранжевое	33	7	11
27	5,4628	0	4,79	$2Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + Na^{+}$	Розовое	7	Слабая	14
28	5,4633	0	5,4	То же	Слабое	Очень слабая		

Несмотря на различие условий образования синтетических и природных флюоритов, синтез при разных количественных соотношениях кальция и фтора в растворе может быть использован при исследовании типоморфизма флюорита. Флюорит, полученный из натрийсодержащей фторидной среды при высоких температурах, аналогичен аксессуарному

флюориту гранитоидов. В среде с избытком кальция получен флюорит, сопоставимый с флюоритом минеральных тел в карбонатных породах.

Аналогия в изменении свойств искусственных и природных флюоритов в зависимости от условий их образования позволяет использовать полученные данные для генетических выводов.

ФОРМА И ОКРАСКА КРИСТАЛЛОВ ФЛЮОРИТА ИЗ ФЛЮОРИТОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАБАЙКАЛЬЯ

Изучением формы и окраски кристаллов флюорита эндогенных месторождений занимались многие исследователи. Наиболее ранними являются работы Ф. Бекке (Becke, 1890) и Г. Кальба (Kalb, 1923). По Ф. Бекке, флюорит в виде октаэдрических кристаллов ассоциируется с силикатами, а в виде кубов — с карбонатами и кварцем; первая ассоциация рассматривается как более высокотемпературная. Г. Кальб пришел к выводу, что в изверженных породах, пегматитах и высокотемпературных гидротермальных жилах кристаллы флюорита октаэдрические и светлоокрашенные, а в низкотемпературных гидротермальных месторождениях — кубические и более густо окрашенные.

Флюорит из забайкальских редкометальных и флюоритовых месторождений изучался различными авторами. По А. А. Якжину (1954), во флюоритовых месторождениях Забайкалья в ранние стадии минерализации выделялся сначала темно-фиолетовый, затем зеленый флюорит, а в более поздние стадии — слабоокрашенный или бесцветный флюорит. В. Ф. Барабанов (1961) установил, что форма кристаллов флюорита в рудных жилах вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья в процессе минералообразования изменялась от октаэдра через ромбододекаэдр к кубу. К аналогичному выводу пришли Р. З. Архипчук и А. А. Локерман (1966), которые заметили некоторые отклонения от рассматриваемой закономерности на Бурин-Ульском месторождении, где самый ранний флюорит представлен кубическими кристаллами.

Наши данные по флюоритовым месторождениям Забайкалья показывают, что кристаллы флюорита, образовавшиеся в ранние стадии гидротермального процесса, представлены преимущественно октаэдрами; для них характерна сравнительно яркая фиолетовая или зеленая окраска (Солонечное, Усуглинское, Первомайское, Манжинское и другие месторождения). Вместе с тем в Бурин-Ульском месторождении флюорит самой ранней генерации представлен кубами и обладает желтой или бесцветной окраской; несколько позднее образовались ярко-зеленые и фиолетовые зональные октаэдрические кристаллы (рис. 46), а в самую позднюю стадию рудообразования — светло-фиолетовые кубические кристаллы.

В некоторых месторождениях (Иволгинское и др.) облик и окраска кристаллов флюорита в полосчатых шестоватых агрегатах одной стадии минералообразования изменялись ритмично с неоднократным переходом от октаэдра через ромбододекаэдр к кубу. В отдельных флюоритовых месторождениях (Бурун-Алцагское и др.) разновременные выделения флюорита не имеют морфологических различий; для них характерны кубические кристаллы, нередко одинаково окрашенные.

Кристаллы флюорита различного облика и окраски отличаются по содержанию примесей. Так, яркоокрашенный флюорит многих месторождений (Усуглинское, Оцолуйское, Бурин-Ульское и др.), представленный октаэдрическими кристаллами, характеризуется большим разнообразием и довольно высокой концентрацией примесей, прежде всего редких земель, бериллия, натрия. Флюорит в виде светлоокрашенных кубических кристаллов обычно беден этими примесями, но, как правило, содержит стронций и барий.

Октаэдрические кристаллы флюорита отличаются от кубических и ромбододекаэдрических обилием первичных газово-жидких и жидких включений, а также правильной формой и большими размерами

Главной причиной эволюции формы и окраски кристаллов флюорита является, по-видимому, изменение термодинамических условий и состава гидротермальных растворов. Термометрическое изучение (метод гомогенизаций) флюорита месторождений Забайкалья показал, что октаэдрические кристаллы флюорита чаще всего образуются при темпера-

туре 150—200° С и выше, тогда как ромбододекаэдрические и кубические кристаллы — в основном при температуре ниже 150° С. При понижении температуры форма кристаллов флюорита обычно изменяется от октаэдра через ромбододекаэдр к кубу; при повышении температуры облик кристаллов изменяется от куба к октаэдру. Например, в Бурин-Ульском месторождении самые ранние желтые кубические кристаллы флюорита, по данным термометрии, росли при температуре 160—110° С, а октаэдры яркоокрашенного флюорита образовались позже кубических кристаллов, но при более высоких температурах (200—150° С).

Известно, что физико-химические свойства растворов в разной степени влияют на скорости роста различных граней кристаллов. Вероятно,



Рис. 46. Зональный флюорит. Бурин-Ульское месторождение. Нат. вел.
1 — адуляр; 2 — кварц

при относительно высокой температуре быстрее растут грани куба, в результате чего грани других простых форм быстро «исчезают» и в итоге возникают октаэдрические кристаллы флюорита. При низких температурах наибольшей скоростью роста обладают грани октаэдра, что и определяет кубический облик образующихся кристаллов. Это в известной степени подтверждается экспериментальными исследованиями (Шушканов, 1968).

Температура, давление, рН и состав гидротермальных растворов влияют и на окраску флюорита, ибо они в значительной степени определяют характер и количество различного рода центров окраски и прежде всего точечных дефектов в кристаллической решетке; нередко они обусловлены присутствием примесей элементов редких земель и др. С различным содержанием этих примесей связаны и другие типоморфные свойства флюорита (Василькова, 1965). Во многих месторождениях (Абагайтуйское, Гарсонуйское и др.) встречен флюорит с вторичной («эпигенетической») окраской. Таковы, например, оторочки темного флюорита (рис. 47) у прожилков кварца и других минералов, пересе-

кающих светлоокрашенные кристаллы флюорита. В таких оторочках часто отмечаются скопления вторичных газовой-жидких и жидких включений.

Приведенные данные показывают, что в различных флюоритовых месторождениях Забайкалья изменение формы и окраски кристаллов

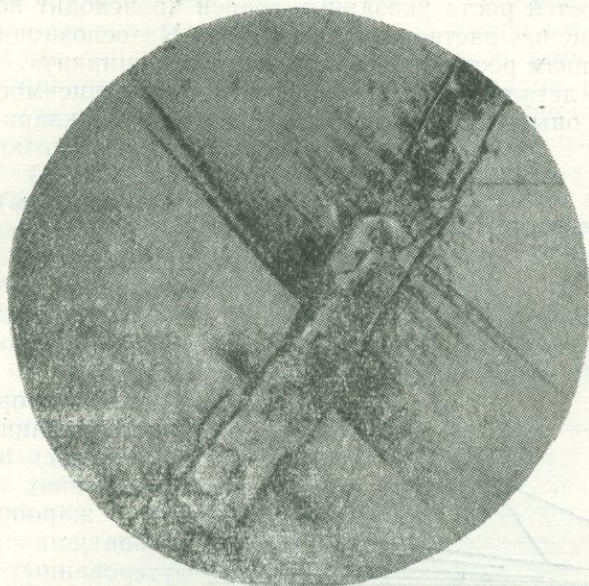


Рис. 47. Темноокрашенные участки в массе светлоокрашенного флюорита около прожилка кварца. Увел. 20

флюорита в ходе процесса минералообразования неодинаково, что объясняется различиями физико-химических условий минералообразования и состава гидротермальных растворов.

ОКИСЛЫ, ВОЛЬФРАМАТЫ, КАРБОНАТЫ СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА КАК ИНДИКАТОРЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Благодаря разработке различных методов выращивания кристаллов синтетического кварца в нашей стране были проведены экспериментальные работы, позволившие проверить и в ряде случаев определить зависимость формы кристаллов кварца, а также их внутреннего строения и состава элементов-примесей от условий кристаллизации.

Кристаллы кварца весьма разнообразны по облику — от изометричных и скипетровидных до длиннопризматических иobeliskovidных (Григорьев, 1961). Внешний облик кристаллов, как известно, определяется соотношением скоростей роста основных граней (если не считать влияния подложки и действия других факторов). Скорости роста отрицательного r и положительного R ромбоэдров и гексагональной призмы m при образовании изометричных, скипетровидных и коротко-призматических кристаллов весьма близки. Длиннопризматические иobeliskovidные кристаллы возникают в результате преобладающего роста основных и острейших ромбоэдров, тогда как грани m практически не растут.

Очевидно, выяснение условий образования кристаллов различного облика сводится к установлению причин, приводящих к изменению соот-

ношений скоростей роста различных граней. Экспериментально показано (Леммлейн, Цинобер, 1962), что при выращивании искусственных кристаллов кварца в сильнощелочных карбонатно-натриевых растворах при относительно высоких пересыщениях зависимость скоростей роста граней r и R от пересыщения имеет линейный характер. Сближение нормальных скоростей роста указанных граней происходит по мере уменьшения пересыщения раствора кремнеземом. На основании этого был объяснен механизм роста кристаллов кварца в «ширину».

Для более детального выяснения указанных зависимостей нами были проведены опыты по выращиванию кристаллов кварца при отно-

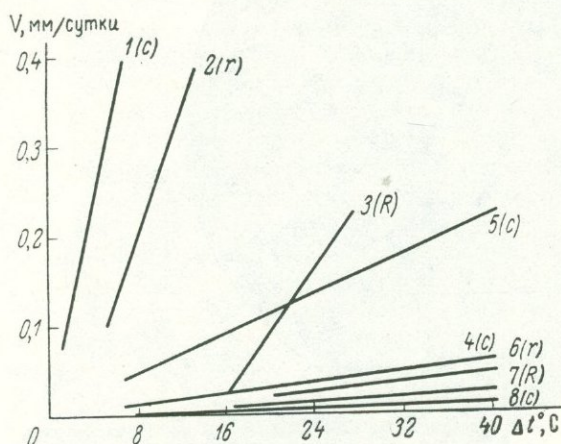


Рис. 48. Влияние состава раствора, степени его пересыщения кремнеземом и температуры кристаллизации на изменение скоростей роста граней кристаллов кварца 1—3 — содовый раствор при 330°С; 4 — содовый раствор при 280°С; 5—7 — нейтральный фторидный раствор при 280°С; 8 — слабощелочной бикарбонатно-натриевый раствор при 280°С; c — пинакOID; r — отрицательный ромбоэдр; R — положительный ромбоэдр

сительно низких температурах (280°С) и давлениях (200—300 атм) в растворах различного состава: в сильнощелочном карбонатно-натриевом (7% Na_2CO_3), слабощелочном гидрокарбонатно-натриевом (7% NaHCO_3) и почти нейтральном фторидном. Перекристаллизация кварца осуществлялась в одних и тех же условиях при использовании жаропрочных автоклавов емкостью 150 см³, футерованных фторопластом. В результате исследований было установлено, что состав раствора, величина пересыщения кремнеземом и температура существенно влияют как на абсолютные скорости роста отдельных граней, так и на характер их изменения (рис. 48).

Степень пересыщения раствора кремнеземом Δc оценивается по величине температурного перепада ΔT , так как $\Delta c = f(\Delta T)$. Крутизна линий, характеризующих изменение нормальных скоростей роста различных граней кристаллов кварца, тем больше, чем выше в данных условиях растворимость кварца. С уменьшением температуры линии выполаживаются и сближаются, т. е. отношение между скоростями роста различных граней приближается к единице. Следовательно, наличие изометричных и скипетровидных форм кристаллов в наиболее низкотемпературных гидротермальных образованиях является не случайным, а отражает влияние условий минералообразования: низкой температуры кристаллизации и весьма малой степени пересыщения раствора кремнеземом. Увеличение указанных параметров должно неизбежно приводить к образованию все более длиннопризматических и обелисковидных кристаллов.

Однако возможны и такие случаи, когда при относительно высоких (400—500°С) температурах формируются короткопризматические кристаллы кварца. Это происходит тогда, когда кристаллизация кварца в хрусталеносных погребках, гнездах и т. п. протекает при весьма низких пересыщениях раствора кремнеземом или, иными словами, система в отношении тепло- и массообмена является практически закрытой. Это подтверждается относительно широким развитием короткопризматических кристаллов кварца в хрусталеносных пегматитах и некоторых гидротермальных жилах, формировавшихся в относительно спокойной тектонической обстановке. На облученных гамма-лучами пластинках, вырезан-

ных из этих кристаллов, скорости роста основных ромбоэдров и гексагональной призмы были очень близкими. Зональность в таких кристаллах выражена слабо, что свидетельствует о стабильности условий их роста.

Длиннопризматические и обелисковидные кристаллы характеризуются отчетливо проявленной зональностью, в них нередки обломанные и регенерированные участки, присыпки других минералов и мелких кристалликов кварца, что указывает на существенное изменение условий минералообразования. Именно такие кристаллы кварца, растущие в горизонтальном или наклонном положении, имеют обычно искаженный облик вершин вследствие неравномерного развития граней ромбоэдров.

Асимметрия формы вершин кристаллов в отмеченных условиях проявляется не всегда; она не характерна для изометричных и короткопризматических кристаллов кварца. Для объяснения этого нами были выращены кристаллы кварца в одних и тех же условиях, но при переменных значениях температурного перепада ΔT (Балицкий и др., 1969). Оказалось, что степень искаженности форм вершин кристаллов находится в прямой зависимости от величины пересыщения раствора кремнеземом и уменьшается по мере падения пересыщения или при снижении скорости роста кристалла.

Экспериментальные данные показывают, что при скоростях роста граней основных ромбоэдров выше десятитысячных долей миллиметра в сутки форма вершин кристаллов кварца, растущих в наклонном (относительно вертикали) положении, претерпевает искажения. Но уже при скоростях роста порядка десятитысячных долей миллиметра в сутки искаженность вершин кристаллов не проявляется, в каком бы положении они ни росли. Очевидно, скорости роста природных кристаллов кварца в ряде случаев были достаточно высокими и достигали значений, при которых начинала проявляться зависимость искаженности вершин кристаллов от ориентировки их во время роста.

Известно, что грани основных ромбоэдров кристаллов кварца покрыты вициналями, которые могут быть представлены двумя типами трехгранных пирамидок и буграми роста. Существует представление о связи различных типов таких вициналей с температурой роста кристаллов. Проведенное нами совместно с В. В. Букановым и Т. А. Карякиной изучение вициналей на гранях r и R природных кристаллов кварца из различных месторождений не выявило их зависимости от типа месторождения, состава вмещающей породы и температурных условий кристаллизации.

Мы попытались выяснить причины возникновения различных типов вициналей с помощью экспериментов. Известно, что при выращивании кристаллов в сильнощелочных растворах карбонатов и гидроокисей натрия и калия или в бикарбонатно-натриевых растворах на их гранях всегда образуются вицинали в виде бугров роста (Леммлейн, Цинобер, 1962). Такие же бугры роста покрывали грани r и R кристаллов кварца, выращенных нами при температурах от 250 до 320°С и давлениях от 200 до 700 атм в водных растворах сульфидов и фторидов щелочных металлов, а также в хлоридно-бикарбонатно-натриевых (и калиевых) растворах, близких по составу к газово-жидким включениям в природном кварце при малых ($\Delta T=2-3^\circ$) и относительно высоких ($\Delta T=20^\circ$) пересыщениях (рис. 49).

Иные вицинальные скульптуры образовались на гранях r и R только при выращивании кристаллов кварца во фторидных растворах (рН 5—8), хотя рост кристаллов происходил при тех же температурах и давлениях, что и в предыдущих опытах. В этом случае на гранях R появились типичные трехгранные пирамиды второго типа (по Г. Кальбу), а на гранях r — бугры роста и переходные от них формы к пирамидам первого типа (рис. 50). Изменения концентрации исходных растворов и темпе-

ратуры кристаллизации (от 100 до 340° С), а также добавки различных элементов-примесей (Na, Li, K, Sn, Pb, В, Р, Ge, Ga и др.) не привели к изменению формы указанных вициналей.

Образование на разноименных гранях одних и тех же кристаллов кварца, выращенных во фторидных средах, вициналей различных типов, казалось бы, могло быть связано со скоростями роста граней r и R ($V_r > V_R$). Однако сравнение нормальных скоростей роста этих граней

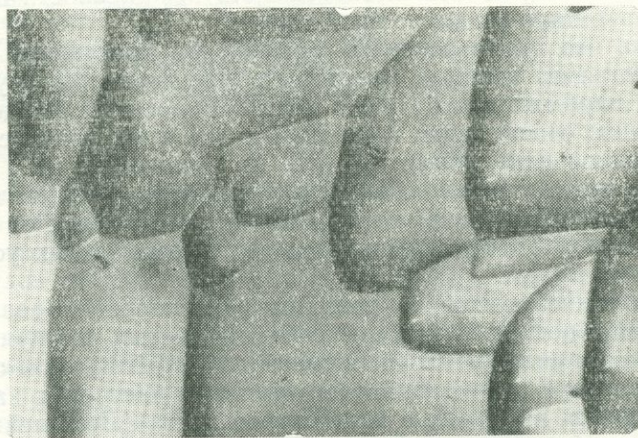
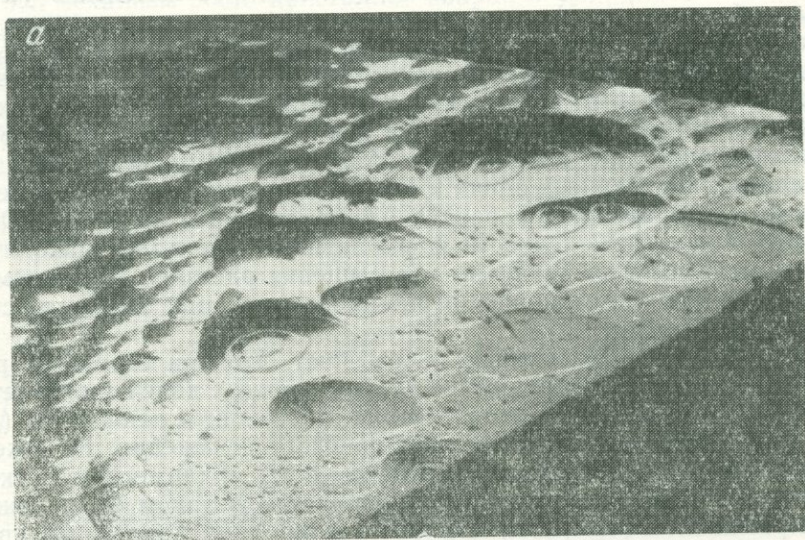


Рис. 49. Бугры роста на гранях отрицательного ромбоэдра кристаллов кварца: природного (а, увел. 4) и выращенного в слабощелочном бикарбонатно-натриевом растворе (б, увел. 15)

у кристаллов, выращенных во фторидных и щелочных растворах, указало на отсутствие такой зависимости (табл. 22). Вероятно, возникновение вициналей тех или иных типов во многом зависит от кислотности — щелочности растворов, причем вицинали в виде бугров роста указывают на более щелочной характер растворов.

Изменение условий минералообразования отражается не только на внешнем облике кристаллов, но и на их внутреннем строении, выявляемом по секториальной и зональной дымчатой, цитриновой или аметистовой окраскам. По современным представлениям, дымчатая и цитриновая окраски кристаллов кварца являются результатом возникновения

под действием ионизирующего облучения дырочных парамагнитных центров, локализованных на тетраэдрах, в которых Si^{4+} замещен Al^{3+} . При этом в случае возникновения центров дымчатой окраски недостающий заряд компенсируется ионами щелочных металлов (Na, Li), а при формировании «цитринового центра» — щелочным ионом и расположенным рядом с ним ионом водорода («Рост кристаллов», 1967; O'Brien, 1955 и др.). Роль иона-компенсатора при замещении $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ может выполнять и один ион водорода (Kats, 1962). В этом случае кристаллы кварца под воздействием ионизирующей радиации не темнеют.

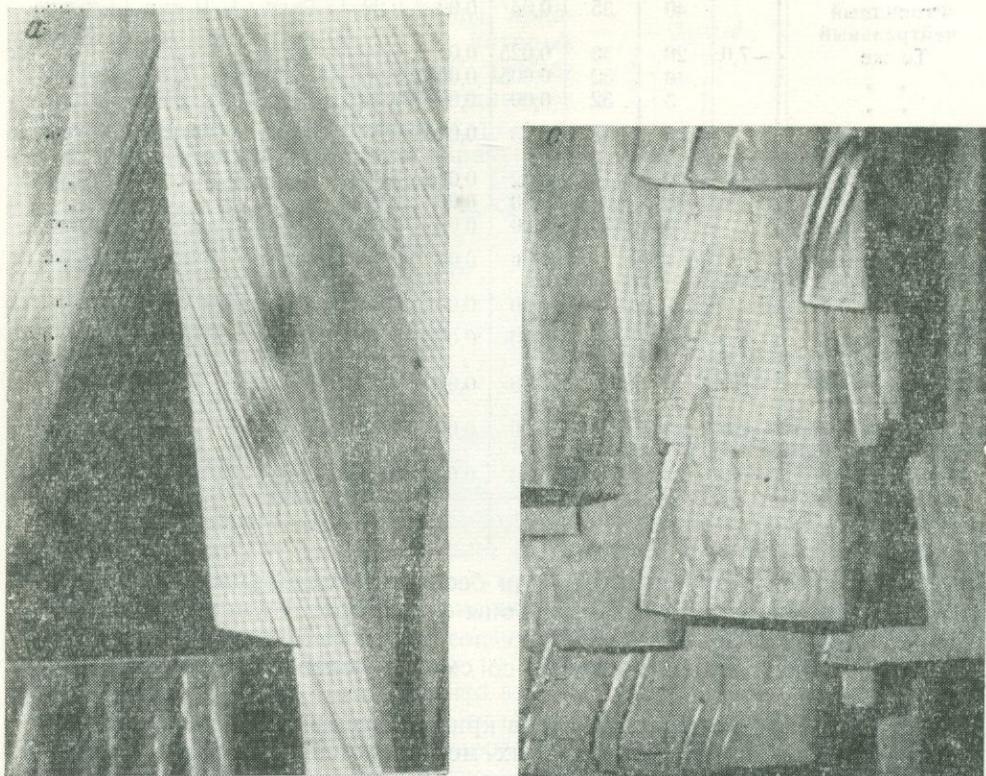


Рис. 50. Треугольные пирамидки роста на гранях положительного ромбоэдра кристаллов кварца: природного (а) и выращенного в слабокислом фторидном растворе (б). Увел. 30

Аметистовая окраска связана с образованием дефектов в кристалле кварца при замещении кремния трехвалентным железом (Цинобер, Ченцова, 1962). Неокрашенные кристаллы кварца под воздействием ионизирующей радиации обычно приобретают ту или иную окраску, а в первичноокрашенных кристаллах интенсивность окраски обычно усиливается («О влиянии...», 1966).

Распределение радиационной окраски в кристаллах кварца из различных типов хрусталеносных месторождений носит в общих чертах вполне закономерный характер. Так, в хрусталеносных пегматитах (Казахстан, Урал) наиболее густо окрашены в дымчатый цвет самые ранние зоны роста кристаллов кварца. В направлении к вершинам кристаллов интенсивность окраски ослабевает и более поздние зоны часто имеют цитриновый цвет или бесцветны. В кристаллах кварца из гидротермальных хрусталеносных жил (Урал, Сибирь, Казахстан, Памир) более ранние зоны роста обычно бесцветны или имеют цитриновую окраску. Ближе к вершинам кристаллов появляются зоны дымчатой окраски, кото-

Данные опытов по выращиванию кристаллов кварца в растворах различного состава
(T крист = 280°C , $f = 0,80$)

Раствор	pH	ΔT , $^\circ\text{C}$	Содержание кремнезема в растворе, г/л	Нормальные скорости роста различных граней, мм в сутки			Тип вициналей на гранях		
				r	R	c	r	R	c
Фторидный нейтральный То же	~7,0	40	35	0,04	0,02	0,22	Бугры	II тип	Ступенчатый
		20	33	0,025	0,01	0,11	"	"	"
		10	32	0,005	0,003	0,06	"	"	"
		5	32	0,00	0,00	0,04	"	"	"
7-процентный Na_2CO_3	~12	40	15	0,03	0,015	0,06	Бугры	Бугры	Бугры
		20	14	0,02	0,005	0,02	"	"	"
		10	13,6	0,00	0,00	0,01	"	"	"
		5	13,3	0,00	0,00	0,00	Вицинали отсутствуют		
7-процентный NaHCO_3	~8,5	40—20	4	0,00	0,00	0,06	Бугры	Бугры	Бугры
		10—5	4	0,00	0,00	0,00	Вицинали отсутствуют		
4-процентный NaF	~8,0	40	1,2	0,00	0,00	0,03	Бугры I тип	Бугры	Прокольный рост
4-процентный KF	~8,0	40	1,3	0,00	0,00	0,02	"	"	"
8,3-процентный $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	~9,0	30	1,5	0,00	0,00	0,02	Бугры	"	Бугры
25-процентный $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	~9,0	30	1,6	0,00	0,00	0,02	"	"	"

рые чередуются с цитриновыми или бесцветными зонами. Головки кристаллов, как правило, дымчатые. Зоны фиолетового (аметистового) цвета являются, как правило, наиболее поздними. Положение различно окрашенных зон связано, очевидно, со сменой условий роста кристаллов кварца.

Чередование окрашенных зон в кристаллах кварца из пегматитовых и гидротермальных хрусталоносных месторождений, формировавшихся при постепенном падении температуры, показывает, что температурный фактор в образовании различно окрашенных зон роста кристаллов не является определяющим. Более существенное значение имеют состав и кислотность — щелочность растворов. Этими двумя факторами может контролироваться содержание в растворах алюминия и компенсирующих ионов (Na^+ , Li^+ , OH^- , H^+). Имеются непосредственные экспериментальные доказательства образования дымчатой окраски в кристаллах кварца при выращивании их в щелочных алюминийсодержащих растворах.

Для выяснения влияния состава и кислотности — щелочности растворов на возникновение и изменение интенсивности дымчатой окраски кварца нами были проведены специальные эксперименты. В качестве исходных брались водные растворы Na_2CO_3 с pH, равным 14, 11, 10 и 9, слабощелочные (pH ~ 8) растворы фтористого натрия и фторидные слабокислые (pH 4,5—5) и нейтральные растворы. Опыты проводились при температуре 300°C , давлении 300 атм и температурном перепаде 25°C . Во все исходные растворы добавлялся порошок металлического алюминия (20 мг/л).

Во всех опытах с содовыми растворами кристаллы кварца после облучения (доза 10^{6-7} рентген, источник Co^{60}) приобрели дымчатую окраску. Интенсивность окраски (измерена на микрофотометре МФ-2) па-

дала по мере уменьшения щелочности растворов (рис. 51). В кристаллах, выращенных в слабощелочных и слабокислых фторидных растворах, дымчатая окраска не возникала. Очень высокие концентрации алюминия (5—6 г/л) и натрия (2—3 г/л) во фторидных растворах и повышение температуры кристаллизации до 400°С и давления до 700 атм также не приводили к появлению дымчатой окраски кварца.

Приведенные данные подтверждают первостепенное значение состава и кислотности — щелочности растворов для образования центров дымчатой окраски в кварце.

В природных кристаллах кварца с радиационной цитриновой окраской довольно часто отмечаются так называемые германиевые центры, представляющие собой электроны, локализованные в тетраэдрах, в которых кремний замещен германием («Рост кристаллов», 1967). При выращивании кристаллов кварца в щелочных растворах в присутствии германия образуются германиево-щелочные дефекты. Исследование кристаллов кварца, выращенных нами во фторидных нейтральных и слабокислых растворах в присутствии германия, показало, что в этих кристаллах имеются только германиево-водородные центры, а при введении в систему щелочных элементов (Na, Li) — германиево-водородно-щелочные центры («Некоторые особенности...», 1969). Поскольку в природных кристаллах кварца с цитриновой окраской присутствуют

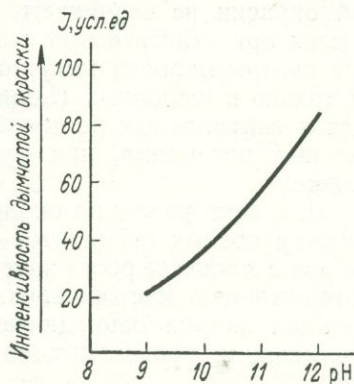


Рис. 51. Зависимость интенсивности дымчатой окраски от pH исходных растворов

только германиево-щелочные центры, можно предполагать, что образование их протекало в относительно щелочных, а не в кислых растворах.

Важную информацию о характере минералообразующих растворов можно получить при изучении аметистовых зон кристаллов кварца. Экспериментально уже доказана возможность роста кристаллов аметиста в щелочных железосодержащих растворах (Цинобер, Ченцова, 1962). Наши эксперименты показали, что аметист может образоваться при тех же температурах и давлениях в слабокислых и нейтральных растворах. Кремний в кварце в таких растворах может замещаться галлием. Учитывая резко повышенные содержания галлия в природных аметистах, можно предположить, что аметисты кристаллизовались из более кислых растворов, чем дымчатый и цитриновидный кварц.

Рост природных кристаллов аметиста в завершающие стадии гидротермального процесса и часто наблюдаемый парагенезис аметиста с окислами железа (гематитом, гётитом) указывают на существенную роль окислительно-восстановительного потенциала, обеспечивающего нахождение железа в растворе в трехвалентном состоянии. Это было подтверждено экспериментально при выращивании кристаллов кварца в присутствии металлического, закисного и окисного железа. Оказалось, что при равных условиях содержание железа в решетке кварца и интенсивность его фиолетовой окраски прямо зависят от того, в каком виде вводилось в систему железо. Особенно интенсивная окраска вызывается трехвалентным железом. Введение в систему сероводорода, создающего восстановительную обстановку, полностью исключало образование аметиста.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Эволюция облика природных кристаллов кварца связана с закономерным изменением соотношения скоростей роста их различных гра-

ней вследствие падения температуры кристаллизации, уменьшения растворимости кварца и степени пересыщения растворов кремнеземом. -

2. Тип вицинальных скульптур на гранях основных ромбоэдров не зависит от температуры кристаллизации, содержания в растворе кремнезема и степени пересыщения им раствора, но связан с составом и кислотностью — щелочностью растворов.

3. Изменение окраски кристаллов кварца отражает прежде всего изменение состава раствора, их кислотности — щелочности и окислительно-восстановительного потенциала. Понижение щелочности приводит к уменьшению интенсивности дымчатой окраски. В слабокислых, нейтральных и слабощелочных фторидных растворах центры дымчатой окраски не возникают. Германийсодержащие цитрины кристаллизуются при относительно повышенной щелочности растворов. Аметистовые центры окраски могут образовываться при кристаллизации кварца не только в щелочных (Цинобер, Ченцова, 1962), но также в слабокислых и нейтральных растворах; для образования их необходим окислительный потенциал, при котором железо находится в трехвалентной форме.

4. Смена различно окрашенных зон роста в кристаллах кварца из хрусталеносных пегматитов указывает на уменьшение щелочности растворов в процессе роста кристаллов. В большинстве хрусталеносных гидротермальных месторождений кислотность — щелочность при кристаллизации кварца периодически меняется; в завершающий период кристаллизации происходит, как правило, повышение щелочности растворов.

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ЖИЛЬНОГО КВАРЦА

Кварц является минералом, химический состав и физические свойства которого изменяются в зависимости от условий образования и, следовательно, имеют типоморфное значение. Нами изучались особенности гидротермального кварца оловорудных месторождений, образующего сливные агрегаты. Для сравнения получены данные, характеризующие высоко- и низкотемпературные кварцы из месторождений других типов.

В результате геологических исследований было установлено, что формирование некоторых оловорудных месторождений началось, по-видимому, вскоре после кристаллизации гранитов (Доломанова, 1966). Вероятно, в таких месторождениях должен встречаться кварц, претерпевший инверсию. При травлении плавиковой кислотой жильного кварца выяснилось, что его индивиды ранних стадий минерализации из месторождений всех формаций, кроме сульфидной, sdвойникованы по дофинейскому закону, а выделения поздних стадий — по бразильскому. В отдельных случаях в крупнозернистом кварце по расположению дофинейских двойников можно было предположить, что часть зерен кварца претерпела инверсию.

Изучение мелкозернистых выделений кварца, особенно катаклазированных, не давало ясных результатов. В связи с этим были предприняты поиски метода, который позволил бы более надежно определить β -кварц в гидротермальных жилах и тем самым доказать, что температура начала гидротермального процесса была выше 573°C . Таким методом оказался метод ИК-спектроскопии, примененный для изучения жильного кварца М. С. Гасоян, Г. К. Тютневой и Е. С. Рудницкой. Всего было изучено около 100 образцов кварца из 24 месторождений. При проведении работ за эталоны испытанного инверсию β -кварца были приняты «сотовый» кварц из пегматитов Волыни и кварц из гранитов. В качестве эталонов α -кварца использовался гребенчатый нерудоносный кварц из жил, образованием которого заканчивался гидротермальный процесс

на оловорудных месторождениях, а также кварц из жезд в осадочных породах Подмосквья.

Было установлено, что ИК-спектры эталонных образцов кварца в области $3800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ резко различны. Наибольшую интенсивность и ширину полосы поглощения в этой области характерны для α -кварца, наименьшие — для претерпевшего инверсию β -кварца, особенно магматического (Доломанова, Успенская, 1970). Наличие полосы поглощения в этой области связано с дефектами кристаллической решетки кварца, которые обуславливают содержание воды или групп OH (Kats, 1962; Крейскоп, Цинобер, 1962; Saksepa, 1965).

Сопоставление ИК-спектров участков одного и того же кварца с газовой-жидкими включениями и без них показало, что они не влияют на глубину полосы поглощения. Для выяснения причин изменения глубины полосы поглощения в области $3800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ различная площадь щели спектрометра перекрывалась пластинками β -кварца и α -кварца одинаковой толщины. Было установлено, что глубина полосы поглощения линейно зависит от соотношения площадей α -кварца и β -кварца, закрывающих щель. Следовательно, по величине относительной глубины полосы поглощения, соответствующей частоте 3400 см^{-1} , можно судить о количественном соотношении α -кварца и β -кварца в его сливных агрегатах. Указанная величина определяется формулой $\frac{I_0 - I}{I_0}$, где I_0 — интенсивность падающего света, а I — интенсивность света, прошедшего через кварцевую пластинку, и зависит от количества воды, находящейся в каналах кварца.

Увеличение интенсивности полосы поглощения в области $3800\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ от высокотемпературных к низкотемпературным гидротермальным жильным кварцам свидетельствует о возрастании содержания воды в структурных каналах кварца при понижении температуры его образования (рис. 52). Оказалось, что β -кварц характерен для жил месторождений Этыкинского, Ононского, Молодежного, Шерловая гора, Сохондо. Из этого следует, что их формирование началось при температуре выше 573°C .

Неоднородность агрегатов жильного кварца отчетливо проявляется и при действии на него излучения Co^{60} . После облучения большая часть кварца первой стадии минерализации месторождений касситерит-полевошпат-кварцевой и касситерит-кварцевой формаций окрашивается в дымчатый цвет, интенсивность которого в разных месторождениях не одинакова. Эта окраска, по данным Л. Г. Ченцовой, а также Л. И. Цинобера («Природа дефектов в α -кварце», 1965), обусловлена замещением кремния алюминием с компенсацией недостающего заряда литием, натрием или водородом. Между окрашенными участками, состоящими из зерен разнообразной формы и величины, находятся выделения неокрашенного кварца (рис. 53, а, б).

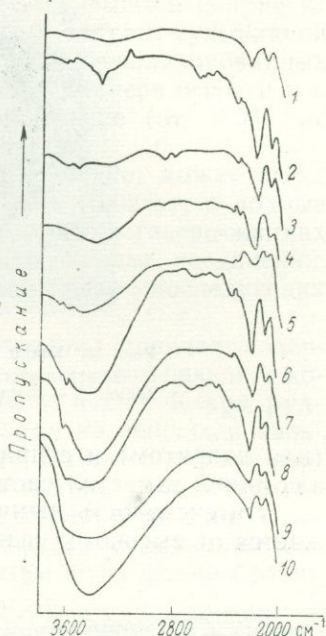


Рис. 52. Инфракрасные спектры поглощения кварца из разных пород и месторождений

1 — гранит-порфир, Шерловая гора; 2 — кварцевый порфир, Самшвилдо; 3 — пегматит в амазонитовом граните, Этыка; 4 — оловоносная жила (первая стадия минерализации), Этыка; 5 — центральная (кварцевая) зона пегматитовой жилы, Этыка; 6 — олово-вольфрамоносная жила (первая стадия минерализации), Ушмунское месторождение; 7 — оловоносный штокверк (первая стадия минерализации), Тарбальджей; 8 — оловоносная жила (первая стадия минерализации), Хапчеранга; 9 — оловоносные зоны, Южно-Харатуйское месторождение; 10 — жезды в карбонатных породах, Озерное месторождение

Кварц последующих стадий минерализации при облучении меняет окраску лишь в образцах из тех месторождений, где он был отложен из растворов с повышенным количеством щелочей и алюминия. В таких месторождениях вместе с кварцем в ранние стадии минерализации выделились полевые шпаты, а в поздние — кварцин с диккитом

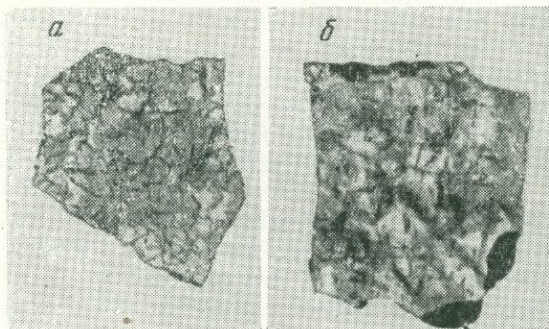


Рис. 53. Кварц с изоморфной примесью алюминия. Увел. 1,5
a — центральная зона пегматитовой жилы Ононского месторождения; *b* — кварц первой стадии минерализации из оловоносной жилы Этыки

(или накритом) и с примесью каолинита (Зун-Ундур). В этом кварце алюминий заместил часть кремния.

Интенсивность дымчатой окраски на всех месторождениях понижается от высоко- к низкотемпературному кварцу.

В кристаллах кварца из друзовых полостей или из осевых частей жил после облучения дымчатая окраска к периферии ослабевает или становится неравномерной, а внешние зоны остаются неокрашенными (рис. 54). Это свидетельствует об изменении состава раствора или физико-химических условий кристаллизации кварца. Более поздний неокрашенный кварц, залечивший трещинки, резко выделяется на фоне более раннего окрашенного кварца.

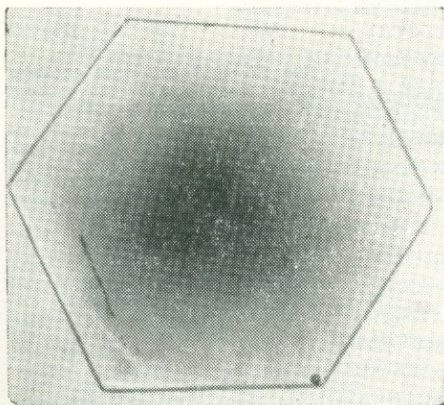


Рис. 54. Кристалл кварца с изоморфной примесью алюминия из занорыша в пегматитовой жиле (срез). Нат. вел.

Кварц месторождений касситерит-кварц-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций не изменил окраски после облучения, хотя изоморфная примесь алюминия в нем, по данным ЭПР, также имеется.

По-видимому, причина дымчатой окраски кварца не до конца выяснена. Проведенные исследования позволили установить, что изоморфная примесь алюминия обычна в высокотемпературном кварце. Это отмечалось В. С. Балицким и др. в 1966 г. для кварца из пегматитов Казахстана.

В составе кварца разного генезиса установлено 40 элементов-примесей. Петрогенные элементы во всех образцах кварца содержатся в более или менее одинаковых количествах, тогда как содержание халькофильных и редких элементов в кварце разных стадий минерализации месторождений различных формаций варьирует. Для кварца ранних стадий минерализации, по данным спектрального анализа, типичны бериллий, ниобий, вольфрам, молибден, олово; в кварце поздних стадий эти

элементы отсутствуют, но появляются мышьяк, сурьма, серебро. Наличие олова и вольфрама в кварце отражает специфические черты состава рудообразующих гидротермальных растворов.

Бор в очень малых количествах (от 0,002 до 0,018%) присутствует во всех исследованных образцах кварца (чувствительность определений 0,001%); содержание его выше в кварце тех месторождений, где есть турмалин. В большинстве случаев содержание бора выше в кварце из месторождений касситерит-кварц-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций. Хлор (до 0,02%) обнаруживается во многих анализированных образцах кварца. В кварце первой и второй стадий минерализации и в кварце грейзенов по гранитам содержание хлора выше (от 0,03 до 0,06%).

Фтор в кварце обнаруживается сравнительно редко, может быть, из-за малой чувствительности химического анализа (0,02%); в водные вытяжки фтор не переходит, по-видимому, потому, что в газовой-жидких включениях он содержится в виде нерастворимых в воде соединений. В отличие от кварца разных стадий минерализации кварц последующих стадий содержит больше щелочных элементов.

В кварце жил, залегающих в песчанико-сланцевых породах, содержатся барий, алюминий, магний, кальций, железо, хром, никель, кобальт, заимствованные в основном из вмещающих пород. Кварц рудных тел, залегающих в карбонатных породах, заметно обогащен кальцием и барием, содержит стронций и уголекислоту. Влияние состава порфирита и лампрофира сказывается в том, что в кварце чаще и в большем количестве обнаруживаются никель, хром, кобальт, железо, ванадий. В кварце жил, пересекающих тела гранитоидов, содержание отдельных элементов менее подвержено колебаниям и их разнообразие меньше.

Для всех месторождений характерно убывание содержания элементов-примесей от ранних генераций кварца к более поздним, а в разных месторождениях — от более высокотемпературных формаций к более низкотемпературным и от более глубинных к менее глубинным. Вхождение элементов-примесей в кварц обусловлено, по-видимому, не только составом и рН растворов, но и температурой и давлением, при которых он кристаллизовался. Так как наибольшее число газовой-жидких включений содержится в кварце ранних стадий минерализации, можно предположить, что большая часть элементов-примесей кварца заключена в них.

В структурных каналах и дефект-каналах кварца кроме воды обнаружены газообразная уголекислота, соединения метана, фтор и щелочные элементы.

Кварц оловорудных месторождений насыщен газовой-жидкими включениями, размер которых обычно не превышает десятых долей миллиметра. Среди них различаются трех-, двух- и однофазовые; первые наиболее типичны для кварца ранних стадий минерализации. В отдельных вакуолях насчитывается от 3 до 11 твердых фаз. Среди них отделен галит (рис. 55, а, б), более редок турмалин (см. рис. 55, а), встречается кальцит (см. рис. 55, в). Большая же часть минералов из-за малых размеров кристаллов оптическими методами не определяется. Твердые фазы занимают от $\frac{1}{3}$ до $\frac{1}{2}$ (реже более) объема вакуоли. В составе некоторых твердых фаз обнаружены железо, хром, титан (Доломанова и др., 1969). Нередко во включениях присутствует жидкая и газообразная уголекислота (см. рис. 55, г). Объем газовой фазы в первичных включениях снижается с уменьшением температуры образования кварца.

В микровытяжках из кварца, в которые переходит вещество газовой-жидких включений, эмиссионным микроспектральным анализом (табл. 23) в Государственном оптическом институте Н. В. Королевым определены хлор, бор, сера, натрий, калий, литий, кальций, магний, алю-

миний, железо, хром, марганец; более редки фтор, бериллий, никель, галлий, олово. Впервые в кварце из жил, залегающих в карбонатных породах, обнаружен циан (Доломанова и др., 1971).

Сопоставление состава водных микровытяжек из кварца с составом минералов рудных жил показывает, что содержимое вакуолей отражает состав минералообразующих растворов и его локальные изменения при взаимодействии с вмещающими породами.

Определение состава газа, произведенное М. М. Элинсон в 41 образце кварца из 14 месторождений, показало, что в жилах с отчетливой ста-

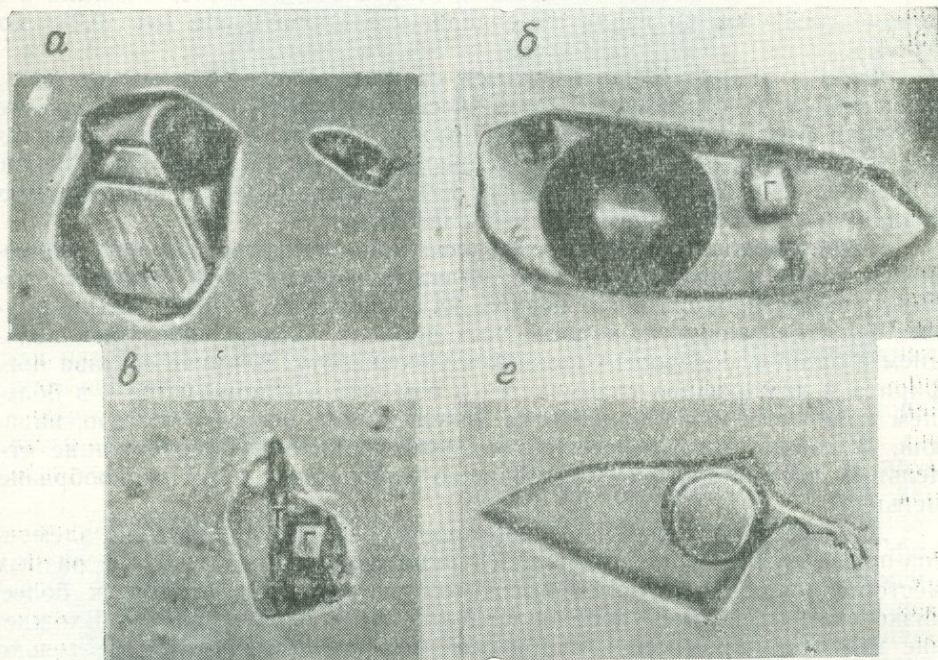


Рис. 55. Газово-жидкие включения в жильном кварце

а — раствор, газ, жидкая углекислота, кальцит (К), Приваловское месторождение; *б* — вакуоль с пузырьком газа и минералами в морфоне из занорыша в жиле, Шерловая гора; *в* — раствор, газ, турмалин (Т), галит (Г) и другие минералы, Шерловая гора; *г* — жидкая и газообразная углекислота в растворе, месторождение Спокойное

дийностью рудного процесса состав газа изменялся от ранних стадий минерализации к поздним. В состав газа входят водород, углекислота, азот, сероводород, метан, редко кислород; окись углерода не обнаружена. Газонасыщенность кварца первой стадии минерализации колеблется от 22 до 345 см³/кг и в большой мере зависит от состава вмещающих пород. Например, газонасыщенность кварца одной и той же жилы Ушмунского месторождения на контакте с гранитами равна 189 см³/кг; на контакте с грейзенами по гранитам она возрастает до 345 см³/кг, а на контакте с грейзенами по доломитам составляет 222 см³/кг. То же наблюдается и на Будюмканском месторождении, хотя общая газонасыщенность кварца здесь значительно ниже (табл. 24).

Вероятно, на газонасыщенность жильного кварца влияют и другие факторы, в том числе состав гидротермального раствора, его температура, давление, характер и форма жильных трещин. Ниже приводятся некоторые подтверждения этого предположения. Удельное газосодержание выше в кристаллах кварца из друзовых пустот и центральных частей жилы и ниже в сливных агрегатах кварца той же стадии минерализации (Зун-Ундур, Шерловая гора); это можно объяснить более низким давлением в занорышах и в осевой части жилы или более сильным

Состав кварца первой стадии минерализации и микроводных вытяжек из него по данным эмиссионного микроспектрального анализа

Номер образца	Состав кварца (К) Состав экстракта из кварца (Э)	$\frac{I_{Al}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{Ti}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{Ca}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{Mg}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{Fe}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{Mn}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{Ni}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{Cr}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{Na}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{K}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{Li}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{Cl}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{S}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{C}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{B}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{Sn}}{I_{Si}}$	$\frac{I_{Zn}}{I_{Si}}$
55*	К Э	0,006 0,330	0,052 0,670	0,035 0,410	0,016 1,220	0,035 0,370	He обн. 0,800	He обн. 0,074	He обн. 0,200	0,020 1,070	0,014 0,360	0,051 0,650	He обн. 0,056	He обн. 0,075	0,023 2,200	He опр. 0,440	He опр. 0,850	He обн.
153	К Э	0,005 0,180	0,058 0,200	0,005 0,210	0,014 0,860	0,014 0,280	He опр.	He обн. 0,051	He обн. 0,070	0,015 1,070	0,003 0,135	0,020 0,032	He обн. 0,069	He обн. 0,020	0,031 0,460	He опр. " "	He опр. " "	He обн. 0,050
174	К Э	0,014 0,280	0,022 0,620	0,005 1,600	0,030 1,210	0,015 0,230	He опр. 0,100	He обн. 0,110	He обн. 0,110	0,017 1,100	He обн. 0,158	0,032 0,044	He обн. 0,180	He обн. 0,073	0,022 1,560	He опр. 0,300	He опр. 0,024	He обн. 1,860
264	К Э	0,140 0,080	0,095 0,084	0,150 0,160	0,091 0,600	0,064 0,051	He опр. 0,400	0,062 0,014	He обн. " "	0,560 1,230	0,058 0,113	0,058 0,059	He обн. 0,080	0,030 0,011	0,073 0,430	He опр. 0,440	He опр. 0,070	He обн. 0,450
210	К Э	0,015 0,037	0,043 0,148	0,003 0,180	0,035 2,700	0,068 0,550	He опр. 0,070	He обн. " "	He обн. 0,035	0,068 0,740	0,018 0,310	0,053 0,230	He обн. 0,042	He обн. " "	0,045 0,420	He опр. 0,150	He опр. 0,130	He обн. " "
1021	К Э	0,050 0,520	0,010 0,580	0,030 0,520	0,050 0,350	0,170 0,320	0,080 0,160	0,010 0,030	0,100 0,110	0,057 0,850	0,120 1,450	0,100 0,320	He обн. 0,400	He обн. 0,340	0,410 2,400	He обн. 0,210	0,014 0,580	He обн. " "

* Характеристика кварца дана в табл. 24.

Состав газа в вакуолях кварца

Номер образца	Месторождение	Характеристика кварца и порода, из которой он взят	Удельное газосодержание V, см ³ /кг	Состав газа, %							Сумма	$\frac{H_2}{CO_2}$
				H ₂	CO ₂ *	N ₂ +Ar	CH ₄	O ₂	H ₂ S	He		
3283	Этыкинское	Кварц темно-серый, пятнистый из крупноблокового пегматита, залегающего в амазонитовом граните. Темные участки в кварце сменяются светлыми, насыщенными газовой-жидкими включениями	76,0	10,5	89,5	0	0	0	He опр.	100	0,1	
3286	"	Кварц светло-серый из центральной зоны пегматитовой жилы, залегающей в амазонитовом граните	310,0	27,4	61,3	0	0	11,3	"	100	0,4	
3312	"	Кварц дымчатый из линзы пегматоида, залегающего в амазонитовом граните	33,0	48,4	24,3	27,3	0	0	"	100	2	
3320/105	"	Кварц серый, катаклазированный, первой стадии минерализации из крутопадающей оловоносной жилы, залегающей в песчанико-сланцевых породах	40,3	18,2	9,9	66,0	5,9	0	"	100	1,84	
3310	"	Кварц светло-серый, сливной и гребенчатый, второй стадии минерализации из той же жилы, что и обр. 3320/105	36,0	66,7	33,3	0	0	0	"	100	2	
2	Ононское	Кварц темно-серый сливной из «рубашки» пегматитовой жилы, залегающей в мусковитовом граните	64,0	50,0	12,5	37,5	0	0	"	100	4	
32	"	Кварц темно-серый, сливной, местами с «сотовой» структурой из центральной зоны той же пегматитовой жилы	24,0	66,6	16,7	16,7	0	0	"	100	4	
46	"	Кварц серый, сливной, катаклазированный, первой стадии минерализации, из оловоносной жилы, залегающей в филлите	53,0	60,4	7,6	17,0	0	15,0	0	100	8	
395	Зун-Ундур	Кварц серый, сливной, катаклазированный, первой стадии минерализации из зальбанда оловянно-вольфрамовой жилы, залегающей в граните	53,7	54,25	40,10	0	5,65	0	He опр.	100	1,3	
240	"	Зональные шестоватые кристаллы кварца светлого цвета из центра жилы	44,0	70,6	25,2	0	4,2	0	"	100	2,8	
415	"	Кварц гребенчатый, бесцветный, прозрачный, третьей стадии минерализации, нерудоносный	51,6	58,2	12,3	29,5	0	0	"	100	4,7	

10 Зак. 623

3364	Алдакчанское	Кварц светло-серый, сливной, первой стадии минерализации, катаклазированный из зальбанда оловянно-вольфрамовой жилы, залегающей в гранитах и роговиках	62,0	32,3	19,3	48,4	0	0	"	100	1,7
3365	"	Пластинчатые кристаллы светлого кварца первой стадии минерализации из осевой части той же жилы	95,0	73,7	8,4	13,7	0	4,2	"	100	8,75
55	Ушмунское	Кварц серый, сливной, катаклазированный, первой стадии минерализации из оловянно-вольфрамовой жилы на контакте с гранитом	189,0	34,9	21,1	17,0	0	0	27,0	100	1,65
153	"	Тот же кварц из той же жилы на контакте с мусковит-турмалин-кварцевым грейзеном по граниту	345,0	10,2	89,8	0	0	0	0	100	0,113
174	"	Тот же кварц из той же жилы на контакте с кварц-турмалиновым грейзеном по граниту	153,2	5,2	34,0	11,3	0	1,0	48,5	100	0,15
264	"	Тот же кварц из той же жилы на контакте с грейзенизированным алевролитом	188,0	19,6	50,7	21,2	0	0	8,5	100	0,38
210	"	Тот же кварц из той же жилы на контакте с грейзенизированным сланцем	176,0	29,6	49,8	13,7	0	0	6,9	100	0,60
119	"	Тот же кварц из той же жилы на контакте с грейзенизированными углисто-глинистыми известняками	162,2	8,3	89,8	0	1,9	0	0	100	0,09
1021	"	Тот же кварц из той же жилы на контакте с грейзенами по доломиту	222,3	15,5	50,4	0	0	0	34,1	100	0,30
65	"	Кварц гребенчатый, нерудоносный из жилы, секущей оловянно-вольфрамовую жилу	35,0	26,0	41,0	0	0	0	33,0	100	0,63
263	Будюмканское	Кварц серый, сливной, катаклазированный, первой стадии минерализации из оловоносной жилы, залегающей в граните	22,0	18,2	81,8	0	0	0	He опр.	100	0,25
104	"	Кварц серый, сливной, катаклазированный из оловоносной жилы, залегающей в фельдшпатизированном доломите	40,0	25,0	75,0	0	0	0	"	100	0,3
2145	"	Кварц серый, сливной, катаклазированный из оловоносной жилы, залегающей в милоните	147,9	3,5	50,5	41,2	4,8	0	"	100	0,07
3120	Адун-Чолон	Кварц темно-серый, сливной, местами с «сотовой» структурой из зоны крупноблокового пегматита, залегающего в граните	31,7	87,6	12,4	0,1	0	0	"	100	7,0
3241	"	Кварц голубовато-серый, сливной из центральной зоны пегматитовой жилы	97,25	11,0	88,1	0,9	0	0	"	100	0,1
368/3161	"	Морион из жилы, секущих пегматит, кристаллизуется вместе с турмалином. Первая генерация гидротермальной стадии	62,5	69,5	3,7	26,8	0	0	"	100	19,0

Номер образца	Месторождение	Характеристика кварца и порода, из которой он взят	Удельное газосодержание V, см ³ /кг	Состав газа, %							
				H ₂	CO ₂	N ₂ +Ar	CH ₄	O ₂	H ₂ S	Сумма	$\frac{H_2}{CO_2}$
3122	Адун-Чолон	Двухконечные кристаллы коричневатого кварца, вторая генерация гидротермальной стадии	51,40	26,0	34,7	39,3	0	0	He опр.	100	0,8
2004	Шерловая Гора	Кварц серый, сливной, катаклазированный, первой стадии минерализации из зальбанда жилы, залегающей в граните	78,0	54,4	38,4	7,2	0	0	"	100	1,4
2124	"	Морион первой стадии минерализации из жилы, залегающей в граните	24,9	52,7	17,8	28,9	0	0,6	"	100	3,0
2014	"	Кристалл мориона из занорыша в жиле, залегающей в граните	102,2	56,0	40,0	1,6	1,6	0,8	"	100	1,4
323	Тарбальджей	Кварц светло-серый, сливной, катаклазированный, первой стадии минерализации из штокверка, залегающего в песчанико-сланцевых породах	72,0	38,9	8,3	52,8	0	0	"	100	4,7
302											
3428	Хапчегранга	Кварц светло-серый, сливной, первой стадии минерализации из прожилков штокверка, залегающего в гранит-порфире	75,4	25,0	17,3	43,5	0	14,2	"	100	1,3
3443	"	Аметист четвертой стадии минерализации из того же штокверка, что и обр. 3428	41,2	31,5	25,3	43,2	0	0,0	"	100	1,3
3515	"	Кварц светло-серый, сливной, катаклазированный, первой стадии минерализации из оловоносной жилы, залегающей в песчанико-сланцевых породах	29,6	40,6	16,2	43,2	0	0	"	100	2,5
3519	"	Кварц гребенчатый, бесцветный и светло-серый, полупрозрачный, вторая стадия минерализации	61,4	78,2	13,0	8,8	0	0	"	100	6,0
3520	"	Кварц бесцветный, гребенчатый, третья стадия минерализации	105,9	42,1	40,1	12,0	0	5,8	"	100	1,0
3585	Южно-Харатуйское	Кварц светло-серый, гребенчатый и пластинчатый из касситерит-хлорит-сульфидной зоны, залегающей в кварцевых порфирах	41,6	86,5	9,6	3,9	0	0	"	100	9,0

Больше	Кварцы, служившие эталонами	Кварц серый с «сотовой» структурой, β-модификация									
		Конт	Кварц с аметистовой окраской и «сотовой» структурой, β-модификация	Кварц бесцветный, прозрачный, α-модификация	44,0	54,5	18,2	27,3	0	He опр.	100
471	Конт	61,6	13,0	6,5	80,5	0	0	0	0	100	2,0
1	Озерное	61,2	60,5	18,6	20,9	He опр.	He опр.	0	0	100	3,3

* Если H₂S определялся, то в этой графе указано содержание кислых газов за вычетом H₂S.

катаклазом сливного кварца в зальбандах жил (часть вакуолей взрывалась).

Наблюдается тенденция к уменьшению газонасыщенности кварца от первой стадии минерализации к последней. Исключение составляет гребенчатый кварц из поздних нерудоносных жил, в котором количество газа является несколько повышенным. На газонасыщенность влияет степень катаклаза кварца. В участках жил, где кварц отличается высокой газонасыщенностью, выделения минералов той же стадии более крупнозернистые. Содержание углекислоты и других кислых газов выше в краевых частях кварцевых жил у контакта с сильно грейзенизированными гранитами (81—89%) и карбонатными породами (50—89%). В кристаллах кварца из осевых частей жил водорода больше (56—70%), чем в сливном кварце зальбандов. Предполагается, что высокое содержание в газовой фазе углекислоты способствовало осаждению железа и серы из раствора и образованию значительных количеств пирротина, пирита и арсенопирита по зальбандам жил (Доломанова и др., 1971). Азот обычно обнаруживается в образцах кварца из жил в метаморфизованных осадочных породах; он отмечается чаще, чем метан.

Установленные авторами признаки неравномерного распределения газов в кварцевых жилах, а также изменение химического состава кварца свидетельствуют об изменении состава растворов и термодинамических условий минералообразования на сравнительно небольших интервалах.

Различия химического состава кварца разного генезиса отразилось и на физических его свойствах. Так, изучение пьезоэлектрических свойств жильного кварца (Доломанова, Успенская, 1970) показало, что наиболее высокие значения пьезоэлектрических модулей характерны для высокотемпературного кварца первой стадии минерализации из месторождений касситерит-полевошпат-кварцевой формации (5,5—37,5% от эталонного пьезоэлектрического модуля d_{11} кварца X-среза) и для кварца первой стадии минерализации месторождений касситерит-кварцевой формации (от 5 до 53,6%). Величины пьезоэлектрических модулей безрудного гребенчатого кварца из этих же месторождений значительно ниже (1,5—2%), так же как и у кварца из месторождений касситерит-сульфидной формации (1,0—0,8%). Величина пьезоэлектрического модуля зависит от модификации кварца, степени его катаклаза и пористости.

Скорость распространения упругих продольных волн в кварце разного генезиса также оказалось неодинаковой. На частоте 1000 кГц

пределы колебаний скорости распространения упругих продольных волн (V_p) составили:

у высокотемпературных гидротермальных кварцев:

$$V_{p_1} = 6700-4500 \text{ м/сек}$$

$$V_{p_2} = 6600-4700 \text{ м/сек}$$

$$V_{p_3} = 6900-4800 \text{ м/сек}$$

у низкотемпературных кварцев:

$$V_{p_1} = 5500-4400 \text{ м/сек}$$

$$V_{p_2} = 5800-4200 \text{ м/сек}$$

$$V_{p_3} = 5500-4600 \text{ м/сек}$$

В кварце, претерпевшем инверсию, она выше, чем в кварце, не испытавшем инверсии. Это дает основание предполагать, что внутренняя тонкая структура их несколько различна.

ТИПОМОРФИЗМ ТИТАНОМАГНЕТИТА

Титаномagnetит¹ широко распространен в основных, ультраосновных и щелочных породах в виде аксессуарного, породо- и рудообразующего минерала. Изучение титаномagnetита различных регионов позволило выявить ряд типоморфных особенностей этого минерала. К их числу относятся: форма его выделений и их соотношение с силикатами, внутреннее строение зерен, химический состав, физические свойства, а также следы преобразований в процессе метаморфизма. Эти типоморфные особенности широко используются при выяснении происхождения и выявлении перспективных в промышленном отношении титанисто-железных руд.

Форма выделений титаномagnetита и соотношение их с силикатами послужили одним из признаков для выделения месторождений различных генетических типов (Кратц, 1957 и др.). Октаэдрические кристаллы титаномagnetита, их агрегаты, а также изометричные зерна, частично или полностью заключенные в выделениях силикатов, характерны для раннемагматических сегрегационных месторождений. Исходя из данных о трехкомпонентной системе силикат — магнетит — летучий компонент, К. О. Кратц (1957) относит месторождения вкрапленных руд в основных породах к образованиям относительно малых глубин и низких внешних давлений. Кристаллизация титаномagnetита в рудах этого типа частично происходит несколько раньше, но преимущественно одновременно с силикатами, которые обычно значительно преобладают.

К месторождениям сегрегационного типа относятся месторождения с рудными габбро-диабазами Пудожгорской интрузии в Карелии, в которых титаномagnetит представлен главным образом кристаллическими зернами в крупных зернах силикатов (пойкилитовая структура). Близкие структурные соотношения титаномagnetита с силикатами наблюдаются в базальтах Урала (Штейнберг, Фоминых, 1963), где наряду с октаэдрическими кристаллами и изометричными зернами внутри зерен силикатов титаномagnetит наблюдается в виде дендритов, являющихся показателями его быстрой кристаллизации.

Ксеноморфные выделения титаномagnetита, свидетельствующие о его более поздней кристаллизации по отношению к главной массе породообразующих силикатов, типоморфны для позднемагматических месторождений фузивного типа (А. Н. Заварицкий, 1937 г). Эти месторождения по К. О. Кратцу (1957), возникают на больших глубинах при высоких внешних давлениях, превышающих внутреннее давление магмы, что препятствует удалению летучих компонентов из системы и способст-

¹ Под титаномagnetитом следует понимать магнетит, в котором титансодержащий компонент находится либо в твердом растворе, либо в виде продуктов распада, представленных в основном выделениями ильменита и ульвешпинели.

вует образованию характерной для данного типа месторождений сидеронитовой структуры.

Одинаковый морфологический характер выделений титаномагнетита и сидеронитовая структура в различных дифференциатах (габброидах и пироксенитах) Ангашанского массива, по данным А. П. Лебедева (1965), указывают на значительный разрыв во времени кристаллизации силикатной и рудной фракций основного расплава.

К позднемагматическим образованиям с сидеронитовой структурой относится большая часть месторождений титаномагнетита, приуроченных к дифференцированным интрузиям основного и ультраосновного состава (И. П. Малышев, 1957 г.), в то время как его раннемагматические выделения имеют незначительное распространение.

Многие исследователи для одного и того же рудоносного плутона отмечают черты обоих типов оруденения, но тем не менее позднемагматический титаномагнетит всегда является преобладающим. Одновременное образование титаномагнетита и силикатов происходит в сравнительно раннюю магматическую стадию; в этом случае титаномагнетит главным образом является аксессуарным и входит в состав разновидностей габбро. Таким образом, выделение титаномагнетита происходит в течение длительного времени формирования массивов.

В последнее время при рассмотрении условий кристаллизации рудных минералов переменного состава наряду с температурным режимом важное значение придается изменению парциального давления кислорода (Лебедев, 1965; Альмухамедов 1968 и др.). При этом на основе экспериментальных данных Е. Ф. Осборна (1964 г.) делается вывод о возможности выделения титаномагнетита в позднюю стадию кристаллизации с возникновением сидеронитовой структуры при низком парциальном давлении кислорода и о кристаллизации титаномагнетита раньше силикатных минералов при относительно высоком парциальном давлении кислорода.

Титаномагнетиты, генетически связанные с дифференцированными комплексами основного и щелочного состава, являются многофазными образованиями. Внутреннее строение их зерен определяется наличием разнообразных структур распада твердых растворов (ульвёшпинели, ильменита и шпинели в магнетите), позволяющих судить о нижнем пределе температур выделения рудного вещества. Обособление самостоятельных минеральных фаз в магнетите происходит в результате сокращения областей смесимости компонентов твердого раствора при медленном понижении температуры.

Разнообразие внутреннего строения зерен титаномагнетита в значительной мере зависит от условий его образования и последующего процесса окисления и метаморфизма. Для титаномагнетита из ультраосновных и щелочных пород Кольского полуострова и Таймыра характерна сравнительно однообразная на значительных площадях структура распада твердого раствора ульвёшпинели в магнетите (Мясников, Боярская, 1965). В большинстве случаев наблюдаются два типа структур распада — более грубая магнетит-ильменитовая и очень тонкая магнетит-ульвёшпинелевая. Продукты распада с очень тонкой структурой заполняют пространство между крупными пластинками ильменита или ими нацело сложены отдельные более мелкие зерна титаномагнетита.

Титаномагнетиты с охарактеризованными структурами распада наблюдались в массивах Малый Куйбас (Южный Урал), Патынском (Кузнецкий Алатау), Кизирском (Восточный Саян). Распространены также титаномагнетиты, выделения которых почти полностью состоят из ильменит-магнетитовых сростаний. К их числу относятся титаномагнетиты габбровых массивов Цагинского и Гремяха-Вырмес (Кольский полуостров), Елетьозерского (Карелия), Копанско-Маткальского (Южный

Урал), Чинейского и Джугджурского (Восточная Сибирь), Ангашанского (Восточное Забайкалье).

Экспериментально установлена незначительная растворимость ильменита в магнетите, поэтому возникновение сростаний этих минералов нельзя объяснить одним лишь процессом распада. В титаномагнетите из Елетьозерского и Копанско-Маткальского массивов наблюдалось некоторое количество ульвёшпинели. Большинство исследователей считают, что тончайшие ильменитовые пластинки, ориентированные по (100) в магнетите, возникли в результате окисления ульвёшпинели. Образование крупных пластинок ильменито-гематита, ориентированных, как и

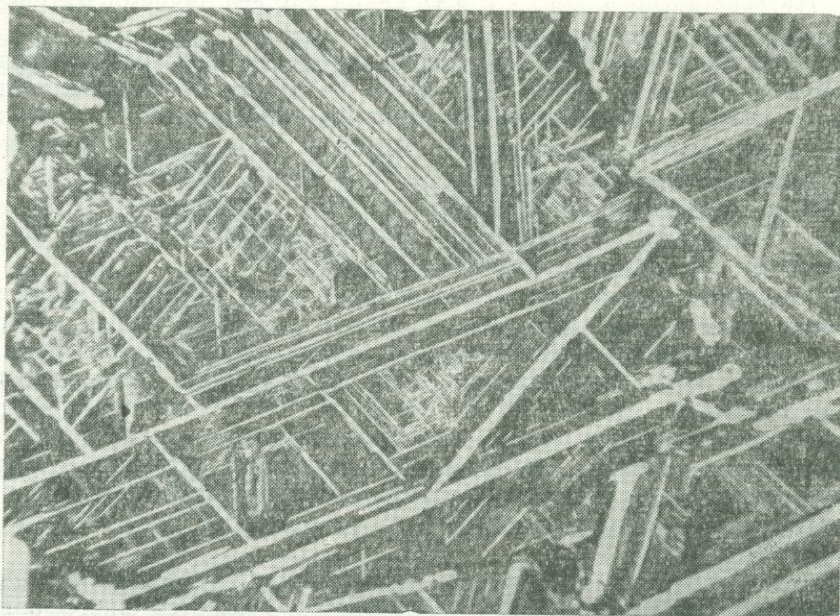


Рис. 56. Пластинки ильменита (светлые) в магнетите. Протравлено HCl. Цагинское месторождение (Кольский полуостров). Увел. 40

пластинки ильменита в титаномагнетите Цагинского (рис. 56) и Копанского массивов, по (111), было установлено экспериментально (рис. 57) путем нагревания в присутствии кислорода природного оптически однородного титаномагнетита ульвёшпинель-магнетитового состава (Цветков, Мясников и др., 1965).

Внутренняя структура титаномагнетитов из гипербазитов Урала, относящихся к малотитанистому типу, характеризуется наличием единичных пластинок ильменита, ориентированных по (111) и шпинели — по (100). В титаномагнетите из эффузивов и базальтов структура распада твердых растворов, несмотря на высокое содержание в нем титана, не установлена даже при увеличениях 1500, что, вероятно, связано с быстрым остыванием магмы, препятствовавшим распаду титаномагнетита на отдельные фазы.

Характер ульвёшпинель-магнетитовых сростаний при общем сходстве имеет свои особенности в титаномагнетитах из различных пород и руд. Наиболее мелкие индивидулы продуктов распада (0,0 μ —0,2 мк) наблюдаются в оливинитах Лесной Сопки (Кольский полуостров) и полуострова Таймыр (рис. 58). Увеличение размера ячеек в сетчатой структуре распада до 0,5—0,8 мк типично для титаномагнетита из рудного пегматита и пироксенита Африканды и щелочных пород Хибин (Мясников, Боярская, 1965). Значительно более грубые структуры прорастаний ульвёшпинель-магнетит различимы при сравнительно небольших уве-

личениях светового микроскопа в титаномагнетите из пироксенита Сальных тундр (Е. Б. Метер и др., 1968 г.).

Для ряда титаномагнетитов Урала (Малый Куйбасс, Копанский массив) и Кузнецкого Алатау (Патынский массив) характерны довольно крупные выделения ульвёшпинели, ориентированные параллельно пластинкам шпинели. Эти продукты распада располагаются в массе из ульвёшпинелевых пластинок, образующих более тонкую сеточку в магнетите (рис. 59). В титаномагнетитах Хибин также наблюдается сочетание тонкой и более грубой сетчатых структур распада. При этом крупные ячейки ульвёшпинели в зернах титаномагнетита концентрируются около включений кристаллов апатита и трещинок на стыках зерен; реже они наблюдаются в центральных частях зерен. Возникновение таких ячеек объясняется поздней сегрегацией вещества ульвёшпинели (Мясников, Боярская, 1965).

Сложное внутреннее строение имеют титаномагнетиты из апатитового пироксенита Кизирского массива (Восточный Саян). Помимо относительно крупных пластинок ульвёшпинели в них наблюдаются мелкие параллельные пластинки ульвёшпинели и магнетит. Эти мелкие пластинки образовались, по-видимому, во вторую стадию распада твердого раствора после вторичного нагрева габброидов при более позднем внедрении сиенитов.

Характерной особенностью ульвёшпинели из титаномагнетитов Кольского полуострова и Кузнецкого Алатау является непостоянное содержание растворенного в ней магнетита. Количество магнетитового компонента в титаномагнетите вследствие неограниченной смесимости магнетита и ульвёшпинели может колебаться в значительных пределах. Более высокие содержания магнетита в твердом растворе обуславливают высокие значения точек Кюри и низкие параметры решетки ульвёшпинели. В некоторых титаномагнетитах (Малый Куйбасс, Кизирский массив) ульвёшпинель является неферромагнитной, т. е. не содержит магнетита в твердом растворе.

Таким образом, условия кристаллизации титаномагнетита определяют особенности продуктов распада твердых растворов и состав ульвёшпинели. Наличие ульвёшпинели в титаномагнетите свидетельствует об избытке закиси железа при его кристаллизации, а следовательно, об относительно низком парциальном давлении кислорода. Титаномагнетиты, содержащие ульвёшпинель, типичны главным образом для основных пород палеозойских складчатых областей. В протерозойских комплексах ульвёшпинель большей частью подверглась окислению в глубинных условиях с образованием ильменит-магнетитовых прорастаний.

Внутреннее строение зерен титаномагнетита, подвергнувшегося в незначительной степени метаморфизму, характеризуется наличием многочисленных, разнообразных по размерам и форме выделений ильменита (рис. 60, 61), возникших в результате укрупнения его пластинчатых ростков; часть их сохраняется внутри зерен титаномагнетита. Несомненно также переотложение части ильменита (выделения в трещинах и по границам зерен). Титаномагнетиты с таким внутренним строением характерны для Джугджурского анортозитового массива, Копанско-Маткальского, Чинейского и Ангашанского габбровых массивов, т. е. для большинства массивов протерозойского возраста. Под воздействием более интенсивного регионального метаморфизма титаномагнетиты перекристаллизуются с образованием агрегата (рис. 62) зерен магнетита и ильменита (Ramdohr, 1945; Мясников, 1959).

В результате гидротермального метаморфизма, обычно связанного с более поздним гранитным магматизмом, магнетит замещается силикатами, в то время как ильменитовые пластинки сохраняются; возникают так называемые «скелетные» структуры. Этот процесс приводит к приростному обогащению пород ильменитом.

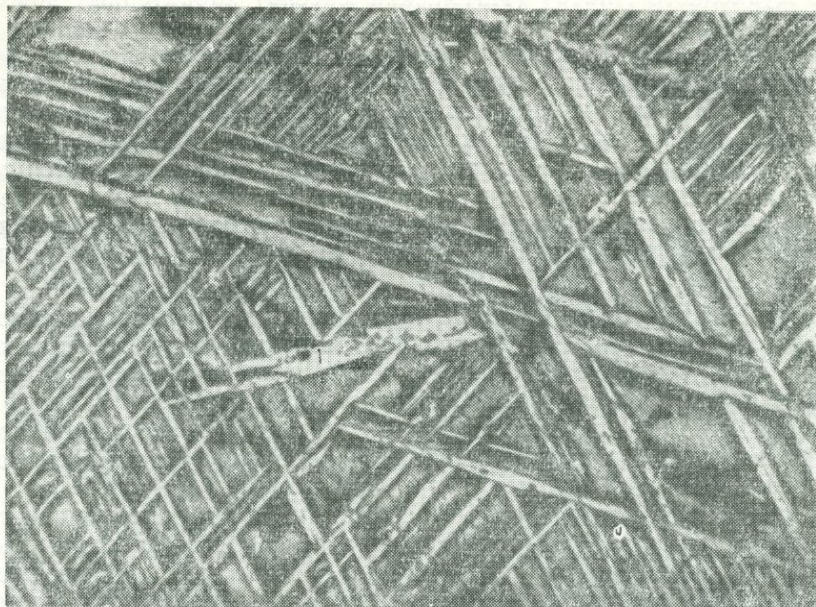


Рис. 57. Внутреннее строение зерен титаномагнетита после нагревания до 1100°C в течение 24 ч. Пластины ильменито-гематита (светлые) в магнетите. Протравлено HCl. Лесная Сопка (Кольский полуостров). Увел. 165. По А. Н. Цветкову и др.

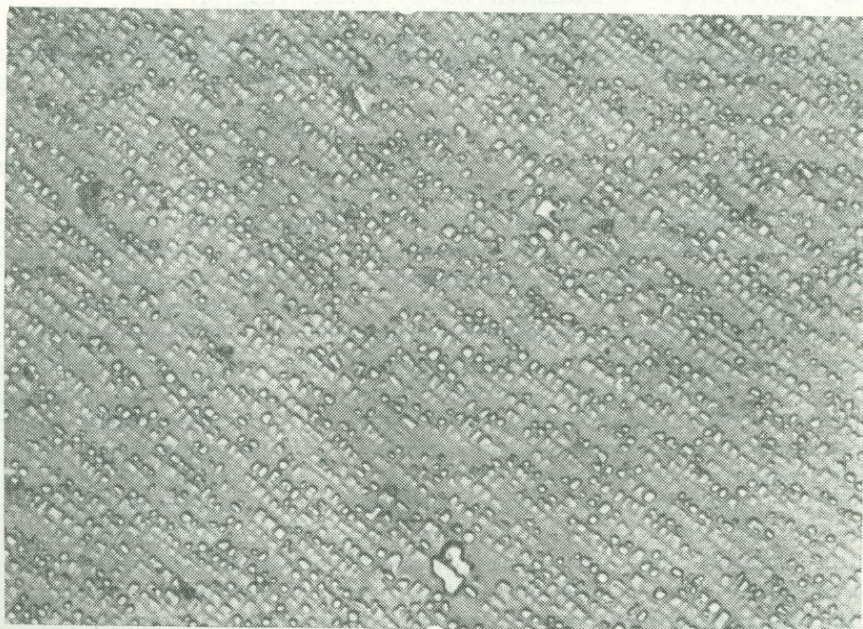


Рис. 58. Структура распада магнетит—ульвёшпинель. Реплика с протравленного скола титаномагнетита из оливинита. Видны мелкие почти квадратные сечения выделений магнетита и разделяющие их выделения ульвёшпинели. Лесная Сопка (Кольский полуостров). Увел. 11000. По В. С. Мясникову и Р. В. Боярской (1965)

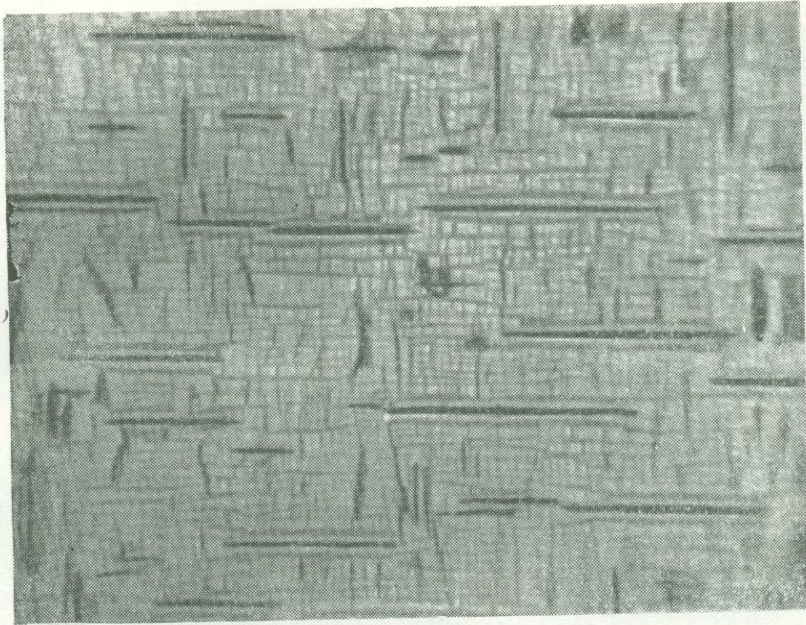


Рис. 59. Крупные пластинки шпинели (черное) между пластинками ульвёшпинели (серое); тонкая решетка — ульвёшпинель в магнетите. Малый Куйбасс, образец В. Г. Фоминых. Увел. 1000

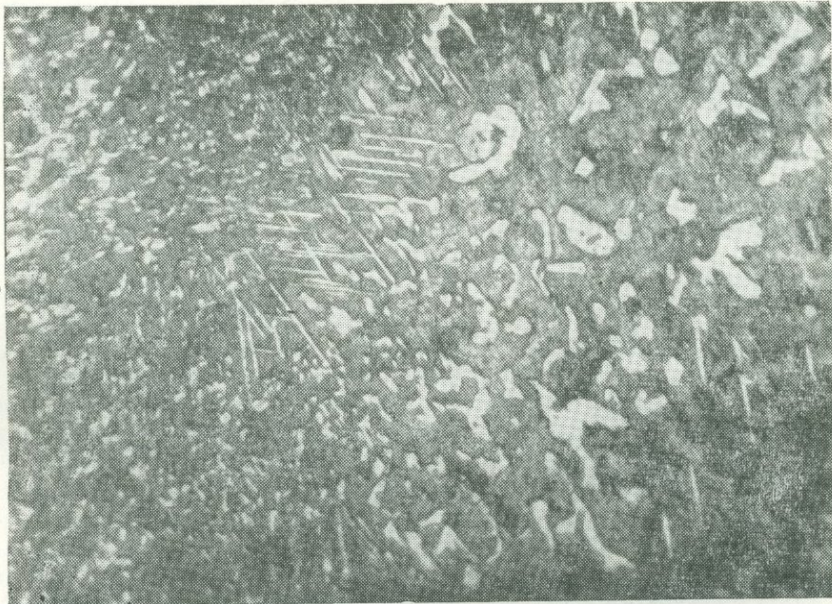


Рис. 60. Метаморфизованный титаномагнетит. Выделения неправильной формы — новообразованный ильменит (белое), пластинки — реликты ильменита в магнетите, ориентированные по (111). Протравлено HCl. Ангашанский массив. Увел. 320

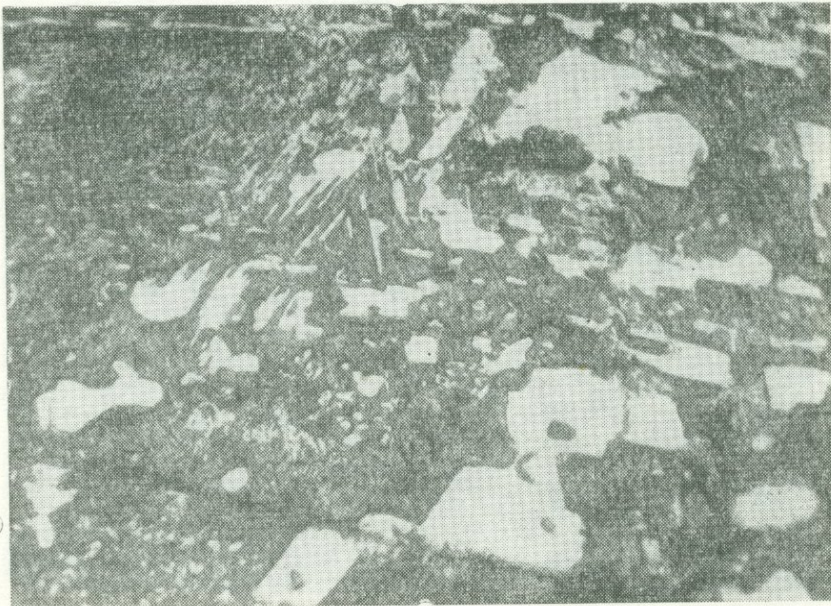


Рис. 61. Крупные зерна ильменита, образовавшиеся при собирательной перекристаллизации его пластинчатых выделений среди магнетита. Протравлено HCl. Анга-шанский массив. Увел. 320

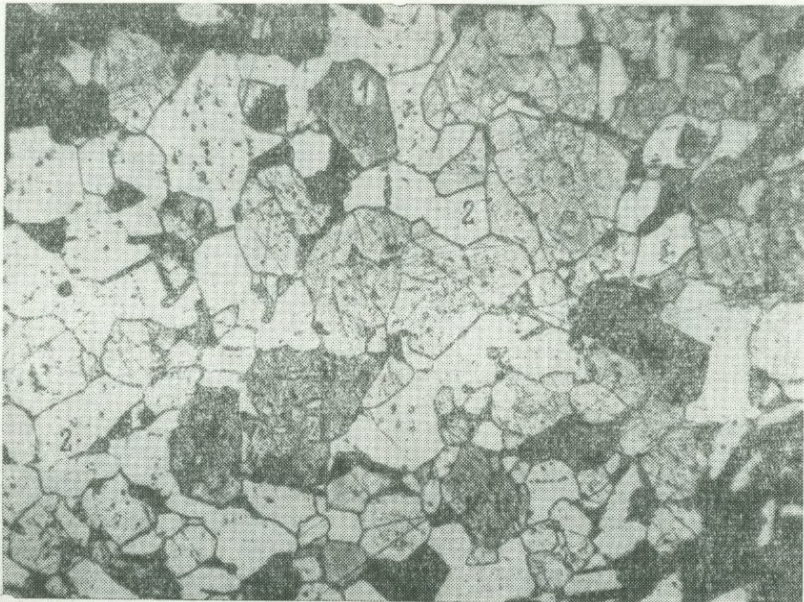


Рис. 62. Зернистый агрегат магнетита (1) и ильменита (2). Протравлено HCl. Метаморфизованная руда Кусинского месторождения (Южный Урал). Увел. 40

Химический состав титаномагнетита, особенно содержание в нем титана, также в известной степени является отражением условий образования. Титаномагнетиты из базальтов и дифференцированных траппов (Сибирская платформа) содержат до 28% двуокиси титана (Штейнберг, Фоминых, 1963; Альмухамедов, 1968). В большей части дифференцированных интрузий, генетически связанных с породами габбрового комплекса, содержание двуокиси титана в титаномагнетите обычно составляет 10—15%. Титаномагнетиты первоуральско-качканарского типа (Средний Урал), распространенные в интрузиях гипербазитового состава (горнблендиты, пироксениты, оливиниты), которые относятся к более глубинным фациям пород, содержат в среднем 3—4% TiO_2 . В магнетите, возникающем в процессе метаморфизма, титан не обнаруживается или присутствует в небольшом количестве, которое зависит от степени метаморфизма; последний приводит к исчезновению вростков ильменита в титаномагнетите.

О. А. Богатиковым и А. П. Лебедевым (1965) для дифференцированных интрузий Восточной Сибири указывается два типа титаномагнетита: акцессорный и аккумуляционный. Аккумуляционный, или более поздний, титаномагнетит, образующий густую вкрапленность в породах с типичной сидеронитовой структурой и небольшие прожилкообразные выделения, характеризуется значительным избытком закиси железа и соответственно высоким (до 50%) содержанием ульвёшпинели (Кизирский и Патынский массивы). Это свидетельствует о кристаллизации позднего титаномагнетита при дефиците кислорода.

Отсутствие избытка закисного железа в титаномагнетите является следствием окисления с возникновением ильменит-магнетитовых прорастаний, характерных для титаномагнетитов многих массивов основных пород.

Наиболее высокие содержания элементов-примесей (магний, алюминий, хром, ванадий, скандий, никель) в большинстве случаев типичны для титаномагнетита густовкрапленных и сплошных руд; они входят в состав продуктов распада твердых растворов и образуют изоморфные примеси в магнетите. Для титаномагнетита из оливинсодержащих габбро и пироксенитов характерно повышенное содержание хрома (до 3—4%); в титаномагнетите карбонатитов обнаруживаются ниобий и тантал.

К типоморфным особенностям титаномагнетита относятся и физические свойства, в первую очередь микротвердость. Максимальные значения микротвердости (615—627 кгс/мм²) установлены В. Г. Фоминых (1969) для титаномагнетита с высоким содержанием титана, а более низкие (556—575 кгс/мм²) — для титаномагнетита первоуральско-качканарского типа с небольшим содержанием титана. Микротвердость выше у титаномагнетита сплошных руд по сравнению с титаномагнетитом, образующим вкрапленность. По нашим данным, максимальные значения микротвердости (725—813 кгс/мм²) характерны для титаномагнетита сплошных руд Маткальского массива, содержащих от 2,76 до 4,35% Cr_2O_3 (Карпова, Мартынова, 1970).

Определение магнитных свойств (Фоминых, Глухих, 1968) показало, что более низкие точки Кюри свойственны титаномагнетиту высокотитанистых месторождений, а более высокие — титаномагнетиту малотитанистых рудопроявлений.

Типоморфной для титаномагнетита является ассоциация с апатитом и ильменитом. В некоторых дифференцированных палеозойских плутонах (Патынский, Кизирский) апатит вместе с более поздним аккумуляционным титаномагнетитом наблюдается в значительных количествах до образования апатит-титаномагнетитовых руд. В других массивах протерозойского возраста (Копанский и Гремяха-Вырмес) апатит преимущественно наблюдается в краевых зонах массивов, в породах, содержа-

щих обычно редкую вкрапленность рудных минералов (не более 12—15%), среди которых преобладает ильменит. Приведенные факты свидетельствуют о различном поведении железа, титана и летучих компонентов в магматическом расплаве при формировании отмеченных плутонов.

Таким образом, типоморфные особенности титаномагнетитов могут быть использованы для выяснения условий образования содержащих их пород и руд. Изменение внутреннего строения зерен титаномагнетита при метаморфизме весьма важно для выявления пригодных для обогащения железо-титановых руд.

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАССИТЕРИТА ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАССИТЕРИТ-СИЛИКАТНОЙ И КАССИТЕРИТ-СУЛЬФИДНОЙ ФОРМАЦИЙ

Объектами изучения являлись касситериты месторождений касситерит-сульфидной и касситерит-силикатной формаций, главным образом Приморья, Казахстана и Киргизии. Для этих месторождений характерно замещение касситерита сульфидами и жильными минералами, а также замещение этих минералов касситеритом.

При незначительном метаморфизме руд, формировавшихся в несколько стадий, оказалось возможным выяснить некоторые черты отдельных генераций касситерита. Почти во всех изученных нами месторождениях выделяются четыре генерации касситерита, которые ассоциируются: первая — с кварцем, хлоритом, турмалином или с кварцем и арсенопиритом; вторая — с ранними сульфидами, преимущественно пирротином и халькопиритом; третья — с поздними сульфидами, главным образом с галенитом и сфалеритом; четвертая — с поздним халькопиритом (касситерит образовался по станнину).

Касситерит разных генераций отличается по формам выделений. Кристаллы наиболее раннего касситерита I обычно имеют вид мелких удлиненных тетрагональных призм с пинакоидом, редко с гранями пирамиды. Нередки также скрытокристаллические агрегаты раннего касситерита, частью колломорфные (месторождения Нижнее, Таухинское и др.; рис. 63). Некоторые метаколлоидные выделения касситерита содержат большое количество реликтов минералов вмещающих пород.

Касситерит второй генерации образует каплевидные выделения в пирротине или халькопирите; частью это агрегаты сросшихся тонкопризматических кристаллов.

Для касситерита третьей генерации, особенно широко распространенного в свинцово-цинковых месторождениях, характерны изометрические зерна или тонкоигольчатые кристаллики (до 10—15 мк) и их ветвистые агрегаты или цепочки по трещинам спайности более ранних минералов, преимущественно галенита. Встречаются также субграфические срастания касситерита с галенитом — продукты одновременной кристаллизации этих минералов (рис. 64).

Наиболее поздний касситерит (четвертой генерации) образуется при гипогенном окислении за счет станнина, встречается в виде мельчайших (1—5 мк) желтых изометричных зерен или тонкоигольчатых кристалликов.

Все касситериты содержат мельчайшие включения других минералов. В месторождении Нижнем, где руды залегают в туфах и лавах андезитовых порфиритов, в касситерите первой генерации заключены кварц, турмалин, рутил, а в касситерите четвертой генерации обычны реликты станнина, более редки пирит, халькопирит и магнетит. В месторождении Нижнем отложение раннего касситерита частично носило характер замещения рутила (рис. 65, а, б, в). При помощи электронного



Рис. 63. Колломорфно-зональный касситерит в кварце. Рудопоявление Таухинское. Прозрачный шлик. Увел. 120

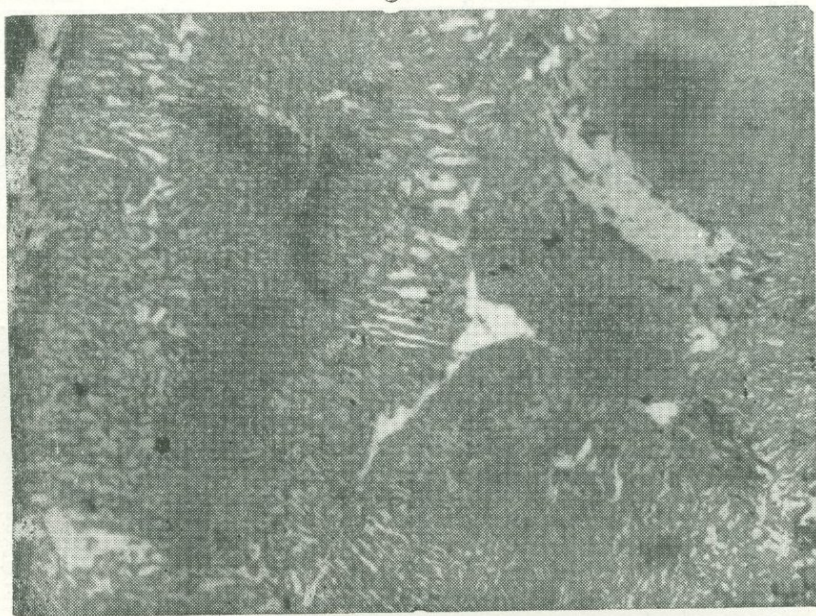


Рис. 64. Галенит-касситеритовый агрегат. Месторождение Средне-Микулинское. Полированный шлик. Увел. 70

Содержание некоторых элементов-примесей в касситеритах (в вес. %)

Формации	Минеральный тип месторождения	Месторождение, образец	Генерация касситерита	Данные количественного спектрального анализа				Данные электронного микронзондирования, химического и полуколичественного спектрального анализов					
				Ta	Nb	In	Sc	Fe	Ti	W	Pb	Cu	S
Касситерит-силикатная	Турмалиновый	Учкошкон (Киргизия), обр. 3405	I	0,0020 32	016 21	0,0025 33	0,0007 12	Не опр.					
		Юбилейный Октябрь (Восточный Казахстан), обр. 779/69 . . .	I	0,0008 2	0,002 2	0,0011 2	0,0013 2	1,0** 1	0,01** 1	0,01** 1	0,011** 1	0,001** 1	Не опр. 3
		Приморье Лучистое, обр. 3030	I	Не обн. 3	0,008 3	0,0024 3	0,0008 3	1,1 3	0,6 3	Не обн. 3	Не обн. 3	Не обн. 3	Не обн. 3
		Лучистое, обр. 3030св***	I	Не обн. 2	Не обн. 2	0,0006 2	Не обн. 2	0,25 3	0,2 3	Не обн. 3	Не обн. 3	Не обн. 3	Не обн. 3
	То же с большим количеством сульфидов Хлоритовый	Нижнее, обр. 741	I	Не обн. 2	Следы 2	0,0030 5	0,0007 2	0,65 3	0,7—0,8 2	Не опр.			
		Нижнее	I	Не опр.				1,7—3,5 5	Не обн. 5	Не обн. 5	Не обн. 5	0,7 5	Не обн. 5
		Лифудзин	I	Не обн. 1	0,0002 1	0,0047 1	0,0003 1	0,18* 3	Следы* 3	0,095* 3	Не опр.		
		Кенцухинское	I	Не обн. 1	Не обн. 1	0,0027 1	0,0004 1	Не опр.					
		Тумбайцинское	I	Не обн. 1	0,0035 1	0,0018 1	0,0013 1	Не опр.					
		Перевальное	I	Не обн. 1	0,0021 1	0,0090 1	0,0005 1	Не опр.					
		Тернистое, обр. 310/67	I	Не обн. 8	0,0011 8	0,0116 5	0,0023 12	Не опр.					

Касситерит-сульфидная	Пирит-хлоритовый	Забайкалье Хапчеранга	I	Не опр.				0,37* 2	0,048* 2	0,036* 2	Нет* 1	Нет* 1	0,0035* 2
		Южно-Харатуйское	I	0,0025 1	0,0070 1	Не опр.		0,7* 1	0,036* 1	0,047* 1	Не опр.		
		Верхний Сайжекон	I	Не обн. 2	0,0039 2	0,0009 2	0,0003 2	0,3** 1	0,1** 1	0,1** 1	Нет** 1	0,0001** 1	Не обн. 2
		Большой Амалат, обр. 5/68	I	0,002 5	0,002 5	0,0002 5	0,0015 6	0,9** 5	0,09** 5	0,04** 5	0,005** 5	0,0006** 5	" "
	Колчеданно-арсенопиритовый	Приморье Таухинское, обр. 877	I	Не опр.				0,4—1,5 2	0,13 2	Не опр.			
		Юбилейное обр. 125	I	Не обн. 3	0,0046 3	0,0004 5	0,0010 3	0,2 3	Не обн. 3	Не обн. 3	Не обн. 3	Не обн. 3	Не обн. 3
		обр. 1579	II	Не обн. 2	Не обн. 2	Не обн. 2	Не опр.						
		обр. Ю-1а	IV	Не опр.				0,1—1,9 4	Не обн. 4	Не опр.			
	Галенит-сфалеритовый	Зимнее обр. 699	I	Не обн. 3	0,0028 3	0,0066 3	0,0004 3	0,2 4	Не обн. 4	Не обн. 4	Не обн. 4	Не обн. 4	Не обн. 4
		обр. 519	III	Не опр.				0,5 4	Не обн. 4	Не обн. 4	0,25—0,45 4	Не обн. 4	Не обн. 4
		обр. 3-97	IV	Не опр.				0,7—1,5 2	0,25—0,08 2	Не опр. 2	Не опр. 2	0,3 2	Не опр. 2
		Средне-Микулинское, обр. 72	III	Не обн. 1	Не обн. 1	0,0003 1	Не обн. 1	0,2—0,5 2	Не обн. 2	Не обн. 2	0,2 2	Не обн. 2	0,2 2
		Большое Синанчинское	III	Не опр.				0,27— —0,318 2	0,016 2	" "	Не опр.	0,08 2	Не опр. 2

691 Примечание. Без звездочки — данные электронного микронзондирования; * — данные химического анализа; ** — данные полуколичественного спектрального анализа; *** — минерал перекристаллизован; в знаменателе показано количество анализов. Аналитики Б. М. Алексеева и К. В. Юркина (ВИМС).

Параметры элементарной ячейки касситеритов (в Å)

Месторождение	Формация	Генерация	Характеристика образцов	a	Δa	c	Δc
Средне-Иппатинское	Касситерит-кварцевая	I	Без примесей (эталон)	4,7359	$3 \cdot 10^{-4}$	3,1850	$3 \cdot 10^{-4}$
Каменское	"	I	С примесями	4,7390	$4 \cdot 10^{-4}$	3,1854	$5 \cdot 10^{-4}$
"	"	I	Без примесей (перекристаллизован)	4,7391	$6 \cdot 10^{-4}$	3,1829	$1 \cdot 10^{-3}$
Учкошкон	Касситерит-силикатная	I	С примесями	4,7383	$1 \cdot 10^{-4}$	3,1857	$3 \cdot 10^{-4}$
Нижнее	"	I	"	4,7380	$1 \cdot 10^{-4}$	3,1861	$1 \cdot 10^{-4}$
"	"	I	" прокаленный	4,7376	$1 \cdot 10^{-4}$	3,1856	$3 \cdot 10^{-4}$
Лучистое	"	I	С примесями и включениями касситерита . .	4,7387	$5 \cdot 10^{-4}$	3,1833	$7 \cdot 10^{-4}$
"	"	I	С меньшим количеством примесей (перекристаллизован)	4,7386	$5 \cdot 10^{-4}$	3,1826	$1 \cdot 10^{-3}$
Юбилейное	Касситерит-сульфидная	I	С примесями	4,7373	$3 \cdot 10^{-4}$	3,1833	$6 \cdot 10^{-4}$
"	"	II	Примесей мало	4,7375	$1 \cdot 10^{-4}$	3,1850	$2 \cdot 10^{-4}$
Зимнее	"	I	С примесями	4,7380	$2 \cdot 10^{-4}$	3,1852	$1 \cdot 10^{-4}$
"	"	III	Примесей мало	4,7380	$1 \cdot 10^{-3}$	3,1860	$1 \cdot 10^{-3}$
"	"	IV	С примесями железа и меди	4,7385	$1 \cdot 10^{-4}$	3,1872	$5 \cdot 10^{-4}$
Таухинское	"	I	С примесями	4,7386	$1 \cdot 10^{-4}$	3,1842	$3 \cdot 10^{-4}$
			Чистая двуокись олова	4,7385	$2 \cdot 10^{-4}$	3,1862	$2 \cdot 10^{-4}$
			Синтетический касситерит без примесей	4,7384	$2 \cdot 10^{-4}$	3,1862	$2 \cdot 10^{-4}$
			То же, прокаленный	4,7385	$2 \cdot 10^{-4}$	3,1858	$4 \cdot 10^{-4}$

Условия съемки: камера РКЭ; кобальтовое излучение; напряжение 35kV; сила тока 15mA; промер на компараторе ИЗА-2.
Аналитик Н. С. Петрова.

микронзонда установлено, что вокруг включений рутила в касситерите имеются зоны с повышенным содержанием титана (см. рис. 65, в). Повышенное содержание железа наблюдается около включений турмалина.

Для касситерита, кристаллизовав которого одновременно с галенитом, характерны тончайшие включения галенита и еще более мелкие включения ближе неопределенного минерала, вероятно, сульфида олова.

Наличие включений в касситерите отражается на его валовом химическом составе. Для касситеритов месторождений касситерит-сульфидной формации примеси тантала, ниобия, скандия и индия не характерны; в касситеритах месторождений касситерит-силикатной формации ниобий и индий содержатся, но в небольших количествах (табл. 25).

Перекристаллизация, которой подверглись многие выделения касситерита, сопровождалась очищением его от примесей. Например, перекристаллизованный касситерит из месторождения Лучистого содержит в 4 раза меньше индия, чем неперекристаллизованный, и значительно меньше других элементов (см. табл. 25).

Параметры элементарной ячейки (табл. 26) у изученных касситеритов поздней генерации несколько больше, чем у ранних касситеритов (месторождения Юбилейное и Зимнее). Вероятно, это объясняется различным содержанием элементов-примесей (железо, титан и др.). В пользу этого допущения

говорят меньшие параметры элементарной ячейки касситерита без примесей из Средне-Иппатинского месторождения и перекристаллизованного касситерита из руд месторождения Лучистого в сравнении с

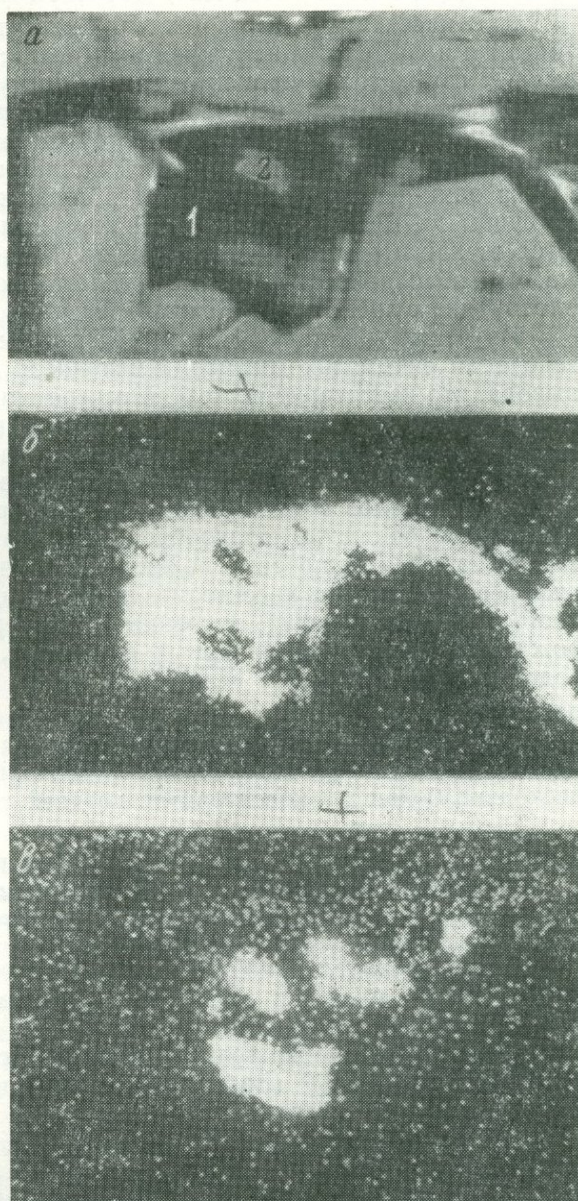


Рис. 65. Замещение рутила касситеритом. Месторождение Нижнее. Увел. 600

а — выделения касситерита (1) с включениями рутила (2) в кварце; фото в поглощенных электронах; б — распределение олова (белое) в том же выделении касситерита; фото в рентгеновском излучении; в) распределение титана (белое) в том же выделении касситерита; фото в рентгеновском излучении

касситеритом из того же месторождения Лучистого или из месторождения Нижнего с большим содержанием примесей (см. табл. 25).

Из анализа изложенного материала вытекают следующие выводы.

1. Касситерит изученных месторождений представлен несколькими генерациями и отличается многообразием форм выделений.

2. В касситерите месторождений касситерит-силикатной формации тантал и вольфрам обнаруживаются редко; содержание ниобия не превышает сотых долей процента, всегда присутствует индий и часто скандий. В касситеритах месторождений касситерит-сульфидной формации тантал и вольфрам практически отсутствуют, а содержание ниобия не превышает первых тысячных долей процента и устанавливается не всегда; на один-два порядка снижается содержание индия и скандия. Касситериты из месторождений этой же формации в Забайкалье отличаются от касситеритов месторождений Приморья присутствием вольфрама, что обусловлено, по-видимому, металлогеническими особенностями оловорудных провинций (Доломанова и др., 1969).

Изучение типоморфных элементов-примесей в касситеритах разных генераций еще только начато. Имеющиеся данные дают основание для вывода, что касситерит четвертой генерации отличается от касситеритов других генераций присутствием железа и меди (результат наследования химического состава при замещении станнина).

3. Преобладание касситеритов, образовавшихся путем замещения других минералов в месторождениях двух рассматриваемых формаций, обусловило большую неоднородность его выделений, которая выражается в наличии включений реликтовых минералов и неоднородности химического состава касситерита вокруг них. Эта характерная особенность позволяет отделить изученные касситериты от касситеритов месторождений высокотемпературных формаций, которые преимущественно содержат сингенетичные включения, часто располагающиеся по зонам роста.

4. Для изученных касситеритов типичны неполная перекристаллизация и колебания значений параметров элементарной ячейки: последние несколько больше у касситеритов поздней генерации, чем у ранних.

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАССИТЕРИТОВ И ВОЛЬФРАМИТОВ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ПРИ ПОИСКАХ И ОЦЕНКЕ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Наиболее характерной типоморфной особенностью касситеритов и вольфрамитов является распределение элементов-примесей, в первую очередь тантала, ниобия, скандия и индия.

Проведено изучение вольфрамитов и касситеритов более чем из 200 месторождений СССР (Забайкалье, Алтай и Северо-Восток). В отборе проб принимали участие И. И. Гетманский, Н. Н. Гречухин, В. Ф. Данильянц, В. П. Максимова, Н. В. Хмара и Г. И. Шумов. Часть образцов была любезно представлена авторам А. Д. Каленовым, М. Г. Руб, Е. И. Доломановой, М. П. Материковым и др. Наиболее детально было изучено распределение тантала и ниобия (1300 определений) и несколько менее детально — скандия (700 определений) и индия (400 определений). Тантал и ниобий определялись химическим методом с бутилродиаминном бж, индий — флуорометрическим методом с этилродиаминном С, скандий — спектральным количественным анализом. Кроме того, на приборе ПМТ-3 определена микротвердость касситеритов из 40 месторождений.

Установлено, что содержание элементов-примесей в вольфрамитах и касситеритах зависит от многих геолого-геохимических факторов, важнейшими среди которых являются формационный тип месторождения, геохимическая специализация регионов и отдельных рудных узлов, со-

став вмещающих пород, положение месторождения относительно материнской интрузии.

Данные по типоморфным особенностям касситеритов и вольфрамитов различных рудных формаций приведены в табл. 27.

Тантал, как давно установлено для касситеритов Я. Д. Готманом, А. М. Болдыревой, И. Ф. Григорьевым, Е. И. Доломановой и др., а позднее для вольфрамитов А. М. Быбочкиным, Л. З. Быховским и др., концентрируется в рассматриваемых минералах высокотемпературных месторождений — пегматитовой, апогранитовой, грейзенизированных гранитов и касситерит-вольфрамит-кварцевой формаций.

Ниобий по особенностям распределения в вольфрамитовых и касситеритовых близок к танталу, он распространен значительно шире и встречается в минералах месторождений различных генетических типов.

Скандий в повышенных количествах устанавливается лишь в вольфрамитовых и касситеритовых месторождений касситерит-вольфрамит-кварцевой и апогранитовой формаций.

Индий содержится не только в касситеритовых и вольфрамитовых месторождений относительно низкотемпературных формаций (касситерит-силикатно-сульфидной и касситерит-сульфидной), как это принято считать, но и в тех же минералах из апогранитов: кроме того, индий нередко отмечается в касситеритовых и особенно в вольфрамитовых месторождений касситерит-вольфрамит-кварцевой формации.

Важным типоморфным признаком могут служить количественные соотношения элементов-примесей и прежде всего отношение Nb : In, которое уменьшается от пегматитовых месторождений (десятки тысяч) к касситерит-сульфидным (около единицы и меньше). Довольно типичными для отдельных формаций являются отношения Nb : Ta и Sc : In (см. табл. 27).

Характерным типоморфным признаком касситерита является твердость, которая закономерно увеличивается от пегматитовой к касситерит-сульфидной формации (см. табл. 27). Результаты, полученные при изучении зависимости твердости от общего содержания пятиокисей тантала и ниобия в касситеритовых месторождений Увального (касситерит-кварцевая формация, Забайкалье) и Депутатского (касситерит-силикатно-сульфидная формация, Якутия), а также месторождений касситерит-кварцевой формации Забайкалья, не показали такой зависимости.

Твердость относится к структурно-чувствительным свойствам минерала и поэтому зависит не только от изменения его химического состава, но и от дефектности структуры, ультрамикроструктуры, наличия субмикроскопических включений других минералов. Влияние каждого из перечисленных факторов изменяется в зависимости от физико-химических условий образования минерала, т. е. определяется формационным типом месторождения.

Содержание отдельных элементов-примесей в касситеритовых и вольфрамитовых месторождений одной и той же формации зависит от региональных геологических факторов. В табл. 28 приведены данные о содержании элементов-примесей и их количественных соотношениях в касситеритовых и вольфрамитовых месторождений касситерит-вольфрамит-кварцевой формации различных рудных регионов. Забайкалье и Северо-Восточная Якутия отличаются повышенными содержаниями тантала в вольфрамитовых и касситеритовых; для Центрального Казахстана и Северо-Восточной Якутии характерны повышенные содержания скандия в вольфрамитовых. Наиболее низкие концентрации скандия свойственны вольфрамитам Горного Алтая, а тантала и ниобия — вольфрамитам и касситеритам Верхне-Колымского рудного района. В последнем касситеритовых даже высокотемпературных месторождений касситерит-кварцевой формации (Бутугычакское и Грядинское) содержат меньше тантала и

Примеси и микротвердость касситеритов и вольфрамитов различных формаций

Формация*	Минерал	Содержание, г/т				Отношения			Микротвердость, кгс/мм ²
		Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Sc	In	Nb/Ta	Nb/In	Sc/In	
		От--до Среднее				От--до Среднее			
Пегматитовая	Касситерит	2000—35600	600—30500	He обн.—20	He обн.	0,04—1,2			890—1220
		15000	10000			1,6	> 10000		1090
	Касситерит	2400—25600	2700—44800	10—200	21—79	0,2—4,3	300—600	0,1—5	824—1176
		10000	20000	~100	40	2	400	3	980
Апогранитовая	Вольфрамит	4500—7600	11000—16000	350—650	130—160	1,8—2,2	45—75	2,8—4	
		6000	14000	500	150	2	60	3,5	
Грейзенизированных гранитов	Касситерит	30—130	2100—2700	90—110	60—75	15—60	20—30	1,2—1,8	980—1290
		80	2400	100	70	25	25	1,5	1120
Скарновая	Вольфрамит	2000—16000	3000—15700	46—70	1,6—2	0,6—3,7	1500—7000	23—31	
		5700	9100	55	2	1,6	~3300	30	
	Касситерит	He обн.—37	11—500	6—13	9—53	9—30	0,15—39	0,2—1,5	1069—1434
		?	250	9	20	~10		~1	1230
Касситерит-вольфрамит-кварцевая**	Касситерит	7—4300	60—20500	9—710	0,1—44,2	0,5—20	18—1450	3—205	890—1462
		600	2300	100	7	7	300	50	1150
	Вольфрамит	6—9700	90—15000	5—5000	0,5—30	1—59	9—5360	3—400	
		~500	3000	300	5	15	1000	50	
Касситерит-силикатно-сульфидная	Касситерит	He обн.—420	10—1000	3—60	4—170	0,7—39	0,2—19	0,1—9	934—1506
		35	150	25	45	~9	3	1	1250
	Вольфрамит	<10—80	30—150	<10—50	4—14	0,5—15	3,6—26	1—10	
		15	70	30	8	7	6	4	
Касситерит-сульфидная	Касситерит	<2—40	<50—180	He обн.—50	10—55	4,5—20	2—7		1069—1506
		15	100	15	25	~7	5	<1	1300

Примечание. Таблица составлена с учетом данных Я. Д. Готмана, И. И. Четырбоцкой, М. В. Кузьменко, Е. И. Доломановой, В. В. Иванова и других исследователей о содержании элементов-примесей в касситеритах и вольфрамитах.

* В основу положена классификация Е. А. Радкевича (1968).

** Представлена непрерывным формационным рядом от касситерит-кварцевой до вольфрамит-кварцевой формации.

Примеси в вольфрамитах и касситеритах месторождений касситерит-вольфрамит-кварцевой формации

Регион	Минерал	Содержание, г/т								Отношения		
		Ta ₂ O ₅		Nb ₂ O ₅		Sc		In		Nb/Ta	Nb/In	Sc/In
		Количество месторождений	От—до Среднее	Количество месторождений	От—до Среднее	Количество месторождений	От—до Среднее	Количество месторождений	От—до Среднее	От—до Среднее		
Центральный Казахстан	Вольфрамит	9	20—630	13	1100—5900	34	50—5000	Нет свед.	6—53		Нет свед.	
			240		2650		650		17			
Калбинский рудный район	Вольфрамит	12	50—435	12	1500—7250	7	18—600	7	0,5—5,9	7—26	760—2560	20—106
			250		4100		170		2,4	14	1640	56
Горный Алтай	Вольфрамит	12	26—1100	12	630—6900	6	18—58	8	0,9—8,5	5,4—20,6	52—5360	3—43
			190		2400		35		2,8	15	1170	23
Забайкалье	Касситерит	17	30—4200	17	450—20500	11	9—465	7	0,1—44,2	0,5—20	5—1450	3—127
			780		3100		85		11	8	675	41
	Вольфрамит	46	30—9700	46	290—15000	42	5—470	19	0,6—30	1—59	9—4500	3,5—400
			870		4200		100		6	15	1080	45
Северо-Восточная Якутия	Касситерит	7	30—4300	7	500—5900	4	10—710	4	1,7—7,2	0,8—14,2	172—398	1,4—205
			1020		2100		300		3,7	5	267	104
	Вольфрамит	5	30—1950	5	130—5320	3	60—2720	3	3,7—26	2,4—19,4	140—268	8,4—200
			460		1800		950		12,4	7	224	78
Верхне-Колымский рудный район	Касситерит	4	7—130	4	64—370	4	30—270	4	1,5—11	2,4—19	18—87	3—180
			40		230		235		5	11	44	61
	Вольфрамит	2	6—8	2	90—110	2	54—1000	2	1,8—2,8	13—32	22—43	30—357
			7		100		530		2,3	22	33	

ниобия, чем касситериты касситерит-силикатно-сульфидных месторождений Забайкалья. В то же время по содержанию скандия, отношению Sc к Sn и микротвердости они типичны для касситеритов месторождений касситерит-кварцевой формации.

В отдельных рудных районах, как, например, Полоусненском (Северо-Восточная Якутия), касситериты месторождений касситерит-силикатно-сульфидной формации (Депутатское) содержат больше скандия, чем касситериты некоторых месторождений касситерит-кварцевой формации Забайкалья (Алдакачан, Зун-Ундур, Майское и др.).

Однако и в пределах отдельных регионов содержание элементов-примесей часто сильно варьирует и в значительной мере зависит от локальных геохимических особенностей отдельных рудных узлов. Так, в Забайкалье повышенные содержания Ta_2O_5 (0,1% и более) в касситеритах и вольфрамитах характерны лишь для месторождений и рудопроявлений узлов с танталовой минерализацией и залегающих в материнских гранитах или в непосредственном их экзоконтакте. Это отмечается для Калбы, где повышенные концентрации тантала установлены лишь в касситеритах из тел, расположенных в пегматитовых полях с танталовой минерализацией. В некоторых рудных узлах вольфрамиты и касситериты обогащены скандием. В Горном Алтае и на Калбе при общих низких содержаниях скандия в вольфрамитах (десятки г/т) резко выделяются месторождения вольфрама, связанные с Миролюбовским выступом (500 г/т скандия), в Забайкалье — месторождения Соктуйского и Этыкинского рудных узлов, а также месторождения, приуроченные к Хуху-Челотуйскому массиву.

Положение месторождения относительно материнской интрузии и состав вмещающих пород также влияют на содержание элементов-примесей в касситеритах и вольфрамитах. Наиболее высокие концентрации тантала и ниобия в вольфрамитах и касситеритах рудных тел, расположенных в пределах материнских интрузий, а самые низкие — для тех же минералов из рудных тел, наиболее удаленных от источника рудного вещества. По мере удаления от гранитного массива концентрация тантала и ниобия в вольфрамитах и касситеритах уменьшается («Танталоносность вольфрамитов...», 1967; С. Ф. Лугов, 1967 г.).

Закономерности распределения скандия и индия являются более сложными. Содержание скандия по мере удаления от материнских массивов в касситеритах и вольфрамитах чаще всего уменьшается, но иногда в вольфрамитах даже на значительном удалении от интрузива оно заметно не изменяется (Байназар); известны месторождения, в которых содержание скандия в касситеритах с глубиной даже падает. Отмеченные особенности объясняются, по-видимому, несколькими причинами. Одна из них — различная подвижность соединений скандия в рудных растворах разного состава. Кроме того, в ряде случаев можно предположить заимствование скандия из вмещающих пород; об этом свидетельствует возрастание содержания скандия в вольфрамитах из рудных тел, залегающих в гранодиоритах, которые отличаются повышенным содержанием скандия по сравнению с гранитоидными и осадочными алюмосиликатными породами. На распределение скандия может также влиять и изменение минерального состава руд, так как с появлением в них вольфрамита касситериты могут обедняться скандием.

Поведение индия в первую очередь зависит от изменения минерального состава руд (Иванов и др., 1967). В целом характерно увеличение содержания индия в касситерите по мере удаления от материнской интрузии («Элементы-примеси в минералах...», 1966).

В алюмосиликатных породах содержание тантала, ниобия, а часто и скандия довольно закономерно уменьшается по мере удаления от материнской интрузии. В карбонатных породах содержание тантала, ниобия и скандия резко падает даже вблизи материнской интрузии. Индий

в касситеритах отдельных скарных месторождений обнаруживается в несколько повышенных количествах (до 59 г/т).

Данные по типоморфным особенностям касситеритов и вольфрамитов позволяют выделить две группы рудных формаций: к первой относятся месторождения пегматитовой, апогранитовой, касситерит-кварцевой формаций, отчетливо различающиеся между собой по этим особенностям; ко второй — месторождения скарновой, касситерит-силикатно-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций. Месторождения рудных формаций второй группы по примесям, характерным для состава касситеритов и вольфрамитов, а также по микротвердости касситеритов не имеют существенных различий.

Наиболее надежным является установление формации по совокупности признаков: составу элементов-примесей в минералах, их индикаторным отношениям и микротвердости касситеритов. Определение формации по концентрации одного элемента или только по микротвердости может привести к неоднозначным результатам. Например, индий в повышенных количествах может содержаться в касситеритах месторождений как касситерит-силикатно-сульфидной и касситерит-сульфидной формаций, так и в апогранитовой; однако для последней всегда характерны резко повышенные содержания тантала и ниобия в касситеритах и их низкая микротвердость. Касситериты из пегматитов и апогранитов незначительно отличаются по содержанию тантала и ниобия и микротвердости, но различаются по концентрации скандия и индия.

Не менее важными являются и индикаторные отношения отдельных элементов, прежде всего Nb/In. Для выделения отдельных формаций (пегматитовой, апогранитовой и касситерит-кварцевой) может быть использовано отношение Nb/Ta, а для разделения касситерит-кварцевой и касситерит-силикатно-сульфидной формаций — отношение Sc/In.

Значительный интерес представляет определение микротвердости касситерита (ввиду сравнительной простоты метода), особенно для установления связи россыпи с коренными источниками и определения роли каждого из источников в ее формировании.

При определении формационного типа месторождения необходимо учитывать геохимические особенности регионов и рудных узлов и по возможности положение рудных тел относительно материнской интрузии.

Танталосодержащие касситериты и вольфрамиты с успехом могут использоваться при поисках танталовых руд (Гинзбург, 1954; «Танталосодержащие вольфрамиты...», 1967).

Состав, концентрация и отношения элементов-примесей в вольфрамитовых и касситеритовых месторождениях отражают в определенной мере геохимические особенности материнских гранитов и режим связанного с ними рудного процесса и могут служить одним из признаков связи оруденения с определенными комплексами гранитоидов или отдельными интрузивными массивами.

Вольфрамиты и касситериты из месторождений и рудопроявлений, генетически связанных с гранитоидами единого комплекса, характеризуются близкими содержаниями элементов-примесей, прежде всего тантала и ниобия, при этом вольфрамиты содержат их в 1,3—5 раз больше, чем касситериты. В то же время вольфрамиты и касситериты, связанные с разновозрастными комплексами или интрузивными фазами, отчетливо различаются по содержаниям и отношениям элементов-примесей.

Для оценки уровня эрозионного среза и прогноза оруденения на глубину могут быть использованы данные об изменении содержания элементов-примесей и их индикаторных отношений в касситеритах и вольфрамитовых месторождениях. Закономерности, установленные в пределах определенных рудных узлов, могут использоваться в других районах

с большой осторожностью и с учетом конкретных геолого-геохимических особенностей.

Дальнейшее изучение типоморфных особенностей вольфрамитов и касситеритов несомненно расширит возможности их использования в практике поисково-разведочных работ.

ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАЛЬЦИТА

Кальцит — один из самых распространенных минералов рудных месторождений различных генетических типов. При формировании многих месторождений он выделялся на протяжении длительного промежутка времени, при различных температурах и с различными минералами. Наиболее высокие температуры образования природного кальцита 600—650° С. Состав и некоторые физические свойства кальцита зависят от физико-химических условий его образования.

Были изучены эндогенные кальциты из месторождений, формировавшихся в различных температурных условиях: из карбонатитов (Сетте-Дабан, Кольский полуостров), контактово-метасоматических месторождений (Слюдянка), кальцитовых жил в миаскитах (Вишневые горы, Ильменские горы), скарнов (Тетюхе, Дашкесан, Алтын-Топкан), из высокотемпературных гидротермальных месторождений (Кличка, оловорудные месторождения Киргизии), среднетемпературных оловорудных и золото-свинцовых (Хапчеранга, Дарасун, Восточная Киргизия) и низкотемпературных (Чаувай, месторождения исландского шпата Сибирской платформы) месторождений. Месторождения, из которых взяты изученные образцы, связаны с интрузивными породами различного состава: ультраосновными — щелочными (карбонатиты), основными (исландский шпат Сибирской платформы), щелочными (Вишневые горы, Ильменские горы), субщелочными (Слюдянка), кислыми (Алтын-Топкан, Дарасун). Всего исследовано 235 образцов (10—30 по каждому месторождению). Определялись суммарное содержание FeO и MnO в кальцитах¹, магнитная восприимчивость, условные потенциалы ионизации и светосумма термолюминесценции кальцита.

Полученные данные позволили разделить все эндогенные кальциты на пять групп. Входящие в них кальциты различаются по содержанию FeO+MnO, физическим свойствам и температуре образования. Последняя для изученных кальцитов непосредственно не определялась. Для суждения о возможных ее интервалах были использованы литературные данные о температурах гомогенизации газовой-жидких включений в кальцитах (Ермаков, 1950; Соколов, Эпштейн, 1969 и др.), а также характер соответствующих минеральных ассоциаций.

I группа — наиболее высокотемпературные кальциты (650—400° С) — кальциты карбонатитов I и II стадий, ранний кальцит скарнов (парагенный с гранатами и пироксеном), кальцит диоксидовых жил Слюдянки. Содержат в среднем² 0,2—0,3% FeO+MnO.

II группа — ранние гидротермальные кальциты сульфидной стадии (400—250° С). В карбонатитах им соответствуют карбонаты III и IV стадий, главным образом доломиты и анкериты. К этой же группе принадлежат кальциты рудной стадии из кальцитовых жил в миаскитах Вишневых гор, которые по характеру термолюминесценции относят сюда же В. А. Кононова (Кононова, Таращан, 1968). Кальциты этой группы содержат в среднем 3,2% FeO+MnO.

¹ Впервые изменение суммарного содержания FeO и MnO в различных генерациях кальцита было рассмотрено Н. Н. Мозговой для месторождения Тетюхе.

² Все содержания даются в весовых процентах.

III группа — более поздний кальцит сульфидной стадии (250—150°С). Содержит около 1,6% FeO+MnO.

IV группа — кальцит, выделяющийся в сульфидных месторождениях с флюоритом, цеолитами и поздним кварцем, после рудных месторождений, а также кальцит низкотемпературных гидротермальных месторождений (150—50°С). Содержит около 0,5% FeO+MnO. Это гидротермальные кальциты с наименьшим содержанием железа и марганца.

V группа — самые поздние кальциты (50°С и ниже), частично, по-видимому, гипергенные. Содержание FeO+MnO в некоторых кальцитах этой группы возрастает в среднем до 3,5% (Тетюхе, Кличка, Вишневые горы), в других приблизительно такое же, как в кальцитах IV группы (Чаувай). Те и другие могут встречаться в одних и тех же месторождениях (Дашкесан, Алтын-Топкан).

Таким образом, содержание FeO+MnO в кальците зависит от температуры его образования, возраста от I группы кальцитов ко II, постепенно уменьшаясь к III и IV и снова возрастая в V группе. Суммарное содержание FeO и MnO кальцитов отдельных месторождений может отклоняться от средних величин, но ход его изменения по мере падения температуры одинаков для месторождений различных типов.

Для изученных кальцитов была измерена магнитная восприимчивость. Чистый кальцит — минерал диамагнитный, величина его магнитной восприимчивости отрицательная ($-0,385 \cdot 10^{-6}$ см³/г). Примесь парамагнитных ионов Fe²⁺ и Mn²⁺ изменяет его магнитные свойства; он становится парамагнетиком. Линейная зависимость магнитной восприимчивости от количества парамагнитных ионов дает возможность оценить содержание примеси в кальците по величине магнитной восприимчивости (Велихова, Добровольская, 1970). Этот метод позволяет также отличать изоморфную примесь парамагнитных ионов от механической примеси магнитных минералов.

Величина магнитной восприимчивости χ (см³/г) изученных кальцитов изменяется от $-0,38 \cdot 10^{-6}$ см³/г для наиболее чистых кальцитов до $+20,8 \cdot 10^{-6}$ см³/г для кальцитов, богатых примесями железа и марганца. Ход изменения величины магнитной восприимчивости кальцитов от более высокотемпературных образований к более низкотемпературным полностью повторяют ход изменения суммарного содержания FeO+MnO. Характер этого изменения не зависит от типа месторождения.

Изменение количества примеси железа и марганца в кальцитах определяется прежде всего концентрацией этих компонентов в минералообразующей среде. По-видимому, эта концентрация максимальна в период выделения основной массы сульфидов. Больше количество железа и марганца осаждается на начальных этапах (собственные минералы железа и марганца или их изоморфные примеси в других минералах). С понижением температуры концентрация железа и марганца в растворах уменьшается. При процессах гипергенеза она может вновь возрастать вследствие разложения более ранних минералов.

Состав примесей в кальците в значительной степени зависит также от кислотности — щелочности растворов. Кислотность постмагматических растворов, согласно Д. С. Коржинскому, закономерно изменяется по мере понижения температуры. Изменение кислотности растворов должно отражаться как на парагенезисе минералов, так и на содержании в них изоморфных примесей. Повышение кислотности благоприятствует замещению более электроположительных металлов менее электроположительными (замещению Ca²⁺ на Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺ и TR³⁺).

Кислотно-основные свойства кальцитов различного состава можно сопоставить, основываясь на величине условного потенциала ионизации Y (ккал/моль), рассчитанной В. А. Жариковым по их химическому составу. Ход изменения условного потенциала ионизации кальцита от I группы к V повторяет ход изменения суммарного содержания в них

FeO и MnO. Величина условного потенциала ионизации кальцита возрастает при переходе от кальцитов I группы к кальцитам II группы, постепенно уменьшается к кальцитам III и IV групп и слегка возрастает у кальцитов V группы.

Закономерно изменяется в течение постмагматического минералообразования также термолюминесценция кальцита. На кривых термо-высвечивания эндогенных кальцитов в подавляющем большинстве случаев наблюдается не более двух пиков; кальциты осадочных пород обычно дают три пика (Овчинников, Максенков, 1963). Положение максимумов на кривых довольно постоянно. По-видимому, дефекты, на которых происходит запасание светосуммы, одинаковы во всех типах кальцита.

Светосумма термовысвечивания различных кальцитов отличается весьма существенно. Для сравнения удобно использовать светосумму высокотемпературного пика ($220-280^{\circ}\text{C}$), поскольку он характерен для большего числа образцов, чем низкотемпературный ($160-190^{\circ}\text{C}$). Наибольшая величина светосуммы термолюминесценции характерна для кальцитов с наименьшим содержанием железа и марганца: для высокотемпературных кальцитов (группа I) и для низкотемпературных после-сульфидных кальцитов (группа IV). У кальцитов сульфидной стадии и поздних, частично гипергенных кальцитов термолюминесценция слабая или отсутствует совсем. Максимальная термолюминесценция наблюдается при содержании MnO около 0,1—0,2%, что согласуется с литературными данными (Medlin, 1959). При больших содержаниях MnO наблюдается концентрационное тушение термолюминесценции.

При содержании $\text{FeO} + \text{MnO} > 3\%$ термолюминесценция не наблюдалась. Светосумма термолюминесценции, таким образом, находится в обратной зависимости от содержания $\text{FeO} + \text{MnO}$. Она резко падает при переходе от кальцитов I группы к кальцитам II группы, возрастает у кальцитов III группы и особенно IV группы; к кальцитам V группы светосумма термолюминесценции снова падает. Указанный характер изменения светосуммы термолюминесценции характерен для различных месторождений.

Изменение содержания $\text{FeO} + \text{MnO}$, а также некоторых физических свойств от более высокотемпературных кальцитов к более низкотемпературным одинаково для месторождений различных генетических типов, связанных с разнообразными интрузивными породами. Поэтому суммарное содержание FeO и MnO, магнитная восприимчивость и термолюминесценция кальцитов не могут характеризовать тип месторождения или его связь с породами определенного состава. Однако эти особенности могут оказать помощь в установлении физико-химических условий образования кальцита и его места в гидротермальном процессе.

СИЛИКАТЫ

ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ СОСТАВА СЛЮД РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Объектами исследований служили слюды танталовых (формация танталоносных гранитов) и бериллиевых (грейзеновая и березитовая формации) месторождений.

Для танталосных метасоматически измененных гранитов характерно преимущественное распространение литиевых слюд, отмечаются также слюды биотитового ряда и мусковиты. В бериллиевых месторождениях грейзеновой и березитовой формаций, приуроченных, как правило, к осадочно-метаморфическим породам надинтрузивных зон, наряду с мусковитами широко распространены слюды биотитового ряда; встречаются также протолитиониты и фенгиты.

Состав слюд метасоматически измененных танталоносных гранитов в значительной мере определяется наследованием состава первичных слюд исходных магматических пород, который в наибольшей степени зависит от степени их щелочности. Кроме того, на особенности состава метасоматических слюд влияет состав гидротермальных растворов (кислотность — щелочность, обогащенность летучими и другими компонентами).

Для разных стадий формирования танталовых месторождений характерна закономерная смена магнезиально-железистых слюд с незначительным содержанием лития маложелезистыми литиевыми слюдами. При метасоматическом изменении гранитов биотит и мусковит сменяются лепидолитом (Ситнин и др., 1963; «Слюды метасоматически измененных гранитов...», 1970). Для субщелочных гранитов типична смена биотита криофиллитом (железистым лепидолитом) (Кудрин и др., 1965).

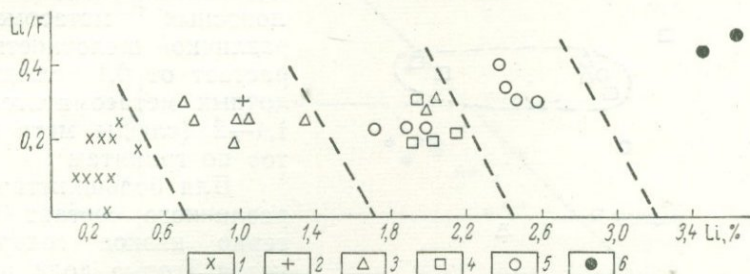


Рис. 66. Величины Li/F различных литиевых слюд

1 — литиевый биотит; 2 — протолитионит; 3 — циннвальдит; 4 — криофиллит; 5 — лепидолит; 6 — полилитионит

Танталоносные щелочные метасоматиты, близкие по составу к щелочным гранитам, характеризуются наибольшим разнообразием слюд — от мусковита фенгитового типа до высокожелезистых лепидомеланов, содержащих 0,4—1,0% окиси лития. Хотя литиевые слюды не типичны для щелочных метасоматитов, местами наблюдается полилитионит, образовавшийся в поздние этапы метасоматического процесса в связи с эгиринизацией литиевого рибекита (Петрова, Скоробогатова, 1961).

Характерной особенностью литийсодержащих и литиевых слюд из танталоносных метасоматитов кислых и субщелочных гранитов является их высокая железистость при значительном преобладании двухвалентного железа над трехвалентным. Содержание магния невелико (десятые доли процента). Для всех слюд отмечается преобладание фтора над гидроксилом (до существенно фтористых лепидолитов).

Отношение Li/F литиевых слюд отражает концентрацию фтора в минералообразующих растворах (Гинзбург, 1957). Обычно в лепидолитах из пегматитов этот коэффициент приближается к единице; у литиевых слюд редкометальных метасоматических месторождений он значительно ниже (0,2—0,4). Это свидетельствует о высокой концентрации фтора в растворах поздних этапов постмагматического процесса (рис. 66).

При метасоматозе от ранних генераций слюд к поздним значительно увеличивается содержание кремнезема и уменьшается содержание титана. Содержание алюминия в слюдах ряда мусковит-лепидолит резко уменьшается, а в слюдах ряда биотит — лепидолит увеличивается.

Несомненно типоморфное значение содержания в слюдах элементов-примесей. Литийсодержащие биотиты и мусковиты танталоносных метасоматитов характеризуются повышенным содержанием тантала и ниобия (в 7—20 раз больше по сравнению с безрудными гранитами). Наблюдается тенденция к уменьшению содержания тантала и ниобия

в слюдах поздних генераций с образованием колумбита, танталита, микролита, стрюверита (Ситнин и др., 1963). Все литийсодержащие биотиты обогащены рубидием ($K/Rb=20-52$). В существенно литиевых слюдах содержание рубидия еще выше ($K/Rb=10-3$). Содержание рубидия в слюдах связано прямой зависимостью с содержанием в них лития (рис. 67).

Отношение Li/Rb служит индикатором кислотности — щелочности минералообразующей среды (Шмакин и др., 1964). Увеличение этого отношения с ростом содержания лития и рубидия в слюдах ряда биотит —

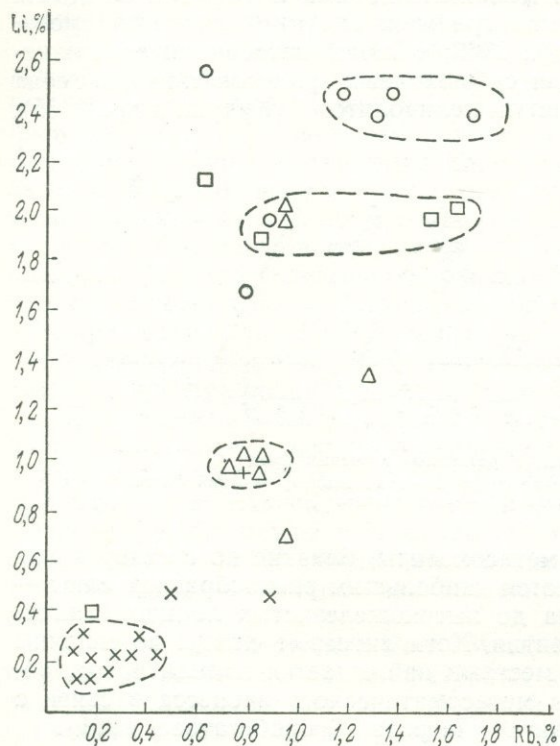


Рис. 67. Соотношение между содержанием лития и рубидия в слюдах ряда биотит — лепидолит. Условные обозначения см. на рис. 66. Оконтурены области преобладания одной из слюд

лепидолит подтверждает представление о возрастании кислотности метасоматических растворов в ходе процесса. Отношения Li/Rb однотипных слюд из танталоносных метасоматитов различной щелочности возрастает от 0,1 (слюды щелочных метасоматитов) до 1,4—2 (слюды метасоматитов по гранитам).

Для большинства слюд различного состава характерно низкое содержание цезия (сотые доли процента), которое не зависит от щелочности материнских пород. В редких случаях литиевые слюды содержат 0,4—0,5% цезия, что по мнению А. И. Гинзбурга и О. Д. Ставрова, обусловлено геохимической специализацией провинций. Типоморфное значение для изученных слюд имеют галлий и германий, содержание которых на 1—2 порядка выше по сравнению с аналогичными разновидностями слюд из безрудных пород.

В противоположность танталовым месторождениям бериллиевые месторождения грейзеновой и березитовой формаций находятся на том или ином расстоянии от контактов материнских интрузивов, где развиты разнообразные породы. Состав слюд бериллиевых месторождений отражает влияние температуры минералообразования, степень метасоматической переработки исходных пород и их особенности состава, удаленность от материнского интрузива, положение в метасоматической колонке. Разнообразие факторов, влияющих на состав слюд, нередко затрудняет оценку их типоморфного значения.

Слюды бериллиевых месторождений (особенно из метасоматических пород) весьма точно отражают относительные колебания содержания в них алюминия, железа и магния. Содержание алюминия в слюдах обычно выше, чем в исходных породах. Типичны слюды ряда сидерофиллит — флогопит. Высокоглиноземистые сидерофиллиты и протолитиониты характерны для высокотемпературных кварцевых или полевошпатовых жил (рис. 68).

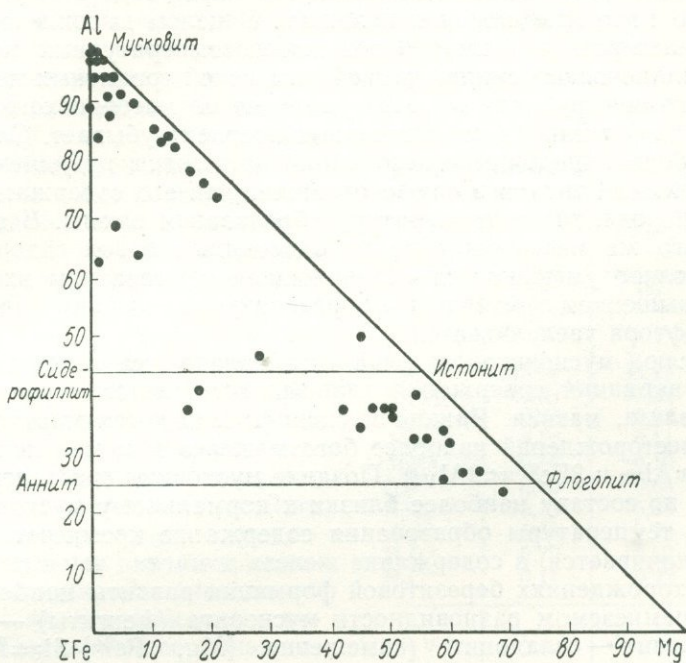


Рис. 68. Соотношение между содержанием алюминия, магния и железа в слюдах бериллиевых месторождений

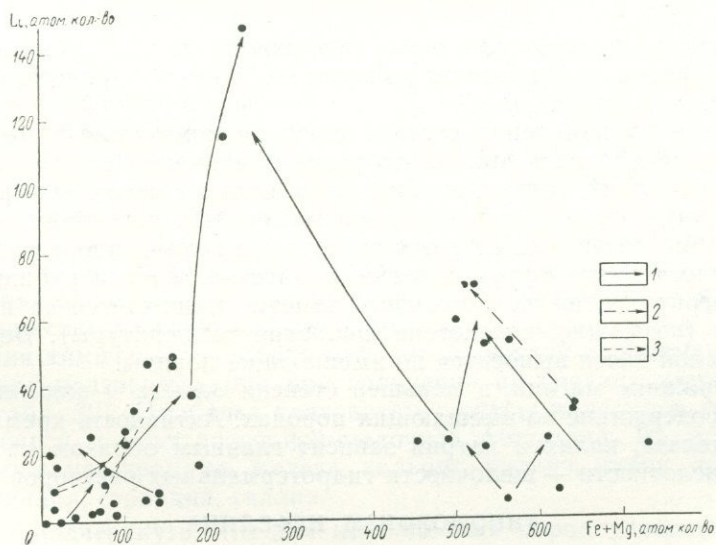


Рис. 69. Соотношение между содержанием Li и Fe+Mg в слюдах бериллиевых месторождений

Типоморфное значение для слюд бериллиевых месторождений имеет также содержание лития, рубидия, титана, натрия и фтора. Содержание лития в слюдах увеличивается по мере приближения к материнскому интрузиву, в котором распространены литиевые слюды резко увеличивается (рис. 69). В слюдах околожильных пород содержание лития возрастает по мере приближения к жилам. В целом высокие содержания лития характерны для слюд более высокотемпературных месторождений (бериллиеносные скарны и грейзены полей гранитных пегматитов).

Содержание рубидия по мере удаления от материнского интрузива или от рудной жилы (в околожильных ореолах) убывает. Слюды относительно более «щелочных» ассоциаций обогащены рубидием.

Содержание титана в слюде отражает как его содержание во вмещающей породе, так и температуру образования слюды. В слюдах одного и того же месторождения из однотипных пород содержание титана отчетливо уменьшается с понижением температуры их образования. С повышением температуры образования, как правило, содержание в слюдах фтора увеличивается.

Для слюд мусковитового ряда устанавливаются некоторые закономерности вариаций содержания главных компонентов — кремния, алюминия, железа, магния. Ранние мусковиты высокотемпературных грейзеновых месторождений наиболее богаты железом и магнием (замещения $Fe^{3+} \rightleftharpoons Al_{VI}$ и $3Fe^{2+} \rightleftharpoons 2Al_{VI}$). Поздние мусковиты грейзеновых месторождений по составу наиболее близки к нормальному мусковиту. С понижением температуры образования содержание кремнезема в мусковитах увеличивается, а содержание железа и магния уменьшается.

В месторождениях березитовой формации развиты наиболее обогащенные кремнеземом разновидности мусковита (фенгиты) — члены серии мусковит — селадонит (замещения $[Mg, Fe^{2+}] Si \rightleftharpoons Al_{VI}Al_{IV}$ и $Fe^{3+} \rightleftharpoons Al_{VI}$). Количество изоморфных примесей в слюдах увеличивается от ранних генераций к поздним; при этом вместо обычной для мусковитов политипной разновидности $2M_1$ наиболее поздние низкотемпературные фенгиты представлены политипными разновидностями $1M$, $1M-2M_1$, $2M_1-2M_2$.

По геологическому значению содержания лития, рубидия, титана, натрия и фтора в мусковитах аналогичны триоктаэдрическим слюдам бериллиевых месторождений.

Данные об изменении состава слюд редкометальных месторождений позволяют сделать вывод, что такие компоненты слюды, как литий, рубидий, бериллий, тантал, ниобий, фтор, имеют существенно различную миграционную способность в постмагматических растворах. Так, тантал и ниобий почти не выносятся за пределы интрузивного массива. Основная масса лития также остается в массиве. Фтор и рубидий интенсивно мигрируют, но их активность заметно понижается за пределами массивов (возможно, вследствие снижения температуры). Бериллий в значительной части выносится во вмещающие породы.

Содержание магния, в меньшей степени железа и алюминия отражает их содержание во вмещающих породах. Активность кремния, алюминия, железа, калия и натрия зависит главным образом от температуры и кислотности — щелочности гидротермальных растворов.

ТИПОМОРФИЗМ НЕФЕЛИНА

Химический состав нефелина зависит от ряда факторов, ведущим из которых является состав исходной магмы. С целью исследования типоморфных особенностей нефелинов для каждой формации щелочных пород, выделенных Ю. М. Шейнманном, Ф. Р. Апельциным и Е. А. Нечаевой (Шейнманн и др., 1961), сопоставлены результаты 180 полных химических анализов, выполненных за последние 50 лет, и более чем 600 определений редких щелочей, бериллия, стронция и галлия.

Данные всех химических анализов, пересчитанные на молекулы нефелина ($\text{NaAlSiO}_4\text{—Ne}$), кальсилита ($\text{KAlSiO}_4\text{—Ks}$) и кварца ($\text{SiO}_2\text{—Q}$), нанесены на диаграмму (рис. 70). В ее нижнем поле сосредоточены преимущественно нефелины формации ультраосновных-щелочных пород, в верхнем поле — нефелины гранитоидной щелочной формации. Нефелины габброидной щелочной формации характеризуются относительно широким диапазоном содержаний избыточных молекул кремнезема и преимущественно занимают среднюю часть диаграммы.

Еще более отчетливо выявилось различие в составе нефелина ассоциаций (парагенезисов) с полевым шпатом и без полевого шпата. 77% нефелинов, содержащих более 4% кварцевой молекулы (Q), сопровождаются полевым шпатом, тогда как из нефелинов, содержащих менее 4% Q, 78% относятся к бесполевошпатовым ассоциациям. Ввиду столь отчетливого их разделения по содержанию избыточных молекул кремнезема использование изотерм, построенных Д. Л. Гамильтоном (Hamilton, 1961), для температурной характеристики нефелинов из бесполевошпатовых ассоциаций приводит во многих случаях к заниженным результатам. Подавляющее большинство нефелинов из бесполевошпатовых ассоциаций содержат меньше 3% избыточной SiO_2 .

Группировка нефелинов по содержанию кальция и щелочных металлов аналогична предыдущей (рис. 71). Поле справа занято преимущественно нефелинами формации ультраосновных-щелочных пород; 70% точек этого поля представляют нефелины бесполевошпатовых ассоциаций. Для них характерны повышенные содержания натрия, калия и кальция. В поле слева находятся (77%) нефелины из ассоциаций с полевым шпатом, главным образом из пород гранитоидной щелочной формации. Они отличаются пониженными содержаниями натрия, кальция и калия.

Различия химического состава нефелинов каждой из формаций щелочных пород подтверждаются при сравнении их средних химических составов (табл. 29). Наиболее контрастны составы нефелинов гранитоидной щелочной и ультраосновной-щелочной формаций. Различно не только содержание кремния, железа, кальция, натрия, калия, но также и лития, рубидия, стронция, галлия.

Следует подчеркнуть, что для нефелиновых пород ультраосновной щелочной формации характерны преимущественно бесполевошпатовые ассоциации; в породах гранитоидной щелочной формации нефелины почти всегда ассоциируются с полевым шпатом. Поэтому по среднему химическому составу нефелин из бесполевошпатовых ассоциаций разных формаций приближается к таковому ультраосновной-щелочной формации, а нефелин из ассоциаций с полевым шпатом — к нефелину гранитоидной щелочной формации. Сравнение средних показателей преломле-

Таблица 29

Средний химический состав нефелинов щелочных пород различных формаций

Компоненты	Формация		
	Гранитоидная щелочная	Габброидная щелочная	Ультраосновная щелочная
SiO_2	43,64	43,27	41,54
Al_2O_3	33,39	33,32	33,33
Fe_2O_3	0,43	0,74	0,98
FeO	0,10	0,11	0,12
MgO	0,14	0,10	0,14
CaO	0,66	0,68	0,99
Na_2O	15,12	15,38	15,89
K_2O	5,58	5,78	6,10
H_2O^+	0,72	0,82	0,39
H_2O^-	0,11	0,22	0,08
Сумма	99,89	100,42	99,56
Количество химических анализов	53	48	36
Li	0,0050	0,0022	0,0005
Rb	0,027	0,022	0,013
Sr	0,007	0,125	0,053
Be	0,0002	0,0006	0,0005
Ga	0,064	0,0058	0,0030

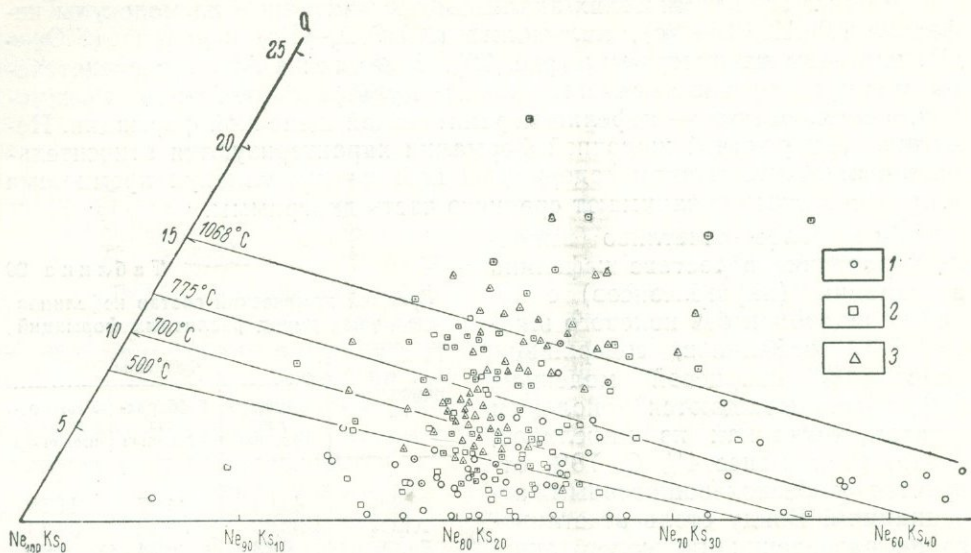


Рис. 70. Состав нефелинов различных формаций щелочных пород:
 1 — ультраосновная щелочная формация; 2 — габброидная щелочная формация; 3 — гранитоидная щелочная формация. Точка в центре знака указывает на ассоциацию нефелина с полевым шпатом

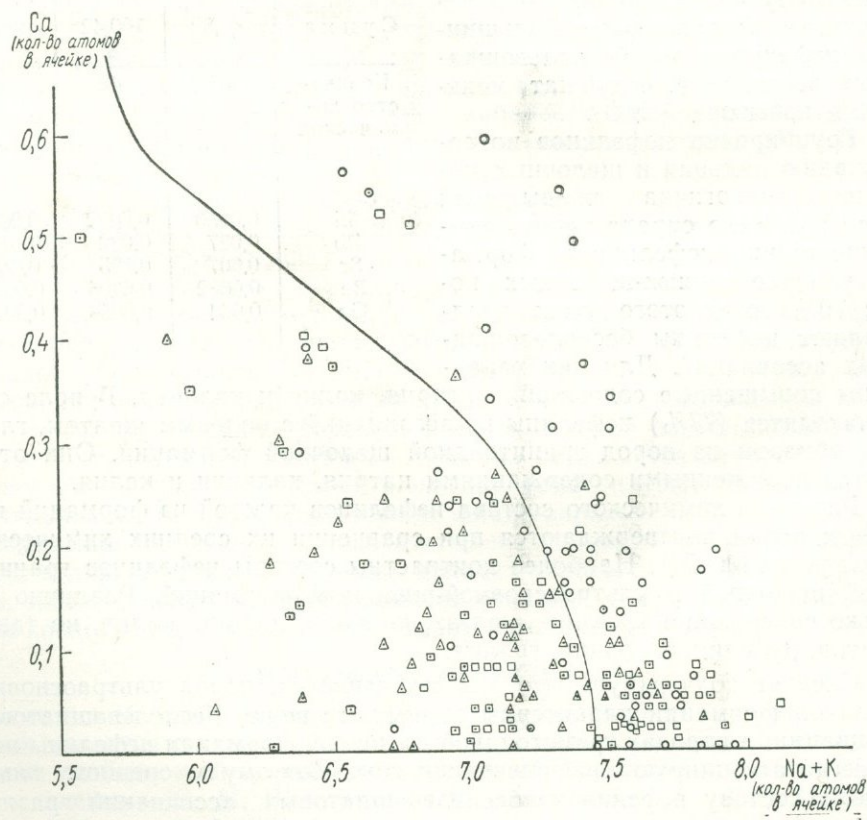


Рис. 71. Соотношение содержаний в нефелинах кальция и щелочных металлов (Na+K). Условные обозначения см. на рис. 70

ния нефелина из ассоциаций с полевым шпатом и без него в пределах одной формации (табл. 30) показывает, что в этом случае отчетливо

Таблица 30

Средние показатели преломления нефелинов

Формация	Гранитоидная щелочная	Габброидная щелочная		Ультраосновная щелочная	
	С полевым шпатом	С полевым шпатом	Без полевого шпата	С полевым шпатом	Без полевого шпата
n_o (средн.)	1,540	1,542	1,546	1,543	1,546
n_e (средн.)	1,5356	1,537	1,540	1,5378	1,539
Количество определений	25	52	8	22	167

выявляется типоморфное значение его состава. Увеличение средних показателей преломления отражает общую тенденцию к возрастанию содержания калия и железа в нефелине.

Таким образом, химический состав нефелина свидетельствует о типе ассоциации и о принадлежности его к породам различных формаций.

О температурах образования нефелинов можно судить по степени упорядочения расположения атомов натрия и калия в его структуре. Мерой упорядочения служит отношение интенсивностей $I_{(202)} : I_{(212)}$ (Самсонова, 1969). Вхождение в структуру нефелина железа, изоморфно замещающего алюминий, не приводит к изменению этой величины. В основном она зависит от абсолютного содержания натрия и калия и степени упорядочения их расположения в структуре нефелина. Для ее оценки в нефелинах различного состава нами была построена диаграмма, основанная на рассчитанных значениях интенсивностей (рис. 72). В верхней части диаграммы группируются преимущественно нефелины из лав и даек, в нижней — из интрузивных и метасоматических пород. Положение точек, характеризующих соотношение между содержанием калия и структурным состоянием нефелина, может служить относительным критерием температуры его образования. Результаты изучения нефелинов Кия-Шалтырского массива (табл. 31) позволяют считать, что нефелины уртитов в большинстве случаев характеризуются практически полной неупорядоченностью в распределении атомов натрия и калия; с ними сопоставимы и нефелины даек ийолит-порфиоров. Значительно реже наблюдаются нефелины с максимальной или промежуточной степенью упорядочения, например из эндоконтактных разностей пород, тогда как в экзоконтакте (неизмененные тералиты) они по структурным особенностям приближаются к магматическим уртитам. Нефелины эпигенетических гнезд и жилков в тералитах оказались максимально упорядоченными.

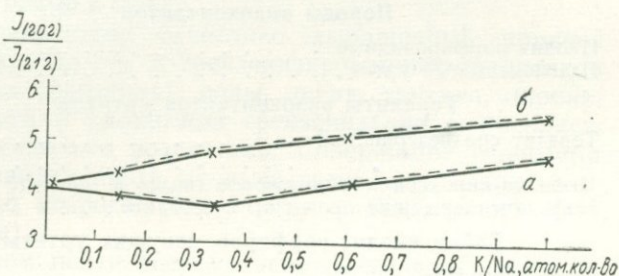


Рис. 72. Зависимость отношения $\frac{I_{202}}{I_{212}}$ от состава и степени упорядочения атомов натрия и калия в нефелине
 а — упорядоченное распределение; б — неупорядоченное распределение. Пунктирные линии относятся к нефелинам, содержащим 1,50% CaO. Точки на кривых — теоретически рассчитанные отношения $\frac{I_{202}}{I_{212}}$

Зависимость $\frac{I_{202}}{I_{212}}$ от соотношения атомных количеств калия и натрия в нефелинах
Кня-Шалтырского массива

Порода	K/Na	$\frac{I_{202}}{I_{212}}$
Уртиты массива		
Уртит порфиroidный	0,190	4,12
" "	0,202	4,20
" "	0,228	4,54
" "	0,184	4,31
" "	0,220	4,75
" "	0,215	3,74
" "	0,241	4,22
" "	0,245	3,93
" "	0,198	4,40
Уртит с неясной порфиroidной структурой	0,184	3,88
" "	0,213	4,12
" "	0,162	4,07
Шлир пегматоидного уррита	0,214	4,14
Породы эндоконтактов		
Ийолит порфиroidный	0,194	4,25
Плагиоклазовый уртит	—	4,23
Тералиты экзоконтактов уртитов		
Тералит среднезернистый	—	4,50
" "	—	4,52
Нефелин-пироксен-плагиоклазовое гнездо в тералите	0,185	3,70
Нефелинсодержащие прожилки в тералите	0,203	3,72
Дайки ийолит-порфиroidов, секущих уртиты		
Ийолит-порфир	0,188	4,34
"	0,295	4,51

На основании различий в степени упорядочения структуры нефелинов можно предполагать, что наиболее высокотемпературными являются уртиты и дайки ийолит-уртитов. Тералиты, нефелин которых характеризуется неупорядоченным распределением атомов натрия и калия, следует рассматривать как результат нефелинизации габброидов в магматическую стадию замещения. Образование эндоконтактовых разновидностей уртитов — ийолитов и полевошпатовых уртитов — происходило в более низкую температурную стадию формирования массива.

Постмагматические преобразования приводят к появлению пегматоидных шлиров в урритах, гнезд, жилок перекристаллизации в тералитах и нарушают порфиroidную структуру уртитов. Структура нефелина в породах, подвергшихся таким преобразованиям, более упорядоченная вплоть до максимально упорядоченной.

Структурное изучение нефелинов в комплексе с геологическими и петрографическими исследованиями позволяет получить объективные данные о физико-химических условиях образования и истории становления массивов щелочных пород.

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТОПАЗА И ТУРМАЛИНА — ХАРАКТЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ-СПУТНИКОВ ТАНТАЛОВОГО И ОЛОВЯННОГО ОРУДЕНЕНИЯ (НА ПРИМЕРЕ ОДНОГО ИЗ РАЙОНОВ ВОСТОКА СССР)

Топаз является характерным минералом-спутником тантало-ниобиевого оруденения, приуроченного к массиву метасоматически измененных палеозойских гранитов, которые слагают небольшое плоское тело с пологой кровлей. Неоднократное и интенсивное проявление про-

цессов послемагматического замещения привело к образованию в апикальной части гранитного тела альбитизированных и грейзенизированных гранитов и грейзенов. В первый этап постмагматического замещения гранитов происходили их альбитизация и последующая грейзенизация. Ранней грейзенизации подверглась вся апикальная часть массива. При этом полевые шпаты замещались топазом и кварцем, а биотит — светлыми литийсодержащими слюдами; в процессе грейзенизации также образовались флюорит, касситерит, колумбит и стрюверит.

Наиболее интенсивно ранняя грейзенизация проявилась в эндоконтактовой части массива. С глубиной интенсивность проявления ранней грейзенизации уменьшается, однако скважина, пройденная до глубины 1200 м, не вышла из слабо грейзенизированных гранитов. Это свидетельствует о необычайно большой интенсивности автотомасоматических процессов. Во второй этап постмагматического преобразования гранитов проявилась лишь интенсивная грейзенизация, которая имела более локальный характер и происходила вдоль зон нарушений и трещин. С ней связано образование кварц-топазовых и кварц-слюдистых грейзенов по ранее измененным (альбитизированным и грейзенизированным) гранитам и своеобразных слюдисто-флюоритовых пород по известнякам, вмещающим граниты.

При грейзенизации происходил отчетливо выраженный привнос фтора (от 0,12% в гранитах до 2% в грейзенизированных гранитах и до 7,6% в кварц-топазовых грейзенах), воды, лития, тантала, ниобия, олова и вольфрама. Натрий и калий при грейзенизации выносились, содержание кремнезема несколько возрастало. Содержание глинозема в грейзенизированных гранитах почти не изменяется, а в кварц-топазовых грейзенах оно резко возросло (от 14,3% в граните до 33% в кварц-топазовом грейзене).

Характерным минералом почти всех метасоматических пород массива является топаз, содержание которого достигает 40—50%. Устанавливается несколько генераций топаза, возникших в различные этапы преобразования гранитов. Каждая из них обладает специфическими особенностями, которые рассмотрены ниже.

К первой генерации относится короткопризматический топаз (размер зерен 0,5—3 мм) раннего этапа замещения гранитов, образовавшийся главным образом по микроклину, кварцу и олигоклазу. В ассоциации с короткопризматическим топазом наблюдаются колумбит, стрюверит, циркон (малакон) и почти черный касситерит (тончайшие кристаллы). Эти минералы находятся в сростаниях с топазом и нередко образуют в нем включения. Короткопризматический топаз равномерно распределен в метасоматических породах. Содержание его повышается от 1—3% на глубоких горизонтах массива до 8—20% в его апикальной части. С повышением содержания топаза постепенно увеличивается содержание тантало-ниобатов. Особенно велико оно в апикальной части массива, где содержание топаза превышает 11%. Параллельно повышается отношение Ta/Nb — от 1:4—1:5 в участках с низкой концентрацией топаза (менее 3%) до 1:1 в зоне, где его содержание составляет более 11%. Тесные сростания стрюверита и колумбита с топазом и прямая корреляция в их содержаниях указывают на генетическую связь редкометального рудообразования с ранней грейзенизацией.

Топаз второй генерации представлен длиннопризматическими кристаллами (размером 3—10 мм) и призматическими зернами (размер отдельных зерен 1—3 мм), образующими прожилки и гнезда. В ассоциации с топазом встречаются кварц, сравнительно крупные (до 2—3 мм) кристаллы светло-бурого касситерита, вольфрамит. Сложные топазом прожилки весьма сходны с рудными кварц-топазовыми жилами оловорудных месторождений касситерит-кварцевой формации.

Топаз третьей генерации характерен только для зоны поздней грейзенизации и встречается исключительно в виде тонкокристаллических агрегатов. Под микроскопом в них различимы тончайшие зерна, сферолиты и игольчатые индивиды. Количество топаза этой генерации в грейзенах непостоянно. Полосы с его различным содержанием вытянуты почти параллельно пологой кровле западного фланга интрузива. В краевых частях последнего, где широко развиты слюдистые грейзены, содержание тонкозернистого топаза не превышает 1—5% объема породы. В центральной же части зоны грейзенов содержание его повышается до 20—30% и иногда достигает 30—50%.

Топаз всех трех генераций различается по облику кристаллов и характеру выделений, но близок по физическим свойствам и химическому составу (Луговской, Руб, 1969); $n_g=1,622-1,624$, $n_p=1,611-1,613$, $2V=61-62^\circ$. Отношение $\frac{OH}{F+OH} \cdot 100$ равно 9—13. Однако, несмотря на близость химического состава, топаз различных генераций отличается по содержанию германия и галлия. Как видно из табл. 32, содержание германия в топазе уменьшается, а содержание галлия увеличивается от ранней генерации к поздней.

С топазом первой генерации, являющимся основным концентратом германия, ассоциируются минералы тантала. Между содержанием

Таблица 32

Содержание германия и галлия в топазах

Разновидность топаза	Содержание, %		Ge/Ga
	Ge	Ga	
Топаз из метасоматически измененных гранитов исследованного района			
<i>Топаз первой генерации</i>			
Короткопризматический топаз			
Из слабо грейзенизированных гранитов (2)	0,012	0,00072	16
	0,0085	0,0013	7
Из интенсивно альбитизированных гранитов (2)	0,030	0,0011	27
	0,020	0,0011	18
Из грейзенизированных гранитов (2)	0,008	0,0013	6
	0,008	0,0016	5
<i>Топаз второй генерации</i>			
Длиннопризматический топаз (1)	0,008	0,0022	3,6
Призматически-зернистый топаз (3)	0,0037	0,0028	1,4
	0,0033	He опр.	—
	0,0027	0,0023	1,2
<i>Топаз третьей генерации</i>			
Тонкозернистый топаз (1)	0,0011	0,01	0,1
Топаз из грейзенизированных танталоносных гранитов и гидротермальных жильных образований различных регионов			
Короткопризматический топаз			
Из слабо грейзенизированных гранитов (Киргизия) (3)	0,01	0,0005	20
	0,0076	0,0008	10
	0,011	0,00054	20
Из грейзенизированных гранитов (Забайкалье) (1)	0,01	0,0012	8
Из грейзенизированных гранитов (Памир) (1)	0,0058	0,00057	10
Призматически-зернистый топаз			
Из топазовых жил (Приморье) (1)	0,0013	0,0009	1,4
Из кварц-топазовых жил (Приморье) (1)	0,0031	0,001	3,1

Примечание. В скобках приведено число проанализированных минералов.

германия и тантала в породах существует прямая корреляция. Топаз как спутник танталового оруденения характерен и для других танталоносных массивов (Забайкалье, Средняя Азии и др.), а также для ряда месторождений касситерит-кварцевой формации — грейзенового и кварцевожильного типов (Забайкалье, Приморье, Северо-Восток СССР). По содержанию германия и галлия и их отношению (см. табл. 32) топазы из массивов метасоматически измененных танталоносных гранитов сходны с топазом первой генерации изученного месторождения, тогда как топазы из кварц-топазовых и топазовых жил месторождений касситерит-кварцевой формации (Приморье) аналогичны топазу второй генерации.

В изученном автором районе наряду с топазом, являющимся характерным минералом-спутником тантало-ниобиевой минерализации, основным минералом-спутником оловянного оруденения (касситерит-силикатной формации) и флюорит-бериллиевой минерализации является турмалин.

Особенностям гидротермального турмалина — спутника рудной минерализации — посвящен ряд работ (Онтоев, 1956; Барсанов и Яковлева, 1965; Сливко, 1959 и др.). Полученные нами данные о турмалинах дополняют характеристику его типоморфных особенностей.

Турмалин в изученном районе встречается в пегматитах (в ассоциации с кварцем, альбитом, лепидолитом, сподуменом, танталитом, касситеритом), в турмалинсодержащих гранитах (в ассоциации с калиевым полевым шпатом, кварцем, апатитом, биотитом), в грейзенах (в ассоциации с кварцем, литийсодержащим мусковитом, касситеритом), в разнообразных гидротермальных рудных ассоциациях: кварц-турмалин-касситеритовой, флюорит-турмалин-касситеритовой с фенакитом, слюдисто-флюорит-турмалин-хризоберилловой. Известны также мономинеральные турмалиновые прожилки (табл. 33).

В турмалинсодержащих гранитах и шерл-мусковитовых пегматитах турмалин обычно представлен шерлом с суммарным содержанием Fe^{3+} и Fe^{2+} около 15—16%, при резком преобладании Fe^{2+} (табл. 34). Для редкометальных натриево-литиевых пегматитов характерен рубеллит, содержащий 0,10% Fe_2O_3 , 1,64% Li_2O , 42,91% Al_2O_3 и 4,13% H_2O , встречающийся в ассоциации с альбитом, лепидолитом и сподуменом. Наиболее железистыми¹ (железистость 84—88%) являются наиболее высокотемпературные турмалины — шерлы из гранитов и пегматитов. Более низкотемпературные турмалины из гидротермальных жил и метасоматических образований (кварц-турмалин-касситеритовая ассоциация) характеризуются и меньшей железистостью (42—70%) и представлены шерл-дравитовыми разностями с значительным содержанием, а иногда и преобладанием дравитовой составляющей. Это же отмечено для турмалина других оловянных месторождений касситерит-силикатной формации (А. Н. Кокорин, 1961 г.). С понижением содержания железа уменьшаются показатели преломления и удельный вес турмалина.

Особый интерес представляют турмалины — спутники оловянной и флюорит-бериллиевой минерализации, образовавшейся в результате метасоматического замещения карбонатных пород. Окраска их обычно синевато-голубая до бледно-голубой, встречаются бесцветные разности. Эти турмалины характеризуются низкими показателями преломления ($n_o = 1,638—1,644$, $n_l = 1,614—1,617$), небольшим удельным весом (2,93—2,97) и низкой железистостью (5—22%). Химические анализы (см. табл. 34, обр. 8, 9, 10, 11) показали, что содержание CaO в них ко-

¹ Коэффициент железистости $f = \frac{Fe_2O_3 + FeO}{Fe_2O_3 + FeO + MgO} \cdot 100\%$. Окислы даны в молекулярных количествах.

Особенности турмалинов магматических и

Турмалиносодержащие породы и руды	Форма выделения	Размер индивидов	Цвет	Показа прелом	
				n_o	
Турмалиносодержащие граниты (см. табл. 34, обр. 1, 2)	Идиоморфные призматические и длиннопризматические кристаллы	От долей мм до 5 мм	Черный	1,655—	—1,652
Шерл-мусковитовые пегматиты (см. табл. 34, обр. 3)	Идиоморфные призматические кристаллы	До 2 см	"	1,663—	—1,659
Редкометалльные пегматиты (см. табл. 34, обр. 4, 5)	Идиоморфные длиннопризматические кристаллы	До 10 см	Розовый	1,643	
Кварц-слюдисто-турмалиновые грейзены (см. табл. 34, обр. 6)	Идиоморфные призматические кристаллы, лучистые агрегаты (типа турмалинового солнца)	От долей мм до 1 см	Черный, буровато-черный	1,654—	—1,652
Кварц-слюдисто-турмалиновые грейзены	То же	То же	Бурый, голубоватый	1,648	
Кварц-турмалин-касситеритовые руды (касситерит-силикатная формация)	Призматические (частью игольчатые) кристаллы, радиальнолучистые агрегаты	От тысячных долей мм до 1—2 мм, реже больше	Бурый, зеленовато-бурый	1,651	
Турмалин-флюорит-касситеритовые руды (см. табл. 34, обр. 7)	То же	От сотых долей мм до 1—2 мм	Бурый, буровато-зеленый, синий, реже светло-зеленый, бесцветный	1,661—	—1,654
Турмалин-флюорит-касситеритовые руды прожилкового типа (см. табл. 34, обр. 8, 9, 10)	"	От сотых долей мм до 1—2 мм	Голубой	1,644	—1,642
Слюдисто-флюоритовые руды с незначительным содержанием турмалина и секущие их флюорит-турмалиновые прожилки (см. табл. 34, обр. 11)	"	От сотых долей мм до 3 мм	"	1,638	

* Приведены средние содержания. В скобках дано количество определений.

постмагматических образований района

тели ления	Железистость, %	Удельный вес	Сопровождающие минералы	Вмещающие или исходные породы	Параметры элементарной ячейки, Å	Содержание* характерных элементов-примесей, %
1,626— —1,622	84	3,06	Калиевый полевой шпат, кварц, олигоклаз, биотит, апатит	Граниты	$a=15,978$ $c=7,173$	Sn 0,0042 (6) Be 0,0033 (4) Li 0,062 (2) Ga 0,015 (2)
1,627— —1,622	87	3,05	Кварц, калиевый полевой шпат, мусковит, литийсодержащий мусковит	Гранито-гнейсы, слюдистые сланцы	$a=15,974$	Sn 0,0065 (6) Be 0,003 (4) Li 0,062 (3) Ga 0,0094 (3)
1,618	40	2,85	Кварц, калиевый полевой шпат, альбит, лепидолит, сподумен, танталит	Амфиболиты, слюдистые сланцы	$a=15,793$ $c=7,056$	Sn 0,0072 (3) Be 0,0073 (3) Li 1,73 (3) Ga 0,0095 (3)
1,625— —1,622	71	3,02	Кварц, литийсодержащий мусковит, касситерит	Граниты, секущие глинистые сланцы	$a=15,977$ $c=7,180$	Sn 0,008 (3) Be 0,0035 (3) Li 0,060 (1) Ga 0,008 (2)
1,619	—	2,97	Кварц, литийсодержащий мусковит с повышенным содержанием кальция	Граниты, секущие известняки	Не опр.	Sn 0,0087 (3) Be 0,0042 (3) Li не опр. Ga 0,007 (1)
1,622	42	3,11	Кварц, касситерит, арсенопирит, серицит, хлорит, апатит	Метасоматические породы по песчано-сланцевым породам	$a=15,971$ $c=7,198$	Sn 0,154 (6) Be 0,032 (4) Li 0,010 (2) Ga 0,004 (2)
1,630— —1,624	65—32	3,07	Флюорит, фенакит, калиевый полевой шпат, касситерит	Метасоматические породы по известнякам и скарнам	$a=15,979$ $c=7,178$	Sn 0,031 (6) Be 0,011 (6) Li 0,18 (2) Ga 0,0041 (2)
1,617— —1,614	22	2,97	Флюорит, касситерит, арсенопирит	Известняки и доломитизированные известняки	$a=15,914$ $c=7,184$	Sn 0,054 (3) Be 0,015 (3) Li 0,08 (1) Ga 0,0054 (2)
1,613	8	2,93	Литийсодержащие слюды, флюорит, акцессорные фенакит, хризоберилл	Известняки, слюдисто-флюоритовые руды	$a=15,918$ $c=7,192$	Sn 0,045 (2) Be 0,028 (2) Li 0,11 (2) Ga 0,0023 (2)

Химический состав турмалинов из магматических и постмагматических образований района

Компоненты	Турмалиносодержащие граниты	Шерл-мусковитовые пегматиты	Редкометалльные пегматиты	Грейзены	Турмалин-флюорит-касситеритовые руды	Турмалин-флюорит-касситеритовые прожилки	Турмалиновые прожилки				
	Номер образца										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9*	10*	11
SiO ₂	34,88	35,62	35,07	37,65	—	40,56	32,70	32,60	35,09	34,37	33,96
TiO ₂	0,49	0,56	0,85	0,00	—	0,57	0,30	Следы	Следы	Следы	0,02
Al ₂ O ₃	33,24	31,77	34,15	42,91	—	27,44	32,55	33,43	32,89	29,80	31,75
Fe ₂ O ₃	2,65	1,85	0,50	0,10	—	0,05	3,70	—	—	1,71	0,88
FeO	11,79	11,42	14,50	0,00	—	12,95	11,00	4,23	3,41	4,73	0,35
MnO	0,14	0,22	0,27	0,18	—	0,15	0,08	1,36	0,47	0,18	0,08
CaO	0,50	1,09	0,60	0,59	—	0,84	3,15	6,00	4,11	3,36	5,35
MgO	1,49	2,27	1,23	0,05	—	3,05	0,72	6,80	7,03	10,05	8,84
ZnO	Не опр.	0,08	Не опр.	Не опр.	—	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,10
K ₂ O	0,17	0,27	0,08	0,29	0,08	0,24	0,36	0,36	0,29	0,64	0,20
Na ₂ O	2,07	1,86	0,57	1,29	1,40	2,08	2,20	2,71	1,69	1,48	2,23
H ₂ O ⁺	1,54	3,13	2,54	4,13	—	1,09	2,20	2,66	1,30	1,50	2,86
H ₂ O ⁻	0,10	0,10	Не обн.	0,09	—	0,12	Не обн.	Не обн.	0,33	0,10	0,03
F	0,35	1,20	0,46	0,78	—	Не опр.	1,50	Не опр.	2,30	0,89	3,90
Li ₂ O	Не опр.	Не опр.	0,04	1,64	1,79	"	0,18	"	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Rb ₂ O	"	"	Не обн.	Не обн.	Не обн.	"	Не обн.	"	"	"	"
Cs ₂ O	"	"	"	0,006	0,005	"	"	"	"	"	"
B ₂ O ₃	11,30	9,65	9,44	10,38	—	11,20	10,34	10,00	12,10	11,60	10,78
С у м м а	100,35	101,09	100,30	100,08	—	—	100,98	—	101,01	100,41	101,33
O-F ₂	0,20	0,50	0,19	0,32	—	—	0,63	—	0,97	0,37	1,64
	100,15	99,59	100,11	99,76	—	100,34	100,35	100,15	100,04	100,04	99,69
Аналитики	Т. М. Митюшина	Л. М. Панина	И. Б. Никитина	О. П. Острогорская	О. П. Острогорская	Т. М. Митюшина	В. А. Молева	М. Е. Казакова			Л. М. Панина

* Материалы И. И. Говорова.

леблется от 3,36 до 6,0%, MgO — от 6,80 до 10,05% и суммарное содержание FeO и Fe₂O₃ — от 1,23 до 6,44%.

Рентгеноструктурный анализ показал, что по параметрам элементарной ячейки изученные турмалины не могут быть отнесены ни к дравитам, ни к эльбаитам. По параметру *a* (15,91 Å) они занимают промежуточное положение между эльбаитом (15,84 Å) и дравитом (15,94 Å), а по параметру *c* (7,19 Å) — между шерлом (7,15 Å) и дравитом (7,22 Å). По приведенным особенностям эти турмалины условно отнесены к группе увита. К. Р. Роббинс и др. (1963 г.) синтезировали увит с параметрами элементарной ячейки *a*=15,86 Å и *c*=7,19 Å, которые очень близки к параметрам изученных нами природных турмалинов. В то же время турмалины из турмалин-флюорит-касситеритовых руд, образовавшихся метасоматическим путем по скарнам, ранее заместившим известняки, представлены шерлами буровато-зеленого и синевато-зеленого цвета с значительным содержанием увитовой составляющей при низком содержании магния (см. табл. 34, обр. 7).

Характерной особенностью этих турмалинов является их зональное строение. Даже в относительно небольших кристаллах наблюдается до 6—8 зон, отличающихся интенсивностью окраски (от бледно-голубой и почти бесцветной до голубой и синевато-зеленой). Предварительные исследования на рентгеновском микроанализаторе показали, что зоны с различной интенсивностью окраски отличаются по содержанию железа, алюминия и кальция. Одной из особенностей изученных турмалинов является повышенное содержание фтора — характерного элемента всех магматических и постмагматических образований района. Наиболее высокое содержание фтора (3,9%) установлено в турмалинах увитового состава, ассоциирующихся с флюоритом.

Все турмалины исследованного района содержат повышенные количества олова и бериллия (см. табл. 33). Содержание олова по данным количественного спектрального анализа увеличивается от турмалинов турмалинсодержащих гранитов (0,0042%) и пегматитов (0,0065—0,0072%) к турмалинам грейзенов (0,008—0,0087%); наиболее высоко оно в турмалинах гидротермальных образований — от 0,031 до 0,15%. Наиболее значительные содержания олова характерны для турмалинов кварц-турмалин-касситеритовой ассоциации, отличающейся промышленным содержанием касситерита. Содержание олова в турмалинах турмалин-флюорит-касситеритовой ассоциации (касситерит присутствует в незначительном количестве) в 3—5 раз меньше. Исследование на рентгеновском микроанализаторе турмалинов с высоким содержанием олова показало его равномерное распределение в пределах отдельных кристаллов.

Содержание бериллия повышается от 0,0033% в турмалинах гранитов до 0,003—0,0073% в турмалинах пегматитов. Содержание бериллия в рубеллите примерно в два раза выше, чем в шерле. Турмалины грейзенов содержат бериллий в количестве 0,0035—0,0042%. Наиболее высокое содержание бериллия (0,011—0,032%) отмечается в турмалинах гидротермальных образований. Причем наиболее обогащены бериллием турмалины из ассоциаций, в которых отсутствуют бериллиевые минералы (см. табл. 33). По нашим данным, содержание бериллия в турмалинах большинства оловорудных месторождений Востока СССР составляет менее 0,0005%. Содержание галлия уменьшается от 0,015% в турмалинах турмалинсодержащих гранитов до 0,0095% в турмалинах пегматитов, 0,008% в турмалинах грейзенов и до 0,002—0,005% в турмалинах гидротермальных рудоносных ассоциаций.

Охарактеризованные типоморфные особенности топаза и турмалина из магматических и постмагматических образований исследованного района могут быть использованы в качестве возможных индикаторов оруденения.

ТИПОМОРФНЫЕ МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ПОРОД И РУД РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

ПЕГМАТИТЫ

ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ ПЕГМАТИТОВ

Пегматиты являются классическим типом месторождений, минералы и минеральные ассоциации которых характеризуются ярко выраженным типоморфизмом. На примере пегматитов А. Е. Ферсманом впервые было развито учение о типоморфизме минералов. Типоморфные минералы образуются в определенные этапы процесса формирования пегматитов и могут служить признаками проявления этих этапов. Наличие типоморфных минералов и их ассоциаций, по А. Е. Ферсману, определяет тип пегматитов.

Ранее было показано (Гинзбург, Родионов, 1960), что разнообразие пегматитов обусловлено не только неодинаковым проявлением разновременных этапов образования, но и особенностями минералообразования, зависящими от глубины и внешнего давления. Фактор глубины определяет возникновение пегматитов различных формаций: весьма больших глубин — редкоземельных, больших глубин — слюдоносных, средних глубин — редкометальных, относительно малых глубин — хрусталеносных. Различия в условиях пегматитообразования приводят к тому, что в одни и те же этапы на разных уровнях глубин образуются неодинаковые минералы и минеральные ассоциации. Изучение разновременных парагенетических минеральных ассоциаций пегматитов различных формаций показывает, что на ранних этапах минералообразование происходит в общем однотипно, хотя и неодинаково интенсивно.

Для наиболее раннего этапа (кальциево-натриевого) образования пегматитов всех формаций характерно возникновение олигоклаз-кварц-биотитовой ассоциации, которая наиболее развита в месторождениях слюдяных пегматитов (мощные приконтактные зоны пегматитовых тел). Следующий этап (первый калиевый) также сходен для пегматитов всех формаций; в это время образуются микроклиновые графические пегматиты, наиболее широко распространенные в слюдоносных районах. Образования третьего этапа (второго калиевого) одинаково обильны в любых пегматитовых полях. Они представлены мощными микроклиновыми зонами в центральных частях жил или крупными блоками микроклина в обособлениях более позднего кварца.

После третьего этапа строгое единообразие процесса образования пегматитов нарушается, так как в следующий этап возникают уже различные типоморфные для отдельных формаций минералы и их ассоциации: в редкоземельных пегматитах — ортит, самарскит, фергусонит, менделеевит и др.; в слюдяных — темно-коричневый «ельчатый» мусковит, берилл, турмалин — шерл и апатит; в редкометальных — сподумен или берилл, турмалин, трифилин, тантало-ниобаты, светло-желтый мусковит; в хрусталеносных пегматитах возникают берилл, мусковит и некоторые другие минералы, но в целом этот этап не получает сколько-

нибудь заметного развития. Для него характерно минералообразование при активном участии групп ОН и слабых щелочей. Минеральные ассоциации часто возникают в краевых частях жил при метасоматическом замещении ранее образованных пегматитов; это — проявления кварц-мусковитового замещения в слюдяных пегматитах (Петровская, 1940) и кварц-сподуменового — в редкометальных.

В следующий первый кремниевый этап минералообразование снова становится однотипным для пегматитов всех формаций; образуются кварцевые «ядра» пегматитовых жил или кварцевые блоки в пегматитах блокового строения. После этого этапа пегматитовый процесс вступает в новую фазу своего развития, когда минералы возникают только метасоматическим путем.

В пегматитах всех формаций, особенно в редкометальных, проявляется натриевый метасоматоз. В конце периода альбитизации образуются щелочной берилл и танталит. Затем следует второй этап гидролиза, продукты которого представлены в слюдяных пегматитах кварцем и жильбертитом, в редкометальных — ассоциациями мусковит-кварц-касситеритовой (грейзеновой) или, при активной роли лития, — лепидолит-кварц-поллуцитовой. Завершающий этап — второй кремниевый — играет существенную роль только при формировании хрусталеносных пегматитов (образуются друзы горного хрусталя).

Таким образом, несколько этапов пегматитообразования дают сходные минеральные ассоциации, независимо от действия фактора глубинности, т. е. независимо от принадлежности пегматитов к той или иной формации; в таких ассоциациях участвуют олигоклаз, микроклин, кварц, альбит (табл. 35).

Таблица 35

Последовательность формирования минеральных ассоциаций пегматитов

Формации пегматитов	Этапы пегматитообразования								
	Кальцево-натриевый	Первый калиевый	Второй калиевый	Первый этап гидролиза	Первый кремниевый этап	Натриевый	Второй этап гидролиза (грейзеновый)	Второй кремниевый	
Редкоземельные весьма больших глубин	Биотит, плагиоклаз, кварц	Микроклин, кварц	Микроклин	Ортит, самарскит, фергусонит, менделеевит	Кварц, альбит	Берилл, альбит, танталит	Жильбертит, кварц, мусковит,	Кварц	
Слюдоносные больших глубин				Мусковит, турмалин, апатит					касситерит или кварц, лепидолит, поллуцит, микролит, полихромные турмалины, мусковит
Редкометальные				Сподумен, берилл, трифилин					
Хрусталеносные относительно малых глубин				Берилл, мусковит				Горный хрусталь	

Примечание. Жирным шрифтом выделены типоморфные минералы.

Специфические для определенных этапов типоморфные минеральные ассоциации возникают в течение пегматитового процесса дважды и в сходных условиях: после образования полевых шпатов (микроклина или альбита) и перед кремниевыми этапами. Объясняется это резкой сменой щелочности — кислотности среды, при этом в пегматитах одной формации выделяются слюды, другой — сподумен, берилл, различные минералы редких элементов и др.

Следовательно, время развития редкоземельной, редкометальной и мусковитовой минерализации регулируется в основном изменениями режима щелочности — кислотности, что находится в соответствии со взглядами Д. С. Коржинского.

Появление типоморфных ассоциаций минералов, характерных для пегматитов определенных формаций, зависит, по-видимому, от того, в каком диапазоне величин общего давления оказываются устойчивыми те комплексные соединения, в форме которых переносятся бериллий, литий, ниобий, тантал, редкие земли.

По характеру типоморфизма можно выделить две основные группы минералов пегматитов:

1) типоморфные минералы, характерные только для определенных этапов процесса, «маркирующие» процесс пегматитообразования (они были названы ранее);

2) минералы «сквозные», образующиеся на протяжении нескольких этапов процесса, но приобретающие на каждом из них характерные (типоморфные) особенности; к ним относятся турмалин, берилл, альбит, мусковит, кварц, тантало-ниобаты и др.

Типоморфные особенности минералов можно иллюстрировать следующими примерами. Для первого калиевого этапа характерно выделение шерла, в натриевый этап возникает турмалин зеленой и реже синей окраски, а для второго этапа гидролиза типично появление розовых и полихромных турмалинов. Бериллы различных генераций отличаются морфологией кристаллов, физическими свойствами и составом, в частности содержанием щелочей. Более поздние бериллы всегда обогащены щелочами (воробьевит, ростерит и др.).

Изменение типоморфных особенностей минералов в разные этапы пегматитового процесса отражает общие геохимические особенности пегматитообразования.

Эволюция пегматитового процесса приводит к уменьшению в минералах содержания кальция, молибдена, титана, железа, скандия и увеличению содержания марганца; отношение $Mn : Fe^{2+}$ в минералах пегматитов может в какой-то мере служить показателем последовательности их выделения.

В калиевых минералах возрастает содержание рубидия и цезия; отношение $Rb : K$ резко увеличивается к концу пегматитового процесса. Так же постепенно изменяется величина отношений $(Nb + Ta) : Ti$ и $Ta : Nb$.

Величины отношений $Mn : Fe$, $Rb : K$, $(Nb + Ta) : Ti$ и $Ta : Nb$ позволяют судить об эволюции пегматитового процесса.

В последнее время накоплены данные, свидетельствующие о гетерогенном образовании слюдяных пегматитов. Полевые шпаты и другие минералы таких пегматитов обладают типоморфными особенностями. Так, метасоматический мусковит отличается своеобразными столбчатыми формами кристаллов, обычно красноватым (рубиновым) цветом, минимальным содержанием алюминия и максимальным — натрия. Для первичного мусковита характерны клиновидные ёльчатые кристаллы темно-коричневого цвета и низкое содержание натрия. Микроклин, заместивший плагиоклаз, отличается от микроклина, кристаллизовавшегося из пегматитового расплава, степенью триклинности.

Этим вопросам посвящен ряд опубликованных работ, что позволяет нам на них не останавливаться.

Следует отметить, еще одну закономерность, которая с успехом используется как эффективный критерий для поисков пегматитовых месторождений различных формаций: каждой формации гранитных пегматитов соответствует характерный комплекс минералов во вмещающих осадочно-метаморфических породах. Конкретные особенности таких комплексов следующие.

Наиболее глубинные (редкоземельные) пегматиты развиты среди глубоко метаморфизованных пород, представленных гиперстеновыми, биотит-гранатовыми, силлиманитовыми, роговообманковыми, диопсидовыми и кордиеритовыми гнейсами и кристаллическими сланцами гранулитовой фации метаморфизма; типоморфным минералом комплекса пород является силлиманит.

Глубинные (слюдяные) пегматиты обычно находятся среди биотит-гранатовых, двуслюдяных, биотит-гранат-дистеновых гнейсов и сланцев кианит-мусковит-кварцевой субфации амфиболитовой фации метаморфизма. Роль типоморфного минерала в этих породах играет дистен.

Пегматиты средних глубин (редкометалльные) приурочены к комплексам пород, включающим мусковит-андалузитовые, мусковит-биотит-кордиеритовые, биотит-кварцевые сланцы и амфиболиты, относящимся по ранней классификации Х. В. Тернера к кордиерит-антофиллитовой субфации метаморфизма. Типоморфными минералами являются андалузит и кордиерит.

Пегматиты относительно малых глубин (хрусталеносные) приурочены к зонам развития пород фации зеленых сланцев. Такие сланцы вмещают материнские гранитные массивы, сами же пегматиты чаще располагаются в последних. Типоморфным минералом комплекса вмещающих пород является серицит.

Сочетания типоморфных минералов пегматитов отдельных формаций и соответствующих характерных минералов вмещающих пород показаны в табл. 36.

Таблица 36

**Главные типоморфные минералы пегматитов
и вмещающих пород**

Минералы пегматитов отдельных формаций	Минералы вмещающих пород
Минералы, содержащие редкие земли	Силлиманит
Мусковит, биотит	Дистен
Сподумен, берилл, танталит, поллуцит	Андалузит, кордиерит
Кварц, топаз, флюорит	Серицит

Данные о строго закономерном изменении состава минеральных ассоциаций, характерном для пегматитов разных формаций в различных районах мира, подтверждают идею А. Е. Ферсмана об единстве геохимической эволюции пегматитового процесса.

**ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕРАЦИИ МИНЕРАЛОВ
В МУСКОВИТОВЫХ ПЕГМАТИТАХ**

Сравнительное изучение мусковитоносных районов Енисейского кряжа, Восточного Саяна, Западного Прибайкалья и Северо-Байкальского нагорья, проведенное в 1960—1969 гг., показало, что в них встречаются слюдоносные пегматиты трех генетических групп: первичномаг-

матические и первичнометаморфические тела, преобразованные послемагматическими процессами, и целиком послемагматические (Шмакин, 1967). Практическое значение представляют в основном первичномагматические тела. Пегматиты разных районов весьма близки по минералогическим и геохимическим признакам, поэтому охарактеризованные ниже особенности наиболее изученных пегматитов Мамского района типичны для всех мусковитовых пегматитов.

Из всех типоморфных особенностей минералов пегматитов наибольший интерес представляет их состав.

В мусковитовых пегматитах Восточной Сибири различается несколько ассоциаций минералов. Две из них образовались в магматический этап: I — ассоциация краевых зон и II — центральных частей пегматитовых тел. В послемагматический этап образовались пять минеральных ассоциаций или комплексов (Петровская, 1965): III — комплекс зон ранней щелочной стадии метасоматоза, IV — комплекс зон кварц-мусковитового замещения, V — комплекс зон кварцевого замещения, VI — ассоциация зон альбитизации и VII — ассоциация зон растворения кварца. Две последние ассоциации входят в комплекс, отвечающий стадии нового повышения щелочности послемагматических растворов.

Остановимся на типоморфных особенностях отдельных минералов мусковитовых пегматитов.

Плагиоклаз встречается в магматических пегматитовых телах в продуктах всех стадий минерализации, кроме ранней щелочной (рис. 73). Содержание анортитовой составляющей последовательно снижается от первой генерации (плагиоклаз № 27) к последней (плагиоклаз № 2). В этом же направлении уменьшается содержание стронция и бария. Содержания цезия и рубидия уменьшаются после достижения максимумов соответственно во второй и четвертой ассоциациях. Количество бериллия резко увеличивается в плагиоклазах последних стадий образования пегматитов. Для всех ассоциаций индикаторами являются кальций, стронций и барий, а для двух поздних — бериллий. Особенности плагиоклаза IV и плагиоклаза V являются отношения $Ba : Sr, Rb : Cs$.

Калиевый полевой шпат представлен в магматических пегматитах пятью генерациями (рис. 74), различающимися по степени упорядочения кристаллической структуры. Для первичных минеральных комплексов характерен ортоклаз, а для послемагматических — промежуточный и максимальный микроклины. Содержание бария снижается от первой генерации к пятой. Содержание стронция в калишпате IV и калишпате V во много раз меньше, чем в калишпатах I, II и III. Калишпат третьей генерации отличается максимальной концентрацией рубидия, цезия и минимальной — лития и свинца. Последние два элемента входят в повышенных количествах в калишпат V — микроклин зон кварцевого замещения. Типоморфное значение для всех генераций калишпата имеют барий, стронций, рубидий, а для калишпата V также литий.

Мусковит характерен для последних стадий пегматитового процесса, представлен четырьмя главными генерациями (IV, V, VI, VII) (рис. 75). Все они различаются по содержаниям бария, рубидия, цезия, таллия и бериллия. Ниобий и натрий в максимальных количествах накапливаются в мусковите зон альбитизации (в них же для мусковита характерно минимальное содержание бария). Остальные генерации по содержанию этих двух элементов практически не различаются. Содержания бериллия и таллия, а также рубидия и цезия возрастают от мусковита IV к мусковиту VI. Содержания рубидия и цезия несколько понижены лишь в мусковите зон кварцевого замещения. Две разновидности мусковита IV (мусковит по биотиту и мусковит кварц-мусковито-

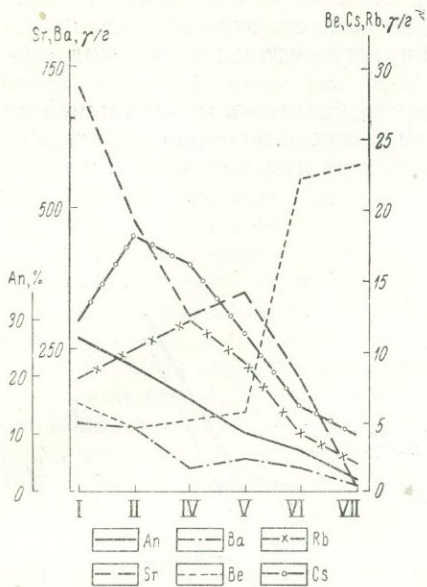


Рис. 73. Средние содержания элементов-примесей и аноритовой составляющей (An) в плагиоклазе. Здесь и на рис. 74—78 римскими цифрами обозначены минеральные комплексы (ассоциации)

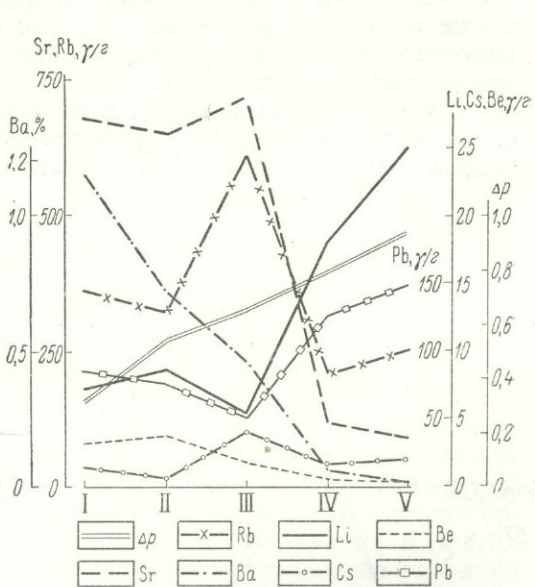


Рис. 74. Рентгеновская триклинность Δp и средние содержания элементов-примесей в кальцевом полеводе разных генераций

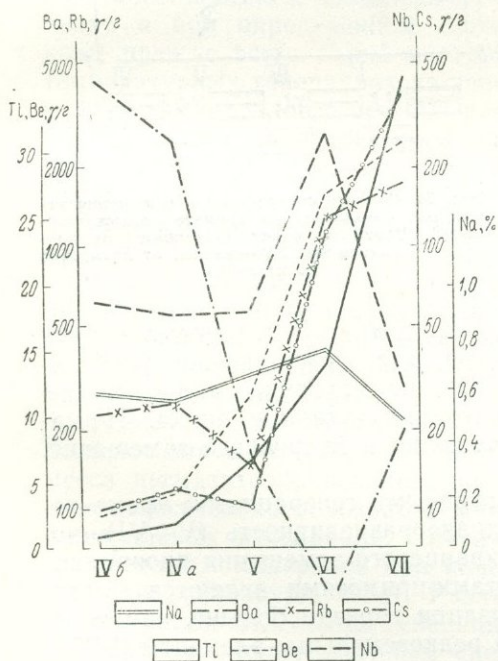


Рис. 75. Средние содержания элементов-примесей в мусковите разных генераций

IVa — мусковит в кварц-мусковитовом агрегате по полевым шпатам, IVb — мусковит по биотиту

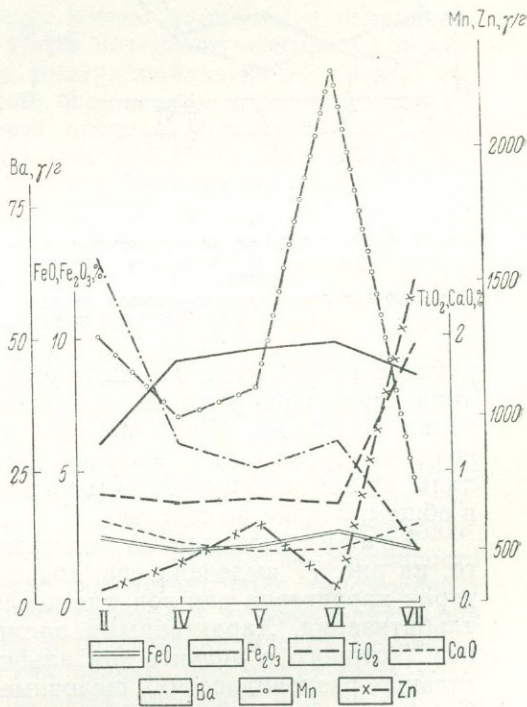


Рис. 76. Средние содержания некоторых компонентов в турмалине разных генераций

вого агрегата), образовавшиеся в одну стадию минералообразования, также существенно не отличаются по содержанию этих элементов. Характерная особенность мусковита по биотиту — повышенное содержание магния, лития и титана.

Турмалин встречается в пяти разновозрастных минеральных ассоциациях (рис. 76). Отдельные генерации несколько различаются по содержанию FeO, Fe₂O₃, CaO, но эти различия при математической об-

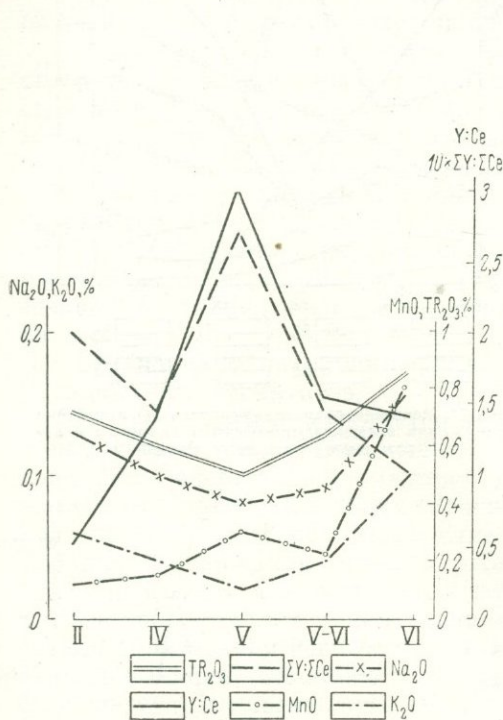


Рис. 77. Средние содержания и отношения некоторых компонентов в апатите разных генераций
ΣCe включает лантаноиды от лантана до гадолиния, ΣY — то же, от диспрозия до иттербия

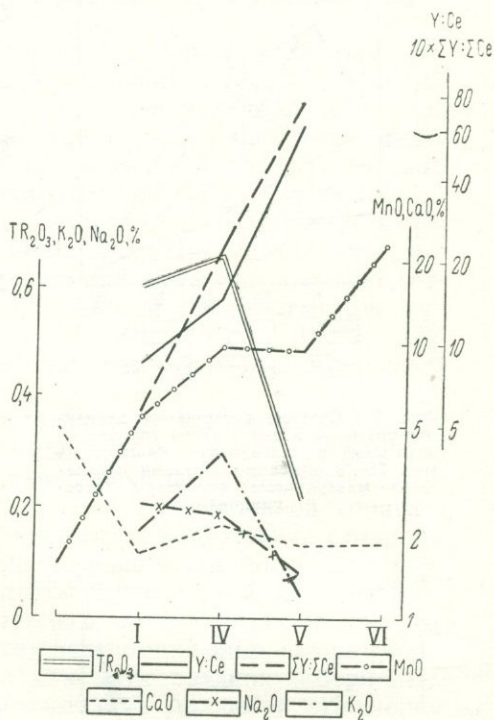


Рис. 78. Средние содержания и отношения некоторых компонентов в гранате разных генераций. Церий включает лантаноиды от лантана до гадолиния, ΣY — то же, от диспрозия до иттербия

работке результатов оказываются не значимыми. Для раннего турмалина характерно высокое содержание Ba, для турмалина зон альбитизации (турмалин VI) — высокое содержание марганца, а для самого позднего турмалина — высокая концентрация титана и цинка. Турмалины из зон кварц-мусковитового замещения и кварцевого замещения, в общем, близки по составу.

Апатит представлен четырьмя главными генерациями; кроме того, на рис. 77 выделена еще «переходная» разновидность (V—VI), которая характерна для зон, где после кварцевого замещения проявилась альбитизация. Характерными элементами-примесями являются марганец (которого в апатите зон альбитизации гораздо больше, чем в остальных разновидностях), щелочные и редкоземельные элементы (РЗЭ). Суммарное содержание РЗЭ и содержание щелочей в апатите зон кварцевого замещения минимальны, а относительная роль тяжелых лантаноидов повышена.

Гранат образует четыре генерации (рис. 78). Помимо магматических пегматитов он встречается в разнообразных вмещающих породах и в метаморфических пегматитах. Более поздний гранат отличается более высоким содержанием спессартиновой составляющей. Со-

держание кальция в гранате магматических пегматитов ниже, чем в гранате метаморфических пегматитов. Распределение щелочных и редкоземельных элементов детально изучено в гранате лишь трех генераций: участков первичной кристаллизации пегматитов (I), зон кварц-мусковитового замещения (IV) и зон кварцевого замещения (V). В гранате IV в сравнении с гранатом I суммарное содержание щелочей и РЗЭ выше, а в гранате V, образовавшемся при максимальной кислотности среды, оно вновь понижается. Относительная роль тяжелых лантаноидов и иттрия от граната I к гранату V неуклонно возрастает.

В пегматитовых образованиях других групп, включая послемагматические мусковит-плагиоклазовые жилы и зоны замещения в гранитах, последовательность преобразований та же, что и в магматических мусковитовых пегматитах. Послемагматические минералы в них характеризуются аналогичными типоморфными особенностями, но существенно отличаются минералы ранних генераций. В частности, биотит первичнометаморфических пегматитов отличается от биотита I контактовых оторочек первичномагматических пегматитов по содержаниям фтора, цинка, свинца, скандия и элементов группы железа. Пегматиты различных районов Восточной Сибири несколько отличаются по порядку содержаний бериллия, лития, рубидия, цезия, таллия и других элементов. Однако эти различия обычно несравненно меньше различий между генерациями минералов. Изменение содержаний элементов-примесей от ранних генераций к поздним одинаково во всех изученных пегматитах Восточной Сибири. Несомненно также сходство в поведении бария и стронция в пегматитах этого региона и Индии (Шмакин, Костюкова, 1969).

Наибольшее типоморфное значение имеют элементы с ограниченной способностью к изоморфизму в узком интервале температур и давлений и при определенном составе минералообразующей среды. Таковы прежде всего барий и стронций, содержание которых в высокотемпературных генерациях калишпатов, биотита, мусковита, турмалина и других минералов в 50—200 раз больше, чем в низкотемпературных; причиной этого является ограниченность изоморфизма $Ba(Sr)^{2+} \rightarrow K^+$. Другие примеры: трехвалентные РЗЭ и одновалентные щелочные элементы, занимающие позиции кальция и магния в апатите и гранате; четырехвалентный титан, изоморфно замещающий железо, магний и другие элементы турмалина при низких температурах и давлениях; марганец, входящий в кристаллические решетки турмалина, граната, апатита при резком возрастании его концентраций в зонах альбитизации; бериллий, входящий в состав мусковита и плагиоклаза лишь при повышении щелочности растворов, когда распадаются комплексные соединения этого элемента.

Типоморфные особенности состава минералов пегматитов имеют большое значение. Они не только позволяют восстанавливать ход процесса пегматитообразования, но могут использоваться для установления относительного возраста минерала и для оценки продуктивности минеральных ассоциаций. Значительно возрастает роль типоморфных особенностей минералов при поисковых работах и их предварительной разведке (Гинзбург, 1954). Различие в содержании многих элементов в минералах отдельных генераций так велико, что может быть установлено полуколичественным спектральным анализом или по физическим свойствам, например по показателю преломления граната.

Практическому использованию данных об элементах-индикаторах должно предшествовать установление степени надежности их применения. Большое значение вопроса об устойчивости и изменчивости состава (и различных констант) минералов было подчеркнуто недавно Ф. В. Чухровым (1969). В наших исследованиях применяется оценка полученных результатов методами математической статистики (Зай-

дель, 1968 и др.). Различия между генерациями минералов или разновидностями пород рассматриваются лишь в тех случаях, когда природные флуктуации значимо превышают аналитическую дисперсию. При выводе средних содержаний элементов учитывался закон распределения элементов. Типоморфными назывались содержания лишь тех элементов, по которым различия между генерациями значимо (по критерию Фишера) превышают дисперсию значений для одной и той же генерации. Такая оценка результатов позволяет выделять наиболее важные закономерности в поведении элементов.

СКАРНЫ

ТИПОМОРФНЫЕ МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИИ СКАРНОВ

Представление о типоморфизме как особенностях формы, состава и свойств минералов распространяется и на минеральные ассоциации в той мере, в какой эти ассоциации могут служить отличительными, характеристическими признаками определенных процессов минералообразования. Типоморфные ассоциации как закономерные сообщества минералов дают, как правило, бóльшую и разнообразную информацию об условиях образования, нежели отдельные минеральные виды.

Целесообразно кратко оттенить определенные различия парагенетической и типоморфной минеральных ассоциаций. Парагенетическая минеральная ассоциация, или парагенезис минералов, как совокупность совместно существующих, находящихся в равновесии минералов, является понятием более узким и однозначным, чем типоморфная минеральная ассоциация. Для типоморфизма ведущим представляется характеристичность минерала или ассоциаций, присутствие или особенности которых определяют принадлежность к данной минеральной формации, к данному генетическому типу или указывают на определенные условия минералообразования.

Парагенезис минералов может быть типоморфным, но равным образом типоморфными оказываются особенности отдельных минералов или ассоциаций первичных или вторичных минералов. Парагенезис минералов может и не быть типоморфным. Например, парагенезис кварца с серицитом наблюдается во многих типах метасоматитов, возникших при средне- и низкотемпературных изменениях алюмосиликатных пород. Конечно, при углублении наших знаний в каждом парагенезисе можно будет отыскать определенные типоморфные особенности, однако это задача будущего. Для выявления физико-химических условий минералообразования типоморфные ассоциации всегда должны быть представлены как парагенетические, так как только анализ парагенезисов позволяет достаточно строго подойти к этой проблеме.

Типоморфные минеральные ассоциации лежат в основе выделения скарнов как генетически единого класса метасоматических пород, а также в основе разделения их на две главные группы — магнезиальных и известковых скарнов. Парагенезисы и минералы скарнов изучены сравнительно полно, в том числе и с позиций типоморфизма. Останемся только на некоторых, наиболее интересных соотношениях.

Типоморфизм минеральных ассоциаций магнезиальных скарнов

Выделение магнезиальных скарнов основано на типоморфной ассоциации магнезиальных оливинов, пироксенов и шпинели или флогопита. Типоморфны также ассоциации более поздних минералов. Существуют определенные особенности минералов и минеральных ассоциаций раз-

личных генетических типов и фаций магнезиальных скарнов. Охарактеризуем главные из них.

Типоморфной особенностью магнезиальных скарнов магматической стадии является фассаитовый состав клинопироксена экзоскарновых зон. Отличительной особенностью фассаитов кроме оптических свойств (сильная дисперсия оптических осей) является высокое содержание Al_2O_3 и Fe_2O_3 . При этом атомные количества Fe^{3+} обычно выше атомных количеств Fe^{2+} . На рис. 79 сопоставлены отношения

$$al = \frac{Al}{[Si + Al][Al + Fe^{3+} + Fe^{2+} + Mg]}$$

$$\text{и } f = \frac{Fe^{3+}}{Fe + Fe^{2+}}$$

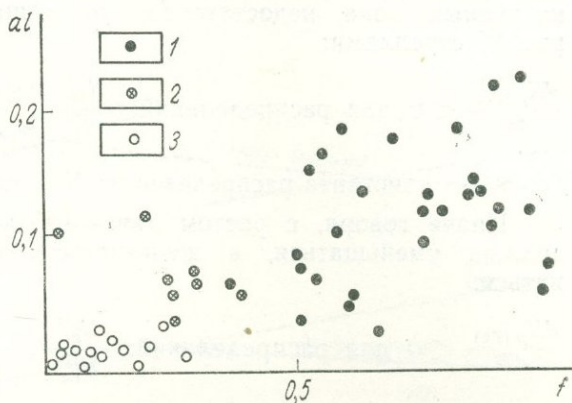


Рис. 79. Соотношение величин al и f пироксенов из скарнов

1 — фассаиты магнезиальных скарнов; 2 — глиноземистые клинопироксены; 3 — обычные клинопироксены известковых скарнов

фассаитов и других скарновых клинопироксенов. Нетрудно видеть четкое обособление фассаитов.

Типоморфная минеральная ассоциация магнезиальных скарнов удивительно полифациальна: для магнезиальных скарнов (особенно магматической стадии) различных эпох и структурных этажей характерны практически одни и те же парагенезисы. Различия состоят в том, что периклаз встречается в скарнах только гипабиссальной фации, а гиперстен — только в условиях абиссальной фации. Если абиссофобность периклаза давно уже нашла объяснение (об этом будет сказано ниже), то причина появления гиперстена в абиссальной фации пока не вполне ясна. Возможно, это связано с относительно низкими значениями химического потенциала кальция в определенных условиях.

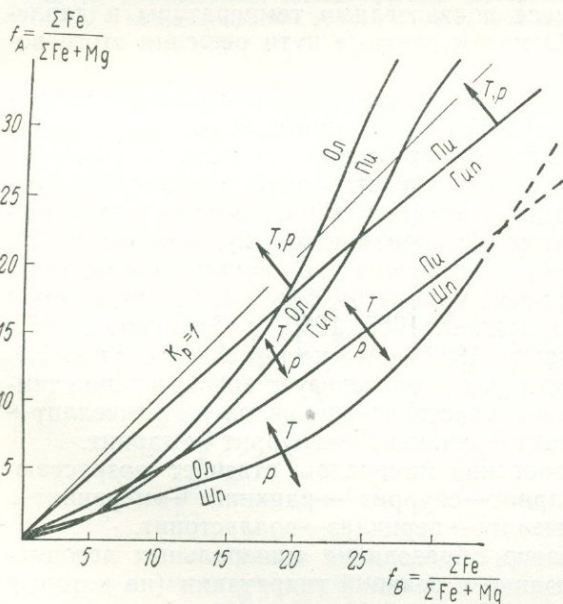


Рис. 80. Соотношение f_A и f_B сосуществующих минералов магнезиальных скарнов. Стрелками показано направление изменения сосуществующих составов при повышении температуры и давления

Минеральные парагенезисы магнезиальных скарнов отличаются особенностями распределения компонентов между сосуществующими минералами. Типичное для магнезиальных скарнов магматической стадии распределение железа и магния между сосуществующими фазами показано на рис. 80. Устанавливается, что f_m шпи-

нели $> f_m$ гиперстена $> f_m$ клинопироксена $> f_m$ оливина (где $f_m = \frac{\Sigma Fe}{\Sigma Fe + Mg}$). Распределение компонентов позволяет использовать эти полифациальные парагенезисы как показатели температуры и давления при скарнообразовании. Для точной количественной характеристики данных пока недостаточно, но общая тенденция показана на рис. 80 стрелками:

$$\frac{dK_p^{(Fe)}}{dp} < 0 \text{ для распределений: } \frac{N_{Fe}^{Пл}}{N_{Fe}^{Ол}}, \frac{N_{Fe}^{Ол}}{N_{Fe}^{Гип}}, \frac{N_{Fe}^{Гип}}{N_{Fe}^{Пл}}, \frac{N_{Fe}^{Пл}}{N_{Fe}^{Шп}}, \frac{N_{Fe}^{Ол}}{N_{Fe}^{Шп}},$$

где K_p — константа распределения; N — мольная доля.

Иначе говоря, с ростом давления железистость фаз числителя должна уменьшаться, а железистость фаз знаменателя — увеличиваться.

$$\frac{dK_p^{(Fe)}}{dT} < 0 \text{ для распределений: } \frac{N_{Fe}^{Ол}}{N_{Fe}^{Пл}}, \frac{N_{Fe}^{Ол}}{N_{Fe}^{Гип}}, \frac{N_{Fe}^{Пл}}{N_{Fe}^{Гип}}, \frac{N_{Fe}^{Пл}}{N_{Fe}^{Шп}}, \frac{N_{Fe}^{Ол}}{N_{Fe}^{Шп}},$$

т. е. с увеличением температуры железистость фаз числителя будет увеличиваться, а фаз знаменателя уменьшаться.

Минеральные фации скарнов в зависимости от температуры и давления

Для измененных магнезиальных скарнов, собственно известковых скарнов, известковых скарнов, наложенных на магнезиальные, а также для различных околоскарновых пород характерны типоморфные минералы и ассоциации, являющиеся показателями температуры и давления при скарнообразовании. Отметим главные пути решения этого вопроса.

Д. С. Коржинским, а затем Н. Л. Боуэном было обращено внимание на зависимость реакций карбонатизации от температуры и давления. В настоящее время имеются существенные экспериментальные и термодинамические обоснования этих представлений. На рис. 81 дана T - p -диаграмма главных реакций карбонатизации. Верхняя часть диаграммы — равновесие с ларнитом (1), ранкиннитом (2), спурритом (3), тиллеитом (4), мервинитом (6) — построена по нашим экспериментальным и расчетным (10) данным; кривые 5а, 5б, 7, 8, 9 — по данным других исследователей (Tuttle, Harker, 1955, 1956_{1,2}; Greenwood, 1962; Walter, 1963; Жариков, Шмулович, 1969). Можно выделить следующую серию минералов, появление которых характеризует возрастающие температуры равновесия: диопсид → волластонит → периклаз → монтичеллит → окерманит → тиллеит → мервинит → ранкиннит¹ → спуррит¹ → ларнит.

В следующей серии исчезновение минералов отвечает возрастающему уровню глубинности: ларнит → спуррит¹ → ранкиннит¹ → мервинит → тиллеит → окерманит → монтичеллит → периклаз → волластонит.

Для определения температур образования минеральных ассоциаций кроме реакций карбонатизации и реакций гидратации (на которых мы не останавливаемся) может быть использована приблизительная термохимическая зависимость, связывающая температуру и теплоты образования минералов. Диаграмма рис. 82 иллюстрирует использование этой зависимости для выявления температурных ступеней скарнообразования по типоморфным минералам и минеральным ассоциациям.

¹ В зависимости от T и p ранкиннит и спуррит могут меняться местами (см. рис. 81).

Наконец, существенное значение для выявления T — p -условий минералообразования имеют закономерности распределения компонентов между сосуществующими минералами. Использование этих закономер-

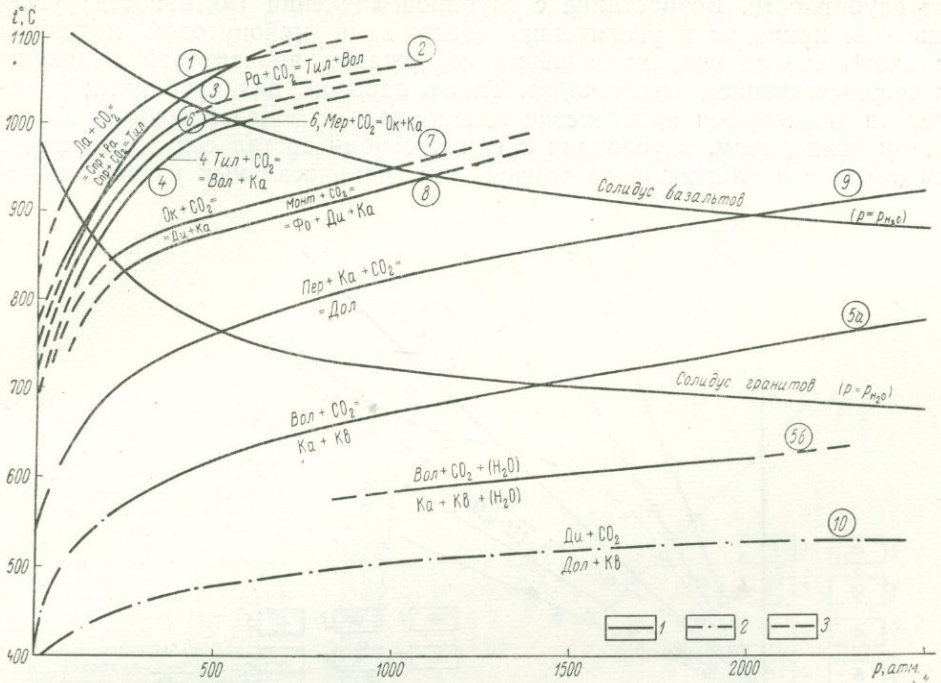


Рис. 81. T — p -диаграмма главных реакций карбонатизации в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2\text{—CO}_2$
1 — экспериментальные кривые; 2 — расчетные кривые; 3 — предполагаемые кривые

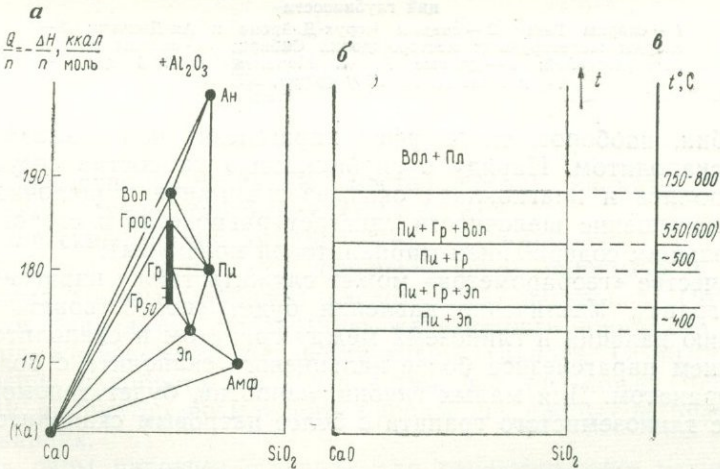


Рис. 82. Температурные ступени скарнообразования
а — зависимость между составом, парагенезисами минералов и удельной теплотой ($\frac{Q}{n}$, где n — число катионов) их образования; б — зависимость главных парагенезисов от температуры; в — оптимальная интерпретация диаграммы б в свете экспериментальных данных ($p=1000$ атм, глубина 3—4 км)

ностей для целей геологической термометрии здесь не рассматривается.

Весьма перспективным для определения условий глубинности оказался парагенезис скаполита и плагиоклаза (Жариков, 1966₂). На рис. 83 приведена диаграмма зависимости состава сосуществующих

скаполита и плагиоклаза для высокотемпературных (преимущественно контактовых) парагенезисов. Анализ этой диаграммы показывает, что состав сосуществующих скаполита и плагиоклаза зависит прежде всего от глубинности. Возрастание с глубиной давления (активности) углекислоты приводит к увеличению содержания мейонитовой молекулы в скаполите за счет уменьшения содержания анортитовой молекулы в сосуществующем плагиоклазе. Таким образом, для глубинных комплексов типоморфен парагенезис плагиоклаза с более основным по составу скаполитом, в условиях средних глубин состав сосуществующих скаполитов и плагиоклазов близок, для гипабиссальных условий и ма-

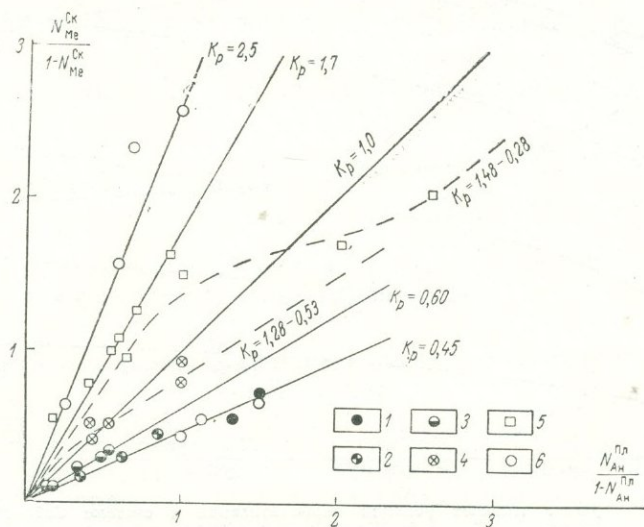


Рис. 83. Корреляция составов сосуществующих скаполитов и плагиоклазов для высокотемпературных парагенезисов различных фаций глубинности

1 — скарны Гавы; 2 — скарны Чорух-Дайрона и Ак-Джилги; 3 — скарны железорудных месторождений Сибири; 4 — скарны других месторождений; 5 — данные А. А. Маракушева (1964 г.); 6 — данные Д. М. Шоу (Show, 1960 г.)

лых глубин, наоборот, типоморфен парагенезис плагиоклаза с более кислым скаполитом. Наряду с глубиной на состав сосуществующих скаполита и плагиоклаза оказывает влияние и щелочность растворов (повышение щелочности сдвигает равновесие в сторону скаполита с большим содержанием маршалитовой молекулы).

В качестве «геобарометра» может служить также парагенезис скаполит — гранат. Увеличение давления будет способствовать перераспределению кальция и глинозема между гранатом и скаполитом с возникновением парагенезиса более кальциевого скаполита с более железистым гранатом. Для малых глубин, напротив, будет типоморфен парагенезис глиноземистого граната с более натровым скаполитом.

Типоморфизм минеральных ассоциаций известковых скарнов

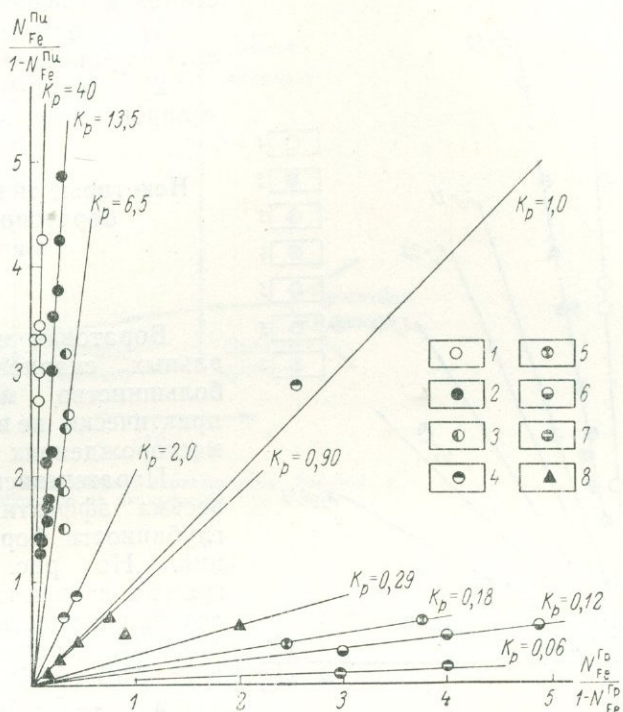
Основой для выделения известковых скарнов является типоморфная минеральная ассоциация пироксенов серии диопсид — геденбергит — иогансенит и гранатов ряда гроссуляр — андрадит.

Одна из наиболее примечательных типоморфных особенностей минеральных ассоциаций известковых скарнов состоит в закономерном изменении состава сосуществующих пироксена и граната (Жариков, 1966₁). На рис. 84 показано соотношение железистости пироксена и граната из различных скарновых месторождений. Диаграмма существенно дополнена новыми данными по сравнению с ранее опубликов-

ванной. Нетрудно видеть, что составы сосуществующих минералов изменяются в широких пределах: различие в отношении $\frac{N_{Fe}^{Пн}}{1-N_{Fe}^{Пн}} : \frac{N_{Fe}^{Гр}}{1-N_{Fe}^{Гр}} = K_p$ достигает 600 и более (K_p изменяется от 0,06 до 40). Для каждого месторождения характерна своя корреляционная зависимость. Для однотипных скарновых месторождений эти зависимости близки. Устанавливается, что для скарново-шеелитовых, скарново-молибденитовых и скарново-редкометалльных месторождений типоморфен парагенезис геденбергитового пироксена и гроссулярового граната. Для скарново-

Рис. 84. Корреляция железистости сосуществующих пироксенов и гранатов

Месторождения: 1 — скарново-шеелитовое Ингичке; 2 — скарново-шеелит-сульфидное Майхура; 3 — скарново-молибденит-шеелитовое Тырныауз; 4 — Дзамское скарновое проявление (по Н. О. Купарадзе); 5 — скарново-полиметаллическое Алтын-Топкан; 6—7 — скарново-железорудные месторождения: 6 — Гаринское (по данным Г. С. Нечкина), 7 — Иттюйское (по данным Н. А. Охупкина); 8 — другие скарновые месторождения



медных и скарново-железорудных месторождений, напротив, типоморфен парагенезис железистого граната с салитом.

Теоретический анализ эмпирических закономерностей показывает, что соотношения железистости сосуществующих пироксена и граната определяются главным образом кислотностью растворов. Повышение кислотности приводит к увеличению железистости пироксена за счет уменьшения железистости сосуществующего граната. Особый интерес этот критерий приобретает в связи с тем, что он может рассматриваться как индикатор возможного проявления процессов рудообразования в скарнах.

Кроме пары пироксен — гранат для характеристики режима кислотности скарновых месторождений можно использовать состав сосуществующих граната и плагиоклаза. Соотношение состава сосуществующих граната и плагиоклаза некоторых скарновых месторождений (рис. 85) показывает, что повышение кислотности благоприятствует возникновению парагенезиса более глиноземистого граната с менее основным плагиоклазом. Напротив, понижение кислотности приводит к образованию более железистых гранатов в парагенезисе с более основными плагиоклазами. Отмеченные закономерности распределения характерны для скарновых месторождений различных типов и могут служить показателями кислотности растворов при их образовании.

Пары Пи—Гр (пироксен — гранат) и Гр—Пл (гранат — плагиоклаз) как показатели кислотности хорошо сопоставимы (линейная корреляция между $\lg K_{p(\text{Fe})}^{\text{Пи-Гр}}$ и $\lg K_{p(\text{Al})}^{\text{Гр-Пл}}$, $r=0,94$).

Выше отмечались особенности парагенезисов, позволяющие судить о T — p -условиях скарнообразования. Можно выделить также парагенезисы, указывающие на относительную активность калия и натрия в растворах. Критериями такого рода могут служить: а) состав плагиоклаза в равновесии с ортоклазом; б) состав скаполита в равновесии с ортоклазом и плагиоклазом; в) парагенезисы (перечислены в порядке возрастания активности натрия I и калия II):

- 1) плагиоклаз+пироксен→скаполит+пироксен→скаполит+волластонит;
- 2) кварц+плагиоклаз→ортоклаз+пироксен→ортоклаз+волластонит.

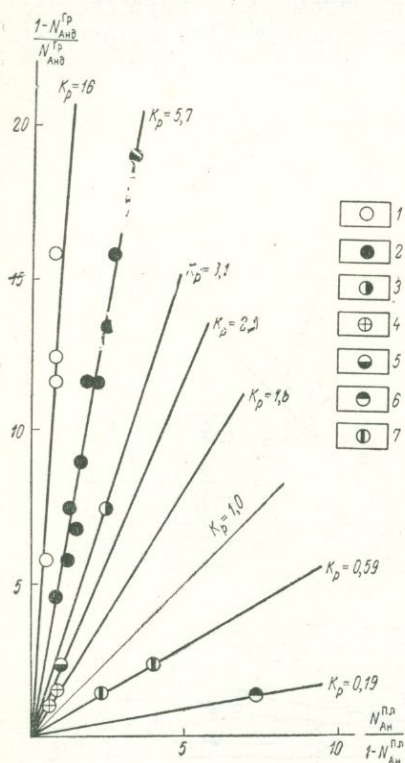


Рис. 85. Корреляция составов гранатов и плагиоклазов скарновых месторождений

1 — Ингичке; 2 — Майхура; 3 — Тырныауз; 4 — Дзамское; 5 — Чорух-Дайрон; 6 — Турьинское; 7 — Ташелгинское

характерен только для абиссальной фации, котоит типоморфен для гипабиссальной фации; парагенезисы с сахайтом и курчатовитом характеризуют самые малые глубины. Кроме показанных на диаграмме существует ассоциация сингалита (MgAlBO_4) с доломитом характерная для больших глубин; харкерит $[\text{H}_3\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{16}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_{15}(\text{CO}_3)_{18}(\text{SiO}_4)_{12}\text{Cl}_2(\text{OH})_9]$ типоморфен для месторождений малой глубинности.

Для характеристики кислотности растворов показательны парагенезисы людвигита с другими боратами и карбонатами. Диаграмма зависимости состава и парагенезисов людвигита от pH и активности B_2O_3 приведена на рис. 87. Нетрудно видеть, что повышение кислотности растворов приводит к смене парагенезисов (людвигит+магнетит→людвигит+котоит→людвигит+суанит) и к возрастанию железистости людвигита.

Парагенезисы людвигита благодаря различным соотношениям в нем окисного и закисного железа могут быть также использованы и для характеристики окислительно-восстановительных условий минералообразования.

Некоторые типоморфные особенности боратовой минерализации магнезиальных скарнов

Боратовая минерализация магнезиальных скарнов весьма специфична: большинство магнезиальных боратов практически не встречаются в эндогенных месторождениях других типов.

Парагенезисы боратов оказались весьма эффективными для выявления глубинности формирования месторождений. На рис. 86 приведена диаграмма зависимости реакций карбонатизации с участием боратов (суанита — $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, котоита — $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, сахайта — $\text{H}_3\text{Ca}_{12}\text{Mg}_4(\text{BO}_3)_7 \cdot (\text{CO}_3)_4\text{Cl}(\text{OH})_3$ и курчатовита — CaMgB_2O_5).

Диаграмма в общем виде показывает зависимость парагенезисов с боратами от глубинности ($\lg p_{\text{CO}_2}$) и активности B_2O_3 для температур 400—700°С.

Парагенезис суанита с доломитом харак-

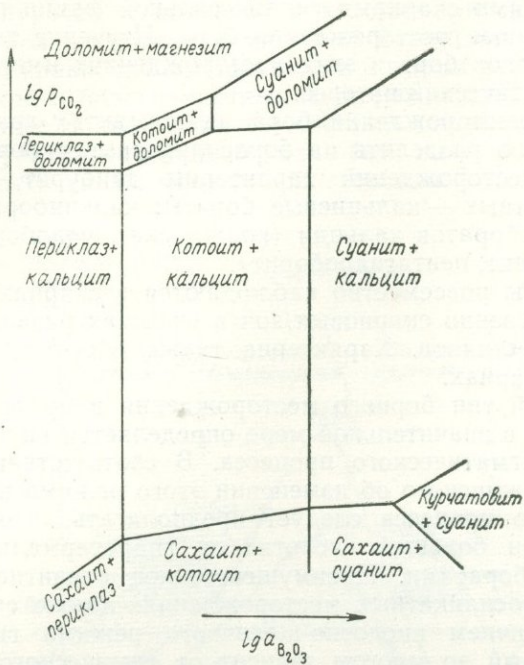


Рис. 86. Зависимость парагенезисов боратов и карбонатов от активностей CO_2 и B_2O_3

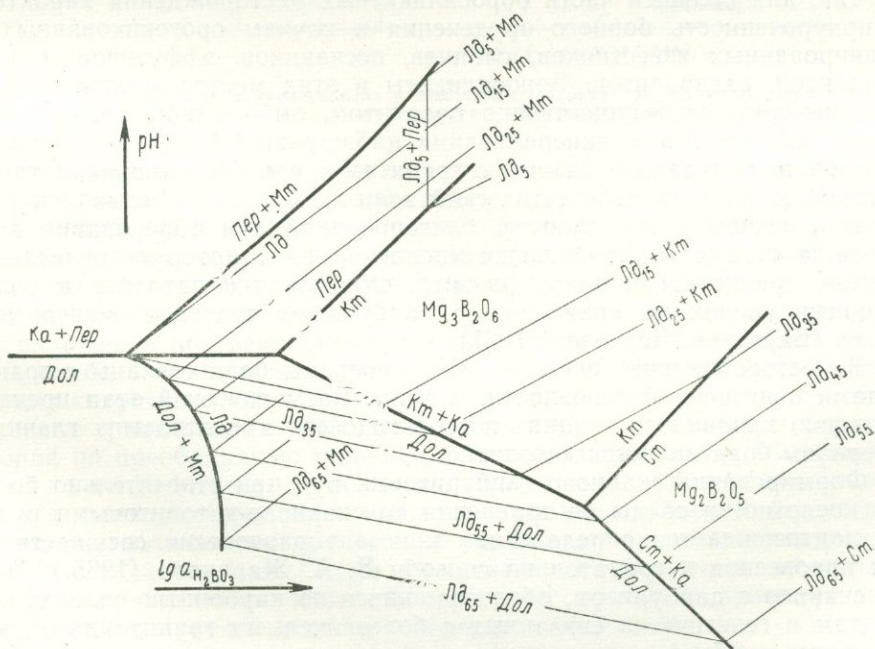


Рис. 87. Зависимость парагенезисов лудвигита и его железистости от pH и $\text{lg } a_{\text{H}_2\text{BO}_3^-}$

ТИПОМОРФНЫЕ АССОЦИАЦИИ МИНЕРАЛОВ БОРА, СВЯЗАННЫЕ С ИЗВЕСТКОВЫМИ СКАРНАМИ

С известковыми скарнами гипабиссальной фации генетически связаны промышленные месторождения бора. Изучение типоморфных ассоциаций минералов бора в этих месторождениях имеет не только научный, но и практический интерес.

Скарновые месторождения бора на контактах гранитоидов с известняками можно разделить на боросиликатные и боратные. Для боросиликатных месторождений характерны данбурит, датолит, аксинит, а для боратных — кальциевые бораты: кальциборит, сибирскит и ряд водных метаборатов кальция (коржинскит, уралборит, вимсит, нифонтовит, фроловит, пентагидроборит).

Боросиликаты повсеместно наблюдаются в скарнах; бораты встречаются вне собственно скарновых зон в участках развития слабо скарнированных известняков. Характерна также обособленность датолита и данбурита в скарнах.

Минеральный тип борного месторождения в пределах единой фации глубинности в значительной мере определяется кислотно-щелочным режимом постмагматического процесса. В соответствии с представлениями Д. С. Коржинского об изменении этого режима в ходе эволюции гидротермального процесса следует предполагать, что боросиликаты образовались при большей кислотности гидротермальных растворов в сравнении с боратами. Преимущественное развитие датолита или данбурита в боросиликатных месторождениях также связано главным образом с различием кислотно-щелочного режима гидротермальных растворов, который во многом зависит от химического состава пород материнских интрузивов и зоны экзоконтакта. Это положение подтверждается данным по ряду месторождений бора различных типов.

Так, для большей части боросиликатных месторождений характерна приуроченность борного оруденения к пачкам ороговикованных и скарнированных известняков, сланцев, песчаников, эффузивов, туфов, аргиллитов, алевролитов. Боросиликаты в этих месторождениях представлены либо преимущественно датолитом, либо данбуритом. Существенно данбуритовая минерализация наблюдается там, где скарны и борная минерализация связаны с гранитами; при формировании таких месторождений в постмагматический этап интенсивно проявилась стадия возрастающей кислотности, благоприятной для образования данбурита, а стадия понижающейся кислотности, в которую отлагается датолит, сравнительно слабо развита. Образование датолита в более щелочных средах по сравнению с данбуритом доказано экспериментально (Барсуков, Дерюгина, 1961).

В месторождениях, где скарны и минералы бора связаны с гранитоидами повышенной основности, и в постмагматический этап преимущественно проявилась стадия понижающейся кислотности, главным минералом бора является датолит.

Формирование скарново-данбуритовых руд при относительно большей кислотности среды (в сравнении со скарново-датолитовыми рудами) подтверждается определением констант равновесия сосуществующих пироксенов и гранатов по способу В. А. Жарикова (1966₁). Так, для скарнов с данбуритом, образовавшихся по карбонатно-силикатным породам и генетически связанных с более кислыми гранитоидами, эта константа в 3,5—4 раза выше, чем для скарново-датолитовых руд в аналогичных породах, но генетически связанных с массивами гранитоидов повышенной основности.

В генетической связи с одинаковыми по составу интрузивами в различных вмещающих породах развиты преимущественно либо датолит, либо данбурит. Это наблюдается даже в пределах одного месторожде-

ния, где датолит приурочен главным образом к скарнам по известнякам, а данбурит преобладает в скарнах, заместивших пачки чередующихся прослоев известняков, алевролитов и песчаников. Следовательно, данбурит приурочен к породам, в которых минералообразующие растворы имели более высокий химический потенциал кремния и низкий — кальция по сравнению с породами, в которых отлагался датолит.

Таким образом, в боросиликатных месторождениях могут быть выделены две основные типоморфные ассоциации: *датолитовая* (с подчиненными данбуритом, аксинитом или без них), соответствующая большей щелочности среды минералообразования, и *данбуритовая*

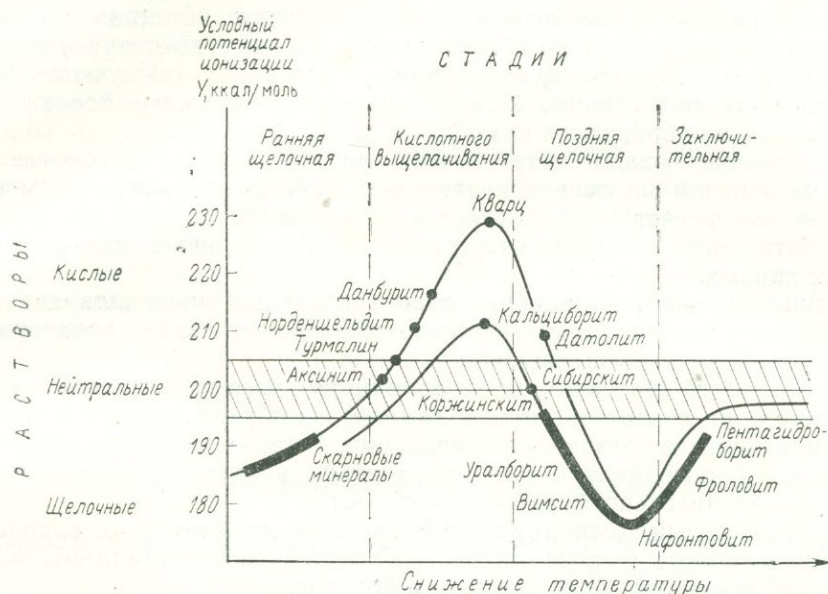


Рис. 88. Образование минералов бора в известковых скарнах при различном кислотно-щелочном режиме постмагматических растворов и снижении температуры

(с подчиненными датолитом, аксинитом или без них), возникновение которой возможно в более кислой среде.

Кальциборит и ассоциирующиеся с ним бораты кальция, из которых наиболее обычны сибирскит, вимсит, пентагидроборит, фроловит, а более редки уралборит, коржинскит и нифонтовит, в отличие от боросиликатов образуются в более щелочных гидротермальных растворах. Это положение подтверждается, с одной стороны, локализацией боратов в слабо скарнированных известняках при отсутствии их в примыкающих скарновых зонах и, с другой — генетической связью боратов и скарнов с гранитоидами пониженной кислотности. Ассоциация боратов, которая по преобладанию наиболее раннего из них может быть названа кальциборитовой, возникает при низком химическом потенциале в растворах кремния и высоком — кальция и бора и характерна для постмагматического процесса со слабым проявлением стадии кислотного выщелачивания. Схема возникновения различных минералов бора в ходе эволюции постмагматического процесса применительно к известково-скарновой формации приведена на рис. 88.

Положение борных минералов соответствует величинам их условных потенциалов ионизации, рассчитанным по В. А. Жарикову (1967) с учетом взаимоотношений минералов и данных по температурам их образования (Лисицын, Малинко, 1969). Минералы верхней кривой образовались в стадию интенсивного кислотного выщелачивания. В этих условиях образование скарновых минералов сменяется выделением боро-

силикатов — аксинита, турмалина, данбурита, а в случае привноса постмагматическими растворами одновременно с бором и олова — норденшельдита с данбуритом. Максимальное развитие кислотного выщелачивания приводит к окварцеванию. Данбуритовая и норденшельдит-данбуритовая ассоциации минералов являются типоморфными для постмагматического процесса с интенсивным кислотным выщелачиванием. Более поздние минералы представлены датолитом, в значительной мере по данбуриту и другим ранним минералам бора.

Нижняя кривая характеризует минералообразование при слабом развитии кислотного выщелачивания, когда из растворов выделяется практически единственный борный минерал — кальциборит, характеризующийся наиболее высоким значением условного потенциала ионизации; этот минерал устойчив в широком диапазоне температур при относительно высоких концентрациях бора в растворах («Изучение высокотемпературных боратов», 1970). Остальные кальциевые бораты данной ассоциации образуются позднее.

Положение водных метаборатов кальция на схеме определено главным образом на основе их взаимоотношений и данных термометрии, так как расчет условных потенциалов ионизации для этих минералов затруднителен ввиду отсутствия для большинства из них структурных данных.

Таким образом, кальциборитовая ассоциация минералов является типоморфной для постмагматического процесса со слабо проявившейся стадией кислотного выщелачивания.

Фактический материал по большинству рассматриваемых месторождений бора свидетельствует о том, что их образование происходило при умеренном кислотном выщелачивании. В таких месторождениях характерным боросиликатом преимущественно является датолит, окварцевание незначительно, бораты отсутствуют.

С известковыми скарнами, залегающими на контактах с доломитами (известковые скарны магнезиально-скарновой формации), также связано образование боросиликатов и боратов.

Однако значительные концентрации боросиликатов в них неизвестны. Наибольший интерес представляют бораты, характеризующиеся исключительным своеобразием; обычны бораты и боратокarbonаты кальция и магния, большая часть которых является новыми минералами. По преобладающим борным минералам можно выделить три ассоциации: курчатовит-сахайтовую, сахайтовую и харкеритовую. Эти ассоциации возникают в богатой магнием среде — кальцифирах, которые претерпели изменения в связи с образованием известковых скарнов. Первичные минералы бора — бораты и боратокarbonаты — представлены кальциево-магниевыми соединениями (курчатовит, сахайт, харкерит), в то время как многочисленные поздние бораты, развивающиеся здесь преимущественно с замещением первичных, представлены в основном либо кальциевыми, либо магниевыми минералами (ссайбелиит, сибирскит, фроловит, вимсит, канит, пентагидроборит, ольшанскит). По-видимому, типоморфны лишь первичные кальциево-магниевые бораты и боратокarbonаты (курчатовит, сахайт и харкерит). Более поздние борные минералы этих ассоциаций в равной мере встречаются как в магнезиально-скарновых, так и в известковоскарновых месторождениях (ссайбелиит, фроловит, вимсит, сибирскит, пентагидроборит).

Одним из решающих факторов, определяющим возникновение того или иного минерального типа борного оруденения при прочих равных условиях, является фактор глубинности (давление CO_2). Все рассмотренные ассоциации минералов бора типоморфны для гипабиссальной фации. Тем не менее, если датолитовая, данбуритовая и, вероятно, кальциборитовая ассоциации образуются как на малых, так и на средних глубинах, включая волластонитовую фацию глубинности, то ассо-

циации, содержащие боратокарбонаты — курчатовит-сахайтовая, сахайтовая и харкеритовая — известны лишь в условиях малых глубин и являются типоморфными, по-видимому, для монтичеллитовой фации.

Существенное влияние на появление тех или иных ассоциаций борных минералов оказывает и величина активности бора в растворах. Образование рассмотренных ассоциаций в целом характеризуется высокой активностью бора. Причем для боратных и боратокарбонатных ассоциаций она, вероятно, выше при формировании кальциборитовой и курчатовит-сахайтовой ассоциаций, чем сахайтовой и харкеритовой.

Таким образом, среди боратов, генетически связанных с известковыми скарнами, выделяются типоморфные ассоциации: в контактах с известняками — кальциборитовая, в контактах с доломитами — курчатовит-сахайтовая, сахайтовая и харкеритовая.

Бораты в контактах как с известняками, так и с доломитами наиболее характерны для самых внешних скарновых зон и приурочены к слабо скарнированным известнякам (кальциборитовая ассоциация) или к кальцифирам, в той или иной степени скарнированным (курчатовит-сахайтовая, сахайтовая и харкеритовая ассоциации). Боросиликаты в контактах с известняками обычны преимущественно в собственно скарновых зонах.

Датолит главным образом наблюдается во внешних скарновых зонах среди пироксеновых, гранатовых и волластонитовых скарнов, а данбурит — в пироксен-гранатовых скарнах.

Данные о типоморфных ассоциациях минералов бора, генетически связанных с известковыми скарнами, могут быть использованы при поисках эндогенных борных месторождений.

КАРБОНАТИТЫ И ЩЕЛОЧНЫЕ ИНТРУЗИВНЫЕ ПОРОДЫ

ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ В КАРБОНАТИТАХ

Образование карбонатитов происходило в несколько стадий. Почти во всех карбонатитах, независимо от их тектонической позиции и возраста, устанавливается одна и та же последовательность образования минеральных ассоциаций. Однообразны минералого-петрографические особенности образований различных стадий карбонатитового процесса (Здорик, 1968). Ранние карбонатиты Восточной Сибири и Кольского полуострова имеют метасоматическую природу; для них характерны различия не только отдельных минеральных ассоциаций, но и метасоматических зон («О некоторых закономерностях...», 1965; Багдасаров, 1969; Здорик, 1970).

Особенности минеральных ассоциаций во многом определяются различиями в составе исходных пород для образования карбонатитов, а также глубиной их образования. Типоморфные признаки минералов и минеральных ассоциаций карбонатитов отражают влияние всех указанных факторов. Ниже рассмотрены типоморфные особенности минеральных ассоциаций, характеризующих стадии карбонатитового процесса, зоны метасоматической колонки карбонатитов (главным образом для ранних стадий), фации, обусловленные различиями в составе исходных пород, и минеральные ассоциации разных уровней глубинности.

Типоморфизм минеральных ассоциаций, обусловленный стадийностью процесса

Четкие типоморфные особенности свойственны сквозным пороодообразующим силикатам (пироксенам, слюдам, амфиболам) и карбонатам разных стадий.

Пироксены первой стадии по составу весьма близки к пироксенам исходных силикатных пород. Обычно нефелин-пироксеновая, канкринит-пироксеновая или полевошпат-пироксеновая порода при замещении кальцитом полевых шпатов или фельдшпатоидов постепенно переходит в карбонатит; возникающие при этом пироксен-кальцитовые карбонатиты сохраняют структуру исходных пород, а пироксены тех и других не отличаются по составу и форме выделений. Этот факт убедительно доказывает метасоматическую природу ранних карбонатитов Восточного Саяна, Алдана, Сетте-Дабана и Кольского полуострова. Пироксены второй стадии характеризуются уменьшением содержания железа и алюминия, по составу они ближе к диопсиду. Их короткопризматические кристаллы часто образуются путем переотложения ранних пироксенов. Особенностью состава пироксенов третьей и четвертой стадий является преобладание эгириновой составляющей; кристаллы их удлиненно-призматические, игольчатые.

Биотиты или высокожелезистые флогопиты, характерны для первой стадии карбонатитового процесса; в ассоциациях второй стадии преобладают флогопиты, нередко с обратной схемой плеохроизма ($n_p > n_g$) — оксифлогопиты. В некоторых ассоциациях третьей стадии наблюдаются феррифлогопиты, значительная часть железа которых находится в тетраэдрической координации. В четвертую стадию слюды ранних генераций замещаются парагонитом и хлоритом.

Характерно закономерное изменение состава амфиболов (Нечаева, Сидоренко, 1972), образование которых начинается с третьей стадии. Амфиболы, образовавшиеся по пироксенам ранних стадий, представлены щелочным тремолитом или натриевым актинолитом; в конце третьей стадии происходит образование арфведсонита, Mg-арфведсонита, эккерманита, катафорита, рихтерита. Для четвертой стадии типоморфны рибекиты-крокидолиты.

Из породобразующих карбонатов кальцит, присущий трем ранним стадиям, различается по содержанию стронция, бария, редких земель. В третью стадию наряду с кальцитами отлагается доломит, в четвертую — анкерит, паранкерит, ферродоломит, Мп-кальцит, Мп-доломит, Мп-сидерит и др.

Для отдельных стадий карбонатитового процесса исключительно характерны минералы ниобия, тантала, циркония, редких земель.

Для образований первой стадии типоморфна ассоциация титанатов и титано-цирконатов, в которых ниобий, тантал и редкоземельные элементы образуют изоморфную примесь. К ним относятся перовскиты (2—9% Nb_2O_5 и 6—12% TR_2O_3) и кальцитрит (до 3,5% Nb_2O_5 и 1,5% Ta_2O_5). Валовое содержание ниобия и тантала в карбонатитах почти не превышает их содержания во вмещающих породах, а для лейкократовых карбонатитов не достигает этих значений.

Во вторую стадию возникает ассоциация собственно ниобиевых минералов — пирохлоров с варьирующим содержанием тантала (от 0,0л до 28% Ta_2O_5), циркелита (10—35% Nb_2O_5 , от 0,л до 5% Ta_2O_5), дизаналита (16—35% Nb_2O_5), а также бадделейт. Содержание тантала и ниобия в породах резко возрастает — формируются рудные редкометалльные карбонатиты.

Характерной особенностью третьей стадии является растворение и переотложение ранее образовавшихся минералов редких элементов; появляется большое количество породобразующих и аксессуарных минералов (линдокит, луешит, ферсмит, натронибит, циркон, сфер). Происходит переотложение минералов группы пирохлора, частично они сменяются ромбическими ниобатами. Наиболее широко распространен ферсмит. По Т. Б. Здорик, Н. К. Финягиной, при замещении торийсодержащих пирохлоров возникает линдокит, спорадически встре-

чаются натрониобит и луешит. Содержание ниобия в образованиях третьей стадии остается почти неизменным; его переотложение не сопровождается существенным привнесом или выносом. Весьма характерно разложение и замещение ранних цирконийсодержащих минералов (кальцитита, циркелита и бадделеита) с образованием по ним псевдоморфоз циркона (по бадделеиту), циркона + пирохлора + ильменита или рутила, или циркона + сфена. Циркон и сфен, отсутствующие в ранних апогипербазитовых карбонатитах, в образованиях третьей стадии становятся типоморфными.

Ассоциации редкометалльных минералов четвертой стадии характеризуются продолжением тенденции к смене кубических ниобатов ромбическими, с преобладанием колумбита, образующего полные псевдоморфозы по пирохлору и ферсмиту. Основной ниобат второй и третьей стадий — пирохлор — становится редким; появляется моноклинный β -фергусонит. К особенностям четвертой стадии относится появление редкоземельных минералов — карбонатов и фтор-карбонатов. Наиболее ранний минерал этой группы — гексагональный бёрбанкит, иногда встречающийся и в образованиях третьей стадии, сначала псевдоморфно замещается карбоцернаитом — минералом близкого состава, ромбической сингонии, затем (также с сохранением первичной формы кристаллов бёрбанкита) агрегатом стронцианита и бастнезита, далее — агрегатом кальцита, барита и бастнезита и, наконец, ортитом. Появление последнего относится, по-видимому, уже к посткарбонатитовому этапу. Ортит в виде агрегата тонких пластинок с резким плеохроизмом слагает псевдоморфозы облекания, в которых первоначальные формы конусовидных гексагональных призматических кристаллов бёрбанкита несколько искажены. В свою очередь ортит часто покрывается тонкими корками моначита и эпидота (Т. Б. Здорик, 1966 г.).

Характер ряда особенностей минералов группы перовскита и пирохлора и их изменения по стадиям карбонатитового процесса позволяют сделать следующие выводы.

1. Минералы группы перовскита широко развиты в ассоциациях ранних стадий карбонатитового процесса (в измененных силикатных метасоматитах и карбонатитах первой стадии); менее распространены они в ассоциациях второй стадии и редко встречаются среди минералов третьей стадии (луешит). В образованиях четвертой стадии они отсутствуют. Характерна тенденция к увеличению в минералах группы перовскита содержания ниобия от первой стадии к третьей — $\text{Nb}:\text{Ti} = 1:13$ (первая стадия) $\rightarrow 1:5$ (вторая стадия) $\rightarrow 10:1$ (третья стадия). Параллельно изменяется отношение $\text{Na}:\Sigma(\text{Ca}+\text{TR}) = 1:27$ (первая стадия) $\rightarrow 1:5$ (вторая стадия) $\rightarrow 1:1,5$ (третья стадия). В прямой зависимости от содержания ниобия находится параметр псевдокубической ячейки. Резкое преобладание ниобия в конечном члене ряда — луешите — приводит к возникновению ромбической элементарной ячейки. В прямом соответствии с содержанием ниобия и редких земель находятся такие свойства перовскитов, как удельный вес и двупреломление.

2. В пирохлорах — «сквозных» минералах карбонатитового процесса — от ранних генераций к поздним происходят следующие изменения состава: а) содержание ниобия возрастает, а содержание тантала и кальция падает; б) содержание радиоактивных элементов наиболее высоко в пирохлорах первой генерации (во второй стадии карбонатитового процесса). Отношение тория к урану возрастает от ранних генераций к поздним; в) типоморфными примесями для пирохлоров разных стадий являются: для второй стадии — цирконий и редкие земли; для третьей — титан; для четвертой — стронций.

Таким образом, в ходе карбонатитового процесса наблюдается тенденция к образованию вначале титановых и циркониевых минералов, затем ниобий-титан-циркониевых и тантал-ниобиевых и, наконец, ниобие-

вых. В длительно существующих минеральных ассоциациях также происходит увеличение содержаний ниобия от ранних генераций минералов к поздним. Такая последовательность отвечает увеличению относительной кислотности ионов в ряду¹ Zr^{4+} (452) \rightarrow Ti^{4+} (529) \rightarrow Ta^{5+} (572) \rightarrow Nb^{5+} (632).

Минеральные парагенезисы и формы нахождения редких элементов свидетельствуют о постепенном уменьшении щелочности минералообразующих растворов в ходе карбонатитового процесса.

2. При формировании редкометальной минерализации в карбонатитах смена минералов ниобия сопровождается понижением симметрии их решеток: кубические (пирохлор, гатчеттолит) \rightarrow ромбические (ферсмит, линдокит, луешит, колумбит) \rightarrow моноклинные (β -фергусонит). Соответственно в этом ряду происходит возрастание кислотно-основных характеристик минералов²: пирохлоры (179—181) \rightarrow ферсмит (193,6) или эшинит (190,46) \rightarrow колумбит (201,5). Минералы циркония сменяются в следующей последовательности: кальциртит \rightarrow бадделейт \rightarrow циркелит \rightarrow циркон (для апогипербазитовых фаций). Соответственно возрастает величина их кислотно-основной характеристики: 178,8 (кальциртит) \rightarrow \rightarrow 180—182 (бадделейт) \rightarrow 184,3 (циркелит) \rightarrow 203,85 (циркон). По мере повышения кислотности растворов цирконий в решетке минералов постепенно переходит из анионной формы в катионную.

Редкоземельные минералы сменяют друг друга в следующей последовательности: бёрбанкит \rightarrow карбоцернаит \rightarrow стронцианит + бастнезит \rightarrow кальцит + бастнезит \rightarrow ортит \rightarrow монацит. В этом ряду при понижении температуры происходит распад неустойчивых карбонатов сложного состава с образованием простых карбонатов стронция, кальция и карбонатов редких земель, а на посткарбонатитовом этапе — ортита и монацита.

Типоморфизм минеральных ассоциаций, обусловленный метасоматической зональностью

Типоморфное значение минеральных ассоциаций наиболее характерно для апогипербазитовой фации карбонатитов второй стадии. В изучавшихся массивах карбонатитов, образовавшихся главным образом по нефелин-пироксеновым исходным породам, наблюдаются следующие хорошо выраженные зоны с ассоциациями, имеющими метасоматическую природу (Л. К. Пожарицкая, Е. М. Эпштейн, 1964 г.; «О некоторых закономерностях...», 1965).

0	1	2	3	4
Вмещающие пироксен-нефелиновые породы с телами карбонатитов первой стадии	Диопсид флогопит кальцит	Форстерит флогопит кальцит	Флогопит кальцит	Кальцит
	(+ магнетит и апатит в каждой зоне)			

Для внешних зон этой колонки типоморфны бадделейт и циркелит, циркелит и гатчеттолит или только циркелит; для форстерит-кальцитовой зоны характерен гатчеттолит, а для внутренней (флогопит-кальцитовой) — пирохлор. Характерной чертой редкометальной минерализации является повышение отношения Nb : Ta в аксессуарных танталониобитах от внешних зон к внутренним. Смена аксессуарных минералов от зоны к зоне обычно сопровождается изменением состава или сменой

¹ В скобках приведены значения электроотрицательности в ккал/моль по В. А. Жарикову (1967), характеризующие относительную основность элементов.

² Кислотно-основные характеристики вычислялись по предложенной В. А. Жариковым (1967) формуле: $y = \frac{\sum n_k I_k + \sum n_a E_a}{\sum n_k + \sum n_a}$, где I_k — потенциал ионизации катиона; E_a — сродство аниона к электрону; $\sum n_a$ и $\sum n_k$ — соответственно сумма анионов и катионов.

ассоциирующихся с ними силикатов, например, характерный для внешних зон парагенезис диопсид — флогопит — бадделейт, сменяется к центральным частям тела парагенезисом форстерит — флогопит — гатчеттолит. Очевидно, изменение состава минеральных парагенезисов при смене стадий процесса и смена их при переходе от внутренних к внешним зонам метасоматитов являются отражением изменений кислотности — основности растворов при инфильтрационном метасоматозе.

Типоморфизм минеральных ассоциаций, обусловленный различием исходных пород

Образование карбонатитов по разным породам — гипербазитам различного состава, сиенитам, фенитам и т. д. — сопровождается вариациями типоморфных ассоциаций минералов. В отличие от апогипербазитовых фаций карбонатитов апосиенитовые и апофенитовые их фации характеризуются следующими основными особенностями.

1. В приконтактных частях тел апосиенитовых карбонатитов являются зоны альбититов или альбит-кальцитовых метасоматитов с равновесным отношением альбита и кальцита, являющихся внешней фациальной зоной по отношению к собственно карбонатитам; иногда эта зона помимо гатчеттолита содержит заметное количество циркона.

2. Парагенезисы породообразующих минералов являются более простыми по составу; в них отсутствует форстерит, более однообразен состав слюд и пироксенов, иногда исчезает магнетит, значительно меньше апатита. Число редкометальных минералов невелико; они обычно представлены лишь цирконом и минералом группы пирохлора со слабо варьирующим Nb—Ta-отношением; вместо сложных титанатов и титано-цирконатов появляется сфен с высокими содержаниями ниобия (до 7—8%) и тантала.

В массивах, где карбонатиты второй стадии образовались по различным породам, намечаются фации с разным содержанием тантала в минералах группы пирохлора — гатчеттолита: наименьшим оно является в минералах из карбонатитов по ийолит-мельтейгитам, выше — в карбонатитах по сиенитам, фенитам и особенно пироксен-кальцитовым и форстерит-кальцитовым карбонатитам первой стадии. Наличие уже упоминавшегося закономерного изменения отношения Nb : Ta от внешних частей каждой фации к внутренним вместе с фациальными различиями приводит к весьма сложным вариациям этого отношения в минералах группы пирохлора и карбонатитах в целом. Танталонность карбонатитов разных фаций определяется прежде всего величиной градиента кислотности минералообразующих растворов и исходных пород; в целом она обратно пропорциональна относительной величине указанного градиента. В зависимости от исходной кислотности растворов, образующих рудные карбонатиты, наибольшей танталонностью характеризуются их фации, развивающиеся по породам сиенитового состава — в одних массивах, или по наиболее ранним карбонатитам — для других.

Типоморфизм минеральных ассоциаций карбонатитов, формировавшихся на различных уровнях глубинности

Установление соответствующих зависимостей представляет собой весьма сложную задачу, но некоторые особенности минеральных ассоциаций карбонатитов, отражающие различия в глубинности их формирования, могут быть все же намечены. Для близкоповерхностных карбонатитов характерно преобладание ассоциаций их поздних стадий с марганцовистыми карбонатами, флюоритом, гематитом, фторкарбонатами редких земель, сульфидами свинца и цинка; апосиенитовые фации

преобладают над апогипербазитовыми. Минералы группы пирохлора в этом случае обычно практически не содержат тантала и урана, бедны торием. Такова, в частности, минерализация карбонатитов, генетически связанных с пикритовыми порфиритами или неалмазоносными кимберлитами Сибири.

Карбонатиты гипабиссальной и верхних частей мезоабиссальной фаций глубинности (первые километры) характеризуются большой пестротой состава породообразующих и акцессорных минералов, который главным образом зависит от строения и состава комплексов исходных щелочно-ультраосновных пород. По-видимому, в таких условиях обычно возникают парагенезисы редкометалльных минералов с широкими пределами колебания состава минералов группы пирохлора и др. В то же время в подобных массивах карбонатитов обнаруживается тенденция к увеличению числа редкометалльных минералов с возрастанием глубины эрозионного среза и к относительному уменьшению числа акцессориев на более высоких срезах.

В последнем случае вся редкометалльная минерализация ранних карбонатитов (апсиенитовой или апофенитовой фации) оказывается представленной гатчеттолитом или пирохлором и цирконом; в других случаях (карбонатиты апогипербазитовой фации) по мере уменьшения эрозионного среза массива титано-цирконаты и тантало-ниобаты с резко варьирующим отношением Nb : Ta сменяются пирохлоровой минерализацией с высоким отношением Nb : Ta.

Карбонатиты глубоких уровней формирования характеризуются меньшим разнообразием фаций, иногда они монофациальны в связи с относительным однообразием исходных (вмещающих) пород, обычно гипербазитов — оливинитов или нефелинизированных пироксенитов. Формирование карбонатитов в этих условиях происходило в одну-две стадии (вместо четырех-пяти у массивов с меньшей глубиной формирования). Для глубинных карбонатитовых комплексов характерно наличие акцессорного пирохлора (с повышенным содержанием титана), рутила, циркелита или лушита. Силикатные породы, вмещающие карбонатиты, часто содержат много перовскита.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что состав отдельных породообразующих и акцессорных минералов, а также разнообразие минеральных парагенезисов редкометалльных карбонатитов отражают особенности карбонатитового процесса. Углубленное изучение минеральных парагенезисов карбонатитовых комплексов с позиций учения о типоморфизме окажет существенную помощь в расшифровке истории формирования этих интересных геологических объектов.

КАРБОНАТЫ КАК ИНДИКАТОРЫ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КАРБОНАТИТОВЫХ МЕТАСОМАТИТОВ

Карбонаты, являющиеся главными породообразующими минералами большинства карбонатитовых метасоматитов, до сих пор не получили детальной характеристики в литературе. Авторами были исследованы некоторые типоморфные особенности карбонатов из карбонатитов массивов Озерного, Поворотного, Гек (Сетте-Дабанская провинция в Якутии) и Ковдорского (Кольский полуостров).

Карбонатиты указанных массивов формировались метасоматическим путем. Детальное геологическое картирование подтвердило установленную ранее (Л. К. Пожарицкая, Е. М. Эпштейн, 1964 г.) четырехстадийную схему становления карбонатитовых комплексов. В ходе образования карбонатитов кальцит сменяется доломитом, затем анкеритом. В массиве Озерном в поздних карбонатитах обнаружен сидерит. В заключительный (посткарбонатитовый) этап гидротермальной деятельности вновь выделялся кальцит.

Каждой генерации карбоната соответствует определенный парагенезис породообразующих и рудных минералов (табл. 37). Температурные интервалы образования карбонатов и сопровождающих их минералов определялись с использованием методов гомогенизации, декрепитации и распределения элементов в сосуществующих минералах, а также экспериментальных данных по устойчивости минеральных фаз.

Таблица 37

Типоморфные парагенезисы карбонатитовых метасоматитов

Исходные породы	Стадии и подстадии				
	Стадия I	Стадия II		Стадия III	Стадия IV
		подстадия а	подстадия б		
Сетте-Дабанская провинция (Якутия)					
Гипер- базиты	Кальцит I Авгит-диопсид Форстерит Биотит Апатит Магнетит Дизаналит Кальциртит	Кальцит II Диопсид Форстерит Флогопит Апатит Магнетит Бадделеит Циркелит Та-пирохлор Пирохлор	Кальцит III Доломит I Тетраферри- флогопит* Серпентин Эккерманит Mg-арфведсо- нит Пирохлор Ферсмит		Доломит II Анкерит Эгирин Хлорит Гидрофлого- гопит Колумбит Рутил Бербанкит Бастнезит Паризит
Ковдорский массив (Кольский полуостров)					
Ийолиты	Кальцит I Эгирин-диоп- сид Нефелин Калиевый полевоы шпат Волластонит Биотит Меланит Апатит Сфен	Кальцит II Диопсид Канкринит Форстерит Флогопит Магнетит Апатит Шпинель Бадделеит	Кальцит III Клиногумит Тетраферри- флогопит* Магнетит Апатит Циркелит Та-пирохлор Пирохлор Бадделеит	Кальцит IV Доломит Тремолит Рихтерит Серпентин Тетраферри- флогопит* Ильменит Пирохлор Циркон	Fe-доломит Хлорит Гидрофлого- гопит Подолит
Темпера- тура, °C	630—550 (500)	550 (500)—400	400—300		300—200

* Тетраферрифлогопит — магнезиально-железистая слюда, характеризующаяся своеобразной красной окраской, обратной схемой абсорбции, существенным дефицитом глинозема и преобладанием окисного железа над закисным (Римская-Корсакова, Соколова, 1964).

Особенности минерального состава карбонатитов одних и тех же стадий (фации температуры) в отдельных регионах объясняются различиями в составе исходных пород. Отличительной чертой карбонатитов Ковдорского массива является наличие метасоматитов двух типов — кальцитового и апатит-магнетитового, образование которых происходило практически в одном температурном интервале. Первый тип представлен типичными карбонатитами, которые аналогичны породам второй стадии в массивах Сетте-Дабана, а второй характеризуется по-

ниженным содержанием кальцита (1—30%) и представлен флогопитовыми, апатит-форстеритовыми и апатит-форстерит-магнетитовыми породами, сменяющимися карбонатами лишь во внутренних зонах метасоматической колонки.

Один и тот же карбонат разных генераций практически не различается по морфологическим особенностям, цвету, а также удельному весу и показателю преломления (табл. 38). Вместе с тем оказалось, что

Таблица 38

Оптические свойства и удельные веса карбонатов

Минерал, стадия	Показатель преломления n_D ($\pm 0,002$)	Удельный вес
Сетте-Дабанская провинция (Якутия)		
Кальцит, стадия I	1,654—1,660	2,63—2,73
Кальцит, стадия II	1,655—1,663	2,62—2,72
Кальцит, стадия III	1,657—1,663	2,67—2,74
Доломит, стадия III—IV	1,681—1,684	2,88—2,92
Анкерит, стадия IV	1,696—1,705	2,94—2,97
Кальцит, посткарбонатитовый этап	1,658	2,68—2,73
Ковдорский массив (Кольский полуостров)		
Кальцит, стадия I	1,658	2,66—2,70
Кальцит, подстадия IIa (кальцитовая фация)	1,655—1,658	2,62—2,72
Кальцит, подстадия IIa (апатит-магнетитовая фация)	1,657—1,660	2,65—2,70
Кальцит, подстадия IIb	1,658—1,660	2,66—2,71
Доломит, стадия III	1,681—1,685	2,85—2,90
Fe-доломит, стадия IV	1,690—1,696	2,90—2,94

кальциты разных генераций отличаются по содержанию магния, марганца и железа. И если во всех проанализированных образцах количество MnO и FeO невелико (не превышает обычно 0,25—0,30%), то MgO присутствует в значительно больших концентрациях (до 1,5% и выше). С понижением температуры кальцит во все большей степени обогащается Mn, Fe, Mg и затем сменяется доломитом, а в заключительную стадию возникают железистый доломит, анкерит и даже сидерит. В посткарбонатитовый этап образуется кальцит поздней генерации, практически не содержащий примесей (рис. 89).

Единообразие в изменении содержания кальция, магния, марганца и железа в карбонатах из карбонатитовых массивов различных регионов — Якутии, Кольского полуострова и, по Л. К. Пожарицкой и М. Я. Соминой, Восточно-Саянской провинции — позволяет сделать общее заключение об изменении кислотно-основных свойств растворов при их формировании. Увеличение условных потенциалов ионизации «Y» (Жариков, 1967) в ряду кальцитов разных генераций свидетельствует о некотором росте кислотности, особенно резко проявленном при смене кальцита доломитом и анкеритом; у позднего кальцита величина «Y» вновь снижается (рис. 90). Эта закономерность распространяется и на парагенные с карбонатами силикаты (пироксены, амфиболы) и редкометалльные минералы (по данным авторов, Е. А. Нечаевой и Т. Б. Здорик).

Характер изменения величин условного потенциала ионизации свидетельствует о росте кислотности растворов в ходе карбонатитового процесса и ее понижении в посткарбонатитовом этапе. В первые две

стадии минералообразование происходило, по-видимому, из надкритических флюидов, кислотность которых медленно возрастала с падением температуры и повышением плотности растворов. Особенно резко рост кислотных свойств проявился на границе второй и третьей стадий карбонатитового процесса, что хорошо согласуется с известными представлениями Д. С. Коржинского (1955 г.) о возрастании кислотности при конденсации надкритического раствора.

В. А. Кононова и А. Н. Таращан (1968) в качестве типоморфной особенности кальцита и доломита из массивов Ковдор и Вуори-Ярви использовали термолюминесценцию (ТЛ). Нами на статистическом ма-

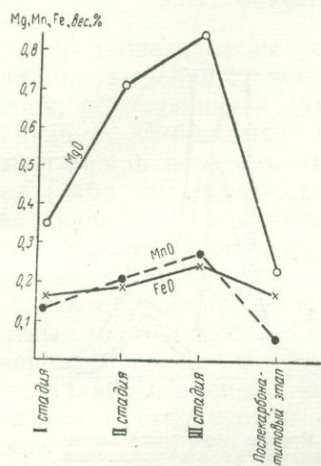


Рис. 89. Среднее содержание магния, марганца и железа в кальцитах разных генераций из карбонатитов Сетте-Дабана

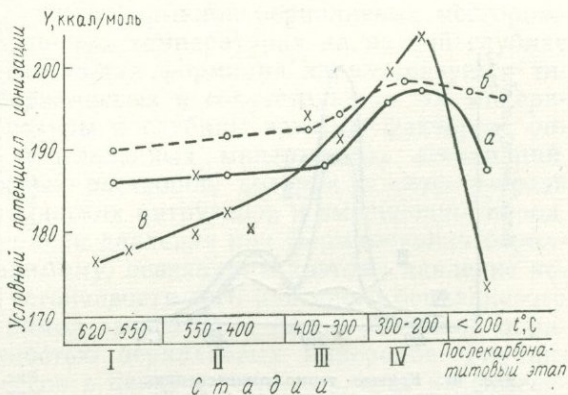


Рис. 90. Изменение условных потенциалов ионизации (Y) минералов при формировании карбонатитов а — карбонаты; б — силикаты; в — редкометаллические минералы

териале установлено (рис. 91), что кальциты ранних генераций из карбонатитов Сетте-Дабана дают кривые ТЛ с двумя четкими пиками, максимумы которых приходятся на 180—210° С для более интенсивного первого и на 250—280° С для второго. У кальцита третьей стадии интенсивность свечения падает, а максимум отвечает приблизительно температуре 300° С. Доломиты характеризуются наименьшей светосуммой и двумя очень низкими пиками при температурах 200 и 300° С.

Кривые ТЛ кальцитов Ковдорского массива из метасоматитов стадий I, IIб и III по количеству пиков и соотношению их интенсивностей практически идентичны соответствующим карбонатам из карбонатитов сибирских массивов. Вместе с тем обращает на себя внимание очень высокая интенсивность свечения кальцита из пород апатит-магнетитового типа подстадии IIа (рис. 92).

Таким образом, ТЛ последовательных генераций карбонатов из карбонатитовых массивов различных регионов закономерно изменяется. Принято считать, что на ТЛ оказывают влияние кристаллическая структура, минерала, набор и количество примесей, воздействие радиоактивного излучения, p - T -условия кристаллизации и другие факторы (Василькова, Горобец, 1969 и др.). По нашим данным отсутствует корреляция между интенсивностью свечения и содержанием марганца (важнейший активатор люминесценции) и железа (элемент-гаситель) в кальцитах или радиоактивных элементов в породах. Возможно влияние на ТЛ карбонатов редкоземельных элементов и фосфорных радикалов $[PO_2]^0$, $[PO_2]^{2-}$ и $[PO_3]^{2-}$.

Для изученных карбонатов выявлена связь между уменьшением запаса светосуммы и падением температуры кристаллизации минерала. Лишь у кальцитов второй генерации Ковдорского железорудного мес-

торождения наблюдалось отклонение от этой закономерности, что, по мнению авторов, объясняется различным давлением в участках формирования кальцитового и апатит-магнетитового типов пород подстанции IIa.

При образовании метасоматитов кальцитового типа происходило уменьшение их объемного веса по сравнению с исходными породами, в случае апатит-магнетитовых руд объемный вес пород возрастал.

Увеличение давления будет способствовать изоморфному замещению кальция катионами с меньшими радиусами (Mg, Mn, Fe) и, наоборот, препятствовать вхождению более крупных катионов (Sr, Ba). Состав кальцитов подтверждает такое допущение.

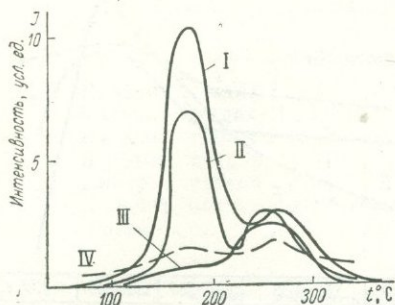


Рис. 91. Кривые термолюминесценции карбонатов из карбонатитов Сетте-Давана

I, II, III — кальциты соответственно первой, второй и третьей стадий; IV — доломиты

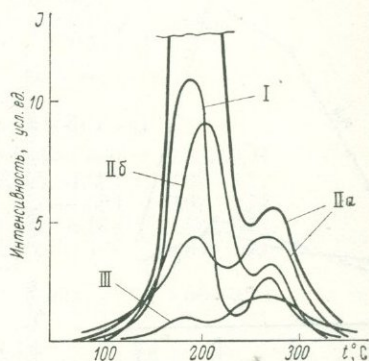


Рис. 92. Кривые термолюминесценции кальцитов из карбонатитовых метасоматитов Ковдорского массива: I — первая стадия; IIa — ранняя подстадия второй стадии (нижняя кривая для пород кальцитового типа, верхняя — для пород апатит-магнетитового типа); IIb — поздняя подстадия второй стадии; III — третья стадия

Средние содержания, %

	MgO	MnO	FeO	SrO	BaO
Кальцит (из пород кальцитового типа)	0,81	0,08	0,17	0,50	0,051
Кальцит (из пород апатит-магнетитового типа)	1,11	0,10	0,19	0,4	0,031

На основании исследования системы CaO—CO₂—H₂O В. Е. Шарп и Дж. К. Кеннеди (Sharp, Kennedy, 1965) пришли к заключению, что при постоянной температуре растворы будут отлагать кальцит в относительно больших количествах при меньшем давлении.

Приведенные данные позволяют выделить метасоматиты кальцитового и апатит-магнетитового типов как фации давления, возникшие по одним и тем же исходным породам в пределах единого температурного интервала. При этом при образовании пород кальцитового типа давление было меньшим как на твердую, так и на жидкую фазы.

Геологические материалы свидетельствуют о нестабильных тектонических условиях в участках развития апатит-магнетитовых пород Ковдорского месторождения (наличие интрастадийных подвижек). О возможном влиянии давления на ТЛ указывают эксперименты с известняками, показавшие, что при действии давлений, не вызывающих разрушения решетки кальцита, происходит увеличение интенсивности свечения за счет появления дополнительных дислокаций в структуре минерала (D'Albissin a. o., 1968). Согласно Л. И. Паниной и В. С. Лысакову (1968), нестабильные условия минералообразования также способствуют увеличению числа дефектов в кристаллах.

Рассмотренные выше геологические и экспериментальные данные позволяют высказать предположение о влиянии повышенного давления и нестабильных тектонических условий минералообразования на ТЛ кальцитов. Приведенные данные показывают, что карбонаты — «сквозные» минералы карбонатитовых метасоматитов — характеризуются закономерным изменением типоморфных особенностей, зависящим от температуры и давления при их кристаллизации, а также от кислотности растворов.

ТИПОМОРФНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ БЕРИЛЛИЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

По геологическим условиям формирования и минеральным ассоциациям выделяется восемь рудных формаций бериллиевых месторождений, образующихся при различных температурах на разной глубине (Гинзбург, Заболотная, 1965). Каждая формация характеризуется типоморфными ассоциациями бериллиевых и сопутствующих им минералов (табл. 39). Кроме температуры и глубины важным фактором, определяющим возникновение определенных минеральных ассоциаций, является щелочность рудоносных растворов, которая в свою очередь зависит от состава пород материнских интрузивов и вмещающих пород.

Возможные пределы колебания давления при формировании бериллиевых месторождений, по-видимому, невелики, и поэтому давление непосредственно не определяет устойчивости того или иного бериллиевого минерала. Не наблюдается прямой зависимости между глубиной образования и структурной плотностью бериллиевых минералов. Глубинность гидротермальных процессов в первую очередь влияет на изменение состава растворов и на длительность кристаллизации минералов.

Температура постмагматических растворов играет весьма важную роль в образовании бериллиевых минералов, так как она определяет состав и состояние растворов, степень диссоциации и относительную активность компонентов.

Изучение системы $\text{BeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (Ganguli, Saha, 1967) позволяет указать ряд устойчивости минералов по мере понижения температуры: фенакит → берилл → берtrandит. Хризоберилл может наблюдаться в ассоциации со всеми этими тремя минералами.

Состав вмещающих пород влияет на соотношение в минералах бериллия, кремния и алюминия. В наиболее кислых породах обычен берилл. С убыванием содержания в породах кремния появляются эвклаз или хризоберилл и фенакит. Весьма редко среди ультраосновных пород встречается бромеллит (Клементьева, 1969).

Минеральные ассоциации свидетельствуют о существенном влиянии на перенос и отложение бериллия концентраций в растворах калия и натрия. По данным Н. А. Зиненко (устное сообщение), в интервале температур $0-380^\circ\text{C}$ растворимость K_2BeF_4 и KF соответственно в несколько раз выше растворимости Na_2BeF_4 и NaF . Это подтверждает выводы других авторов о переносе бериллия растворами с высоким или повышенным содержанием калия.

По мере увеличения щелочности пород, с которыми генетически связана бериллиевая минерализация, меняется и состав минералов бериллия. Так, для постмагматических месторождений, связанных с гранитами и субщелочными гранитоидами, типичны силикаты бериллия (фенакит, берtrandит), часто наблюдается также берилл, менее обычен эвклаз, редки хризоберилл и тааффеит. Для более щелочных пород (щелочных гранитов и сиенитов) характерны силикаты, содержащие более сильные основания — гельвин-даналит-гентгельвин, лейкофан, мелинофан. С нефелиновыми сиенитами агпаитового ряда связаны чкаловит и эпидидимит (табл. 40).

Минералы месторождений бериллия

Формация	Минералы бериллия		Сопутствующие минералы	
	главные	второстепенные	главные	второстепенные
Флюорит-бертрандитовая	Бертрандит	Гельбертрандит, сферобертрандит, гидроокись бериллия (бехоит)	Флюорит, опал, халцедон, адулярь	Серцит, каолинит, гематит
Флюорит-фенакит-бертрандитовая	Фенакит, бертрандит, лейкофан	Гадолинит, миларит, бавенит, гельвин, мелинофан	Флюорит, серицит, фенгит, микроклин, кварц, кальцит, альбит, мусковит, турмалин, топаз, барит	Пирит, галенит, сфалерит, халькопирит, молибденит, магнетит, гематит, минералы TR, Zr, Ta, Nb
Флюорит-фенакит-хризоберилловая	Хризоберилл, фенакит	Берилл, бертрандит, эвклаз, гельвин	Флюорит, топаз, мусковит, амезит	Диаспор, корунд, хрупкие слюды, кварц, пирит, сфалерит, шпинель, галенит, вольфрамит, касситерит, шеелит
Флюорит-слюдисто-берилловая	Берилл	Фенакит, хризоберилл, бромеллит	Мусковит, флогопит, биотит, альбит, флюорит, кварц	Молибденит, шеелит, вольфрамит
Кварц-молибденит-вольфрамит-берилловая	Берилл	Бертрандит, гельвин	Кварц, мусковит, топаз, альбит, сидерофиллит	Молибденит, козалин, вольфрамит, касситерит, висмутин
Бериллиеносных полевошпатовых метасоматитов	Гентгельвин	Фенакит, бертрандит, эвклаз, лейкофан	Микроклин, альбит, кварц, биотит, сидерофиллит, флогопит	Магнетит, гематит, виллемит, касситерит, минералы Th, Ta, Nb, Zr
Бериллийсодержащих скарнов	Гельвин, хризоберилл	Берилл, бромеллит	Везувиан, магнетит, флогопит, флюорит, сидерофиллит	Касситерит, шеелит
Бериллийсодержащих пегматитов	Берилл	Фенакит, бертрандит, хризоберилл, гадолинит, даналит	Кварц, альбит, микроклин, мусковит, амблигонит, сподумен	Колумбит, танталит, поллуцит, турмалин

Увеличение глубины и температуры образования

Относительное увеличение щелочности характерно для сравнительно низкотемпературных стадий формирования месторождений. Для месторождений, связанных с гранитами, можно указать следующий ряд бериллиевых минералов по относительному возрастанию щелочности в ходе постагматического процесса: берилл → фенакит + хризоберилл + эвклаз → бертрандит → бавенит → миларит.

Зависимость образования большей части минералов бериллия от кислотности — щелочности среды минералообразования устанавливается по их ассоциации с теми или иными сопутствующими минералами, содержащими щелочи и фтор (Куприянова, 1970).

Бериллиевые минералы, генетически связанные с породами разной щелочности

Граниты	Субщелочные граниты	Щелочные граниты, сиениты	Агпайтовые нефелиновые сиениты
Берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ Хризоберилл $\text{Al}_2[\text{BeO}_4]$ Эвклаз $\text{BeAlSiO}_4(\text{OH})$	Бертрандит $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$ Фенакит $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$	Лейкофан $\text{CaNa}[\text{BeSi}_2\text{O}_6]\text{F}$ Мелинофан $(\text{Ca}, \text{Na})_2[\text{BeSi}_2\text{O}_6]\text{F}$ Гельвин-даналит-гент-гельвин $\text{Mn}_4[\text{BeSiO}_4]_3\text{S}-$ $-\text{Fe}_4[\text{BeSiO}_4]_3\text{S}-$ $-\text{Zn}_4[\text{BeSiO}_4]_3\text{S}$	Чкаловит $\text{Na}_2[\text{BeSi}_2\text{O}_6]$ Эпидидимит $\text{Na}[\text{BeSi}_3\text{O}_7]$ (OH)

Сложное влияние разнообразных факторов приводит к образованию типоморфных минеральных ассоциаций, свойственных той или иной формации.

В низкотемпературных (близповерхностных) месторождениях флюорит-бертрандитовой формации, приуроченных к третичным туфогенным породам, основным бериллиевым минералом является бертрандит, встречающийся в ассоциации с адуляром, флюоритом, халцедоном, опалом, гематитом. Встречаются также типичные низкотемпературные минералы бериллия: гельбертрандит — сферобертрандит и гидроокись бериллия (бехоит).

При более высоких температурах и на больших глубинах образуются месторождения флюорит-бертрандит-фенакитовой формации (в карбонатных и обогащенных кальцием алюмосиликатных породах), в которых главными минералами являются бертрандит и фенакит, менее обычен эвклаз и весьма редок лейкофан. Поздними минералами бериллия месторождений этой формации нередко являются миларит и бавенит. Бериллиевые минералы сопровождаются флюоритом, серицитом (фенгитом), микроклином, кварцем, кальцитом, альбитом, мусковитом, на отдельных месторождениях — турмалином, топазом.

В относительно низкотемпературных месторождениях этой формации встречаются барит и гематит; наблюдается тесная ассоциация бериллиевых минералов с пиритом, сфалеритом, галенитом. В рудах месторождений, связанных со щелочными магматическими комплексами, появляются минералы редких земель, тория, тантала и ниобия (торит, бастнезит, монацит и др.).

Типоморфными минералами флюорит-фенакит-хризоберилловых месторождений являются хризоберилл и эвклаз, которые ассоциируются с эфеситом, мусковитом, топазом, корундом, диаспором. Как второстепенные бериллиевые минералы наблюдаются фенакит, бертрандит, берилл, гельвин. Образованию хризоберилла благоприятствуют низкое содержание кремния в породах (известняки и доломиты) и более высокая активность алюминия в растворах по сравнению с кремнием. Это подтверждается появлением в парагенетических ассоциациях с хризобериллом таких высокоглиноземистых минералов, как диаспор, корунд, шпинель. Другой особенностью рудообразующих растворов является сравнительно пониженная активность в них калия и натрия при высокой активности фтора.

В месторождениях этой группы эвклаз является эквивалентом берилла в среде с более высокой концентрацией глинозема. На диаграмме парагенезисов (рис. 93) в координатах потенциалов суммы калия,

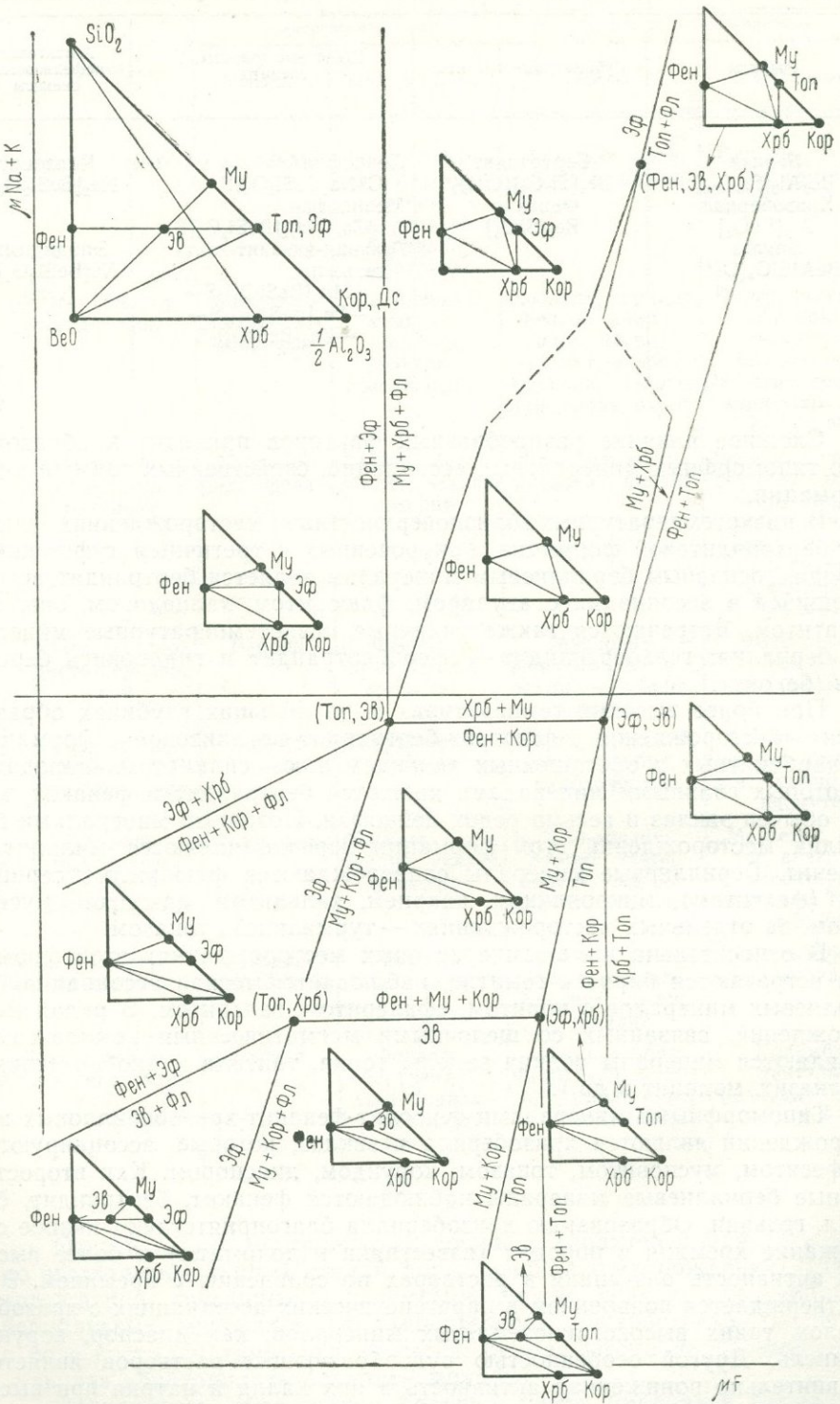


Рис. 93. Зависимость минеральных парагенезисов флюорит-фенакитовой формации от потенциалов щелочей и фтора

натрия и фтора отчетливо отражается смена зон от гранитного массива к толще известняков или по отношению к контролирующим структурам; эвклазовая зона сменяется фенакит-хризоберилловой в соответствии с повышением потенциалов щелочей и фтора.

Для более глубоких и высокотемпературных месторождений флюорит-слюдисто-берилловой формации по сравнению с гидротермальными месторождениями первых трех формаций преимущественно характерен берилл, в весьма подчиненных количествах встречаются фенакит, хризоберилл и очень редок бромеллит.

Бериллиевые минералы ассоциируются с мусковитом, альбитом, кварцем и флюоритом; иногда они сопровождаются молибденитом, вольфрамитом и шеелитом.

В сходных геологических условиях возникают комплексные месторождения кварц-молибденит-вольфрамит-берилловой формации, в которых ведущим бериллиевым минералом является берилл, тесно ассоциирующийся с вольфрамитом, молибденитом, кварцем, топазом, мусковитом, альбитом. Изредка в весьма незначительных количествах обнаруживаются берtrandит и бавенит, развивающиеся чаще всего по бериллу. Месторождения, как правило, приурочены к кислым алюмосиликатным породам. Минералы бериллия нередко наблюдаются в апикальных частях интрузивов материнских гранитов, реже в экзоконтактных зонах. Граниты, чаще всего лейкократовые, образовались в заключительную фазу формирования магматического комплекса; им свойственна несколько повышенная щелочность.

В бериллийсодержащих скарнах, обычно гранат-магнетит-везувиановых, бериллиевая минерализация связана с более поздним комплексом минералов — продуктов деятельности фторсодержащих постмагматических растворов кислотной стадии метасоматоза. Главными бериллиевыми минералами являются гельвин и хризоберилл. С ними ассоциируются флюорит, слюды типа флогопита, протолитонит, в некоторых случаях шеелит, касситерит, датолит, аксинит, иногда турмалин.

Главнейшими пороодообразующими минералами бериллиеносных скарнов являются: гранат рядаgrossуляр — андрадит, везувиан, диопсид, эпидот и магнетит; более редки хондродит, скаполит и волластонит.

Таким образом, характерными минералами бериллиевых месторождений последних трех формаций (слюдисто-флюорит-берилловой, кварц-молибденит-вольфрамит-берилловой и бериллийсодержащих скарнов) являются: берилл (реже фенакит), хризоберилл, гельвин, кварц, альбит, калиевый полевой шпат, флюорит, слюды, топаз. С этими минералами ассоциируются пирит, магнетит, гематит, козалит, висмутин, касситерит, молибденит, вольфрамит.

Парагенетические диаграммы бериллиевых минералов в координатах потенциалов $K+Na$ и F (см. рис. 93) позволяют расшифровать вертикальную зональность некоторых месторождений этих формаций и расположить бериллиевые месторождения в единый ряд по условиям их формирования. При высокой активности щелочей возникает ассоциация полевых шпатов и мусковита с хризобериллом. При некотором понижении активности щелочей эта ассоциация становится неустойчивой, возникают типичные для многих берилловых месторождений различных типов ассоциации — мусковит + полевой шпат + берилл, а затем мусковит + кварц + берилл.

При высокой активности щелочей и фтора мусковит неустойчив и ассоциация полевой шпат + хризоберилл + мусковит сменяется ассоциацией полевой шпат + хризоберилл + топаз; дальнейшее увеличение активности фтора приводит к появлению ассоциации полевой шпат + берилл + топаз и, наконец, ассоциации кварц + берилл + топаз. На диаграмме потенциалов K и Na выявляется область существования берил-

ла, которая характеризуется относительно низкой активностью щелочей. В более щелочных условиях минералообразования широкое распространение получает фенакит.

Особое место занимают рудные образования, относящиеся к формации бериллиеносных полевошпатовых метасоматитов, которые возникают в большом диапазоне глубин и температур, в участках активизации по периферии древних щитов и платформ, в пределах крупных глубинных разломов. Высокая тектоническая активность и проницаемость для постмагматических растворов благоприятствуют перекристаллизации и интенсивному метасоматозу (микроклинизация, альбитизация, окварцевание). Главнейшими бериллиевыми минералами являются гентгельвин (фенакит играет подчиненную роль) или фенакит и берtrandит (подчиненную роль играют даналит и эвклаз).

Гельвин, даналит и гентгельвин образуются при низкой активности алюминия и достаточно высокой бериллия, железа или марганца и цинка, при сравнительно высокой температуре и определенном режиме серы и кислорода.

При формировании пегматитов возникает берилл, он замещается фенакитом, берtrandитом, хризобериллом и бавенитом, появляются даналит, гадолинит. Бериллиевые минералы ассоциируются с кварцем, альбитом, микроклином и мусковитом.

Приведенные данные показывают, что ассоциации бериллиевых минералов являются индикаторами условий формирования различных типов промышленных месторождений бериллия. В зависимости от глубины формирования, температуры, состава постмагматических рудонных растворов и вмещающих пород возникают минералы бериллия и минеральные ассоциации, типоморфные для месторождений определенных генетических типов и формаций.

АЛЮМО-НАТРИЕВЫЕ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ФТОРИДЫ — ТИПОМОРФНЫЕ МИНЕРАЛЫ НЕКОТОРЫХ МЕТАСОМАТИТОВ

В последние годы в некоторых новых редкометальных месторождениях установлено широкое развитие алюмо-натриевых и редкоземельных фторидов — криолита, томсенолита, гагаринита и других, ранее считавшихся исключительно редкими.

Эти фториды свойственны метасоматическим породам, близким по составу щелочным гранитам или граносиенитам. Подобные образования получили в литературе название «щелочных апогранитов» («Альбитизированные и грейзенизированные граниты», 1962 и др.), щелочных альбититов и т. д. В Советском Союзе известно несколько районов развития этих пород — в Восточной Сибири, Казахстане и др. (Архангельская 1968; Кудрин и др., 1965; Павленко, Коваленко, 1965). За рубежом их примером могут служить ниобийсодержащие «молодые граниты» Нигерии и других районов Северной и Восточной Африки (Veeg, 1952; Jacobson, 1958 и др.).

Щелочные метасоматиты состоят главным образом из кварца, микроклина, альбита, щелочного амфибола, эгирина, реже в них обнаруживаются лепидомелан или литийсодержащие слюды; акцессорные минералы представлены фторидами, тантало-ниобатами, редкоземельными минералами и др.

Одной из главных особенностей состава рассматриваемых пород является очень низкое содержание кальция. Акцессорные фториды практически почти не содержат кальция или содержат его в небольших количествах. Недостаток кальция привел к тому, что вместо наиболее обычного фторида — флюорита — образовались более редкие фториды — алюмо-натриевые и редкоземельные.

Характерной чертой метасоматитов является также более высокое содержание натрия по сравнению с амазонит-литиионитовыми «апогранитами» и грейзенами, в которых фтор содержится главным образом в топазе и слюдах. С высокой активностью натрия, обусловленной высокой щелочностью среды минералообразования, связано образование в этап альбитизации пород щелочного амфибола, эгирина, а также алюмо-натриевых и редкоземельных фторидов. При развитии в породах более поздних метасоматических процессов, например, замещения слюдой темноцветных минералов, грейзенизации или окварцевания, одновременно с замещением железо-натриевых силикатов слюдами исчезают фториды. Низкое содержание кальция в этих своеобразных щелочных породах объясняется весьма большой ролью в их образовании метасоматических процессов, которые вызвали преобразование пород различного состава и генезиса. По своему характеру эти процессы соответствуют послемагматическому метасоматозу в гранитоидных и щелочных интрузивах.

Ранний этап метасоматоза проявился в интенсивной микроклинизации с выносом кальция даже при образовании тел метасоматитов в известняках. При этом плагиоклаз замещался микроклином, пироксен — биотитом, а сфен, апатит и флюорит исчезли. Вместо них появились безкальциевые минералы: альбит, рибекит, эгирин, редкоземельный пирохлор, сидерит, редкоземельный фторкарбонат — бастнезит, а также алюмо-натриевые и редкоземельные фториды.

Наиболее распространенные фториды метасоматитов — криолит, гагаринит и иттрофлюорит. Реже встречаются другие фториды, иногда с небольшим содержанием кальция или магния — веберит, томсенолит, пахнолит, ральстонит, прозопит, веберит и др. Среднее содержание криолита в породах составляет несколько процентов, поэтому его можно рассматривать как возможный практически полезный компонент.

Фториды в метасоматических породах представлены мелкими ксеноморфными зернами, часто они выполняют интерстиции; иногда наблюдаются цепочки зерен фторидов, ассоциирующиеся с темноцветными минералами.

Нередко криолит, а иногда и гагаринит образуют более крупные гнездообразные выделения и неправильные прожилковидные обособления, в которых они ассоциируются с кварцем, реже с сидеритом. Те же фториды известны в метасоматических пегматоидных кварц-полевошпатовых и кварцевых жилах; в этом случае криолит и гагаринит, по-видимому, являются переотложенными.

Изучение химического состава и свойств фторидов из метасоматических тел Восточной Сибири показало, что они характеризуются рядом отличительных черт, типичных, по-видимому, для метасоматических образований. Так, флюорит из экзоконтактных зон метасоматических тел содержит доли процента стронция и редких земель, что сближает его с флюоритами других щелочных пород и их экзоконтактов. Для биотитовых метасоматитов типичен иттрофлюорит с соотношением $TR_{Ce} : (TR_Y + Y)$ около 0,5. Он содержит до 38% редких земель и доли процента стронция; $a_0 = 5,50—5,51 \text{ \AA}$. В тех же породах встречаются иттрофлюорит и флюоцерит — продукты распада твердого раствора церфлюорита (характерны структуры распада). Последний характерен для эндоконтактов биотитовых метасоматитов, а иттрофлюорит — для более удаленных от контакта с вмещающими породами участков. Накопление цериевых редких земель в редкоземельных флюоритах вблизи контактов, вероятно, объясняется более низкой температурой, меньшей концентрацией фтора и более коротким периодом кристаллизации минералов в этих участках. Иттрофлюорит характеризуется высоким (от 36 до 39%) содержанием редких земель с соотношением $TR_{Ce} : (TR_Y + Y) = 0,49$; $a_0 = 5,5061—5,5090 \text{ \AA}$.

Иттрофлюориты с таким высоким содержанием редких земель впервые установлены авторами.

Для флюоцерита, который часто образует псевдоморфозы по монациту и выделяется в начальные этапы натриевого метасоматоза, характерно повышенное содержание редких земель ($\Sigma TR_2O_3 = 83,64\%$) и тория. Это, по-видимому, объясняется одновременным образованием флюоцерита с флюоритом при избытке в растворе редких земель. Флюоцерит всегда содержит механическую примесь бастнезита — продукта его изменения.

Все криолиты содержат стронций (доли %); отношение в них (Na + K) : Al несколько отклоняется от теоретического (2,72 : 1; 2,75 : 1); характерен некоторый избыток фтора.

Гагаринит содержит избыток натрия и редких земель (по отношению к теоретической формуле); характеризуется дефицитом кальция, наличием кислорода в составе анионной группы и меньшим соотношением $(TR_Y + Y) : TR_{Ce}$.

Образование тех или иных фторидов объясняется, по-видимому, вариациями химического состава исходных пород и различными значениями химического потенциала натрия при формировании метасоматитов. Для метасоматитов, содержащих небольшое количество кальция (0,5—0,8% CaO), характерны иттрофлюорит и томсенолит; криолит появляется только при эгиринизации, что, очевидно, связано с повышением химического потенциала натрия с возрастанием щелочности. Типоморфным минералом пород, лишенных кальция, является криолит. Гагаринит встречается в породах этих двух типов.

Для ассоциаций фторидов характерны следующие особенности. Редкоземельный флюорит обычно ассоциируется с биотитом. Из минералов редких элементов его спутниками являются монацит, колумбит, пироксид, малакон. Томсенолит, пахнолит, криолит ассоциируются с амфиболом, эгирином, гагаринитом, а в породах с небольшим содержанием кальция — и с иттрофлюоритом; из минералов редких элементов в этой ассоциации появляются редкоземельный пироксид и циркон.

Намечается определенная закономерность в пространственном распределении фторидов: вместо флюорита, который наблюдается в экзоконтактных зонах, при переходе к зонам эндоконтактов в биотитовых метасоматитах появляется редкоземельный флюорит, который в свою очередь сменяется сначала флюоцеритом (реже гагаринитом), а затем криолитом и другими алюмо-натриевыми фторидами.

Таким образом, чисто кальциевый фторид (флюорит) экзоконтактных зон в биотитовых метасоматитах сменяется редкоземельно-кальциевыми фторидами, а последние в бедных кальцием и богатых натрием агпантовых щелочных амфиболовых и эгирин-амфиболовых метасоматитах сменяются чисто редкоземельными, а затем алюмо-натриевыми фторидами. Отмечены многочисленные случаи непосредственного замещения одних фторидов другими: редкоземельного флюорита — флюоцеритом или гагаринитом, криолита — пахнолитом и (или) томсенолитом и др.; несомненно также замещение фторидами других минералов, например монацита — флюоцеритом. Исходные минералы и продукты их изменения иногда наблюдаются совместно.

Если минералообразующие растворы воздействовали на биотитовые метасоматиты приконтактных зон, из которых еще не были полностью выщелочены кальций и магний, или на породы зон экзоконтакта с высоким содержанием этих элементов, то возникали более редкие магний-кальциевые фториды — нейборит и веберит, которые обычно ассоциируются с ранними флюоритом и редкоземельным флюоритом.

Наличие редкоземельного флюорита, криолита, гагаринита, нейборита, веберита, флюоцерита, пахнолита, томсенолита в породах мета-

соматического генезиса, имеющих состав щелочных гранитов, является показателем их потенциальной редкометальной рудоносности.

Наиболее перспективными для обнаружения пироклорового оруденения являются метасоматиты с криолитом. В породах с иттрофлюоритом относительно большее значение приобретают акцессорные редкоземельные минералы и циркон, а из танталониобатов — колумбит. Зоны экзоконтактов с флюоритом часто обогащены бериллиевыми минералами — гадолинитом, бериллом, фенакитом.

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ АПАТИТА, СФЕНА И ТИТАНОМАГНЕТИТА ЩЕЛОЧНЫХ ИНТРУЗИЙ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Апатит, сфен и титаномагнетит — широко распространенные минералы щелочных пород. По вариациям химического состава четко различаются апатит и сфен щелочных ультраосновных массивов и габброидных щелочных массивов Хибин и Ловозера (табл. 41). Однако в пределах Хибинского или какого-либо щелочно-ультраосновного массива характеристики этих минералов из различных геологических образований могут совпадать, несмотря на широкие интервалы изоморфных замещений (2,00—23,00% SrO в хибинском апатите). В Хибинах, например, такое совпадение обнаружилось для акцессорного апатита, среднезернистого ийолита, апатита из двух тел щелочных пегматитов и апатита из натролитовой жилы. Эти апатиты не отличаются по составу, по форме зерен, параметрам элементарной ячейки, средним показателям преломления, спектрам поглощения в инфракрасной и видимой областях, спектрам люминесценции, т. е. по всем средним характеристикам материала, объединенного в пробу (табл. 42).

В Африкандском массиве нам не удалось установить существенной разницы между акцессорным сфеном пироксенитов и сфеном ийолит-пегматитов. В Хибинах некоторые генетически различные сфены отличаются по окраске, но нередко окраска и другие свойства сфенов из разных геологических образований одинаковы.

Титаномагнетит из ийолит-уртитов Хибин отличается по составу (главным образом по содержанию двухвалентного железа) от титаномагнетита из оливинитов Лесной Вараки. В пределах каждого из двух названных массивов титаномагнетит пород, пегматоидных обособлений и секущих титаномагнетитовых жил не отличается по составу, порошrogramмам, термограммам.

Соседние зерна первичных минералов магматических пород в отличие от соседних зерен минералов щелочных пегматитов и гидротермальных жил характеризуются однородностью (Дудкин и др., 1964). В щелочных пегматитах и гидротермальных образованиях наблюдаются резкие вариации размеров соседних зерен одного и того же минерала, их оптических свойств, зональности. Проведенное автором исследование имело целью ответить на вопрос: может ли степень неоднородности минерала на локальном участке породы (в пределах, например, штучной пробы) служить его типоморфным признаком?

Чтобы оценить однородность — неоднородность апатита, сфена и титаномагнетита в пределах штучных проб, использовались методики, не требующие больших затрат времени и специальной дорогостоящей аппаратуры.

Химическая неоднородность монокристаллов апатита и непредставительность в связи с этим проб весом порядка 100 мг были убедительно показаны с помощью микрозонда (рентгеноспектральным анализом) Е. И. Никитиной и др. в 1969 г. Установлено, что степень химической неоднородности апатита зависит от условий его образования. Так, в апатите пятнистой апатит-нефелиновой породы, которую большинство

Содержание некоторых компонентов в апатите и сфене разных интрузий Кольского полуострова (в %)

Массив	Сфен			Апатит		
	Nb ₂ O ₅	SrO	Na ₂ O	SrO	MnO	F
Ловозерский	1,0—10,0	0,20—1,04	0,87—1,75	2,00—7,50	0,10—1,31	2,69—3,49
Хибинский	0,27—0,85	0,20—0,92	0,35—0,83	2,00—23,00	0,01—0,02	2,66—3,40
Щелочно-ультраосновные	0,07—1,20	0,00—0,05	0,07—0,30	0,30—1,62	0,02—0,07	0,40—2,02

Примечание. Таблица составлена по материалам автора, А. А. Кухаренко и др. (1965), К. А. Власова и др. (1959).

Физические свойства и содержание примесей в некоторых апатитах Хибин

Характеристика образца	Содержание компонентов, %						Физические свойства					
	SrO	TR ₂ O ₃	MnO	BaO	F	CO ₂	Удельный вес	n _o	n _e	α _o , Å	ε _o , Å	Величина зерна, мм
Апатит из ийолита	5,50	1,56	0,01	0,02	3,22	0,00	3,279	1,6362	1,6328	9,39	6,91	0,3
Апатит из ийолит-пегматита	5,35	1,47	0,01	0,01	3,12	0,01	3,278	1,6360	1,6325	9,39	6,91	0,3
Апатит из эгирин-полевошпатовой пегматитовой жилы	5,40	1,52	0,01	0,02	3,18	0,00	3,280	1,6358	1,6329	9,39	6,91	0,3
Апатит из натролитовой жилы	5,62	1,44	0,01	0,01	3,14	0,02	3,275	1,6365	1,6323	9,39	6,91	0,3

геологов считает магматическим или близким к магматическому образованию, а также в апатите одного из тел щелочных пегматитов среднее содержание SrO в пределах штуфной пробы размером $7 \times 7 \times 7$ см близко 4,3—4,4%. При анализе тем же методом (рентгеноспектральные определения Л. И. Полежаевой) навесок апатита по 100 мг, взятых на разных участках штуфа, апатит из щелочного пегматита обнаруживает неоднородность состава. В апатите из пятнистой апатитовой породы содержания SrO при анализе малых навесок составили 4,3; 4,4; 4,6; 4,5; 4,3% ($\pm 0,2\%$); в апатите из пегматита различия в содержании SrO превышают расхождения за счет погрешности анализа: 4,3; 5,3; 4,9; 6,2;

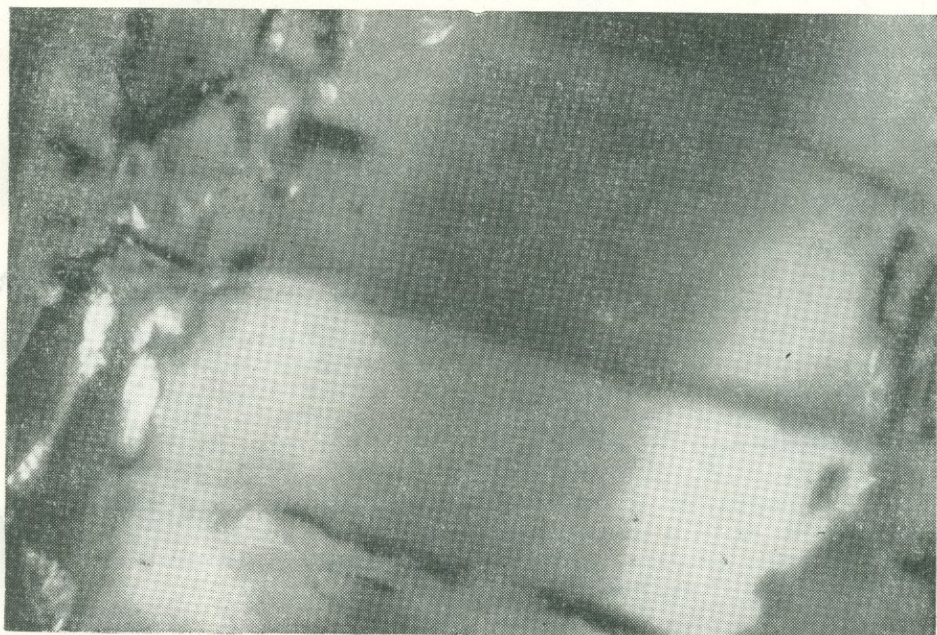


Рис. 94. Вид сечения зерна апатита (параллельно оси c) с зонами различного свечения в ультрафиолетовых лучах ($\lambda = 340-420$ нм). Хибинь. Увел. 80

3,7%. Еще более резки отличия в составе рядом отобранных проб апатита из гидротермальной жилы в ричесорритах при использовании малых навесок (до 3—4% SrO в соседних пробах).

На люминесцентном микроскопе МЛ-2 была изучена фотолюминесценция апатита. Наблюдения велись на полированных шлифах, приготовленных без предварительной обработки органическими соединениями. Полученные результаты свидетельствуют о том, что от пород магматического облика к образованиям типа пегматитов и гидротермальных жил неоднородность зерен апатита резко возрастает. Наиболее равномерно светятся мелкие столбчатые зерна акцессорного апатита пород и мелкозернистый апатит Хибинских месторождений. Игольчатый апатит из тех же месторождений нередко обнаруживает четкую зональность (рис. 94). В щелочных пегматитах Хибин и в неравномерно-грубозернистых породах Африкандского и Ковдорского массивов зерна апатита обнаруживают резкую неоднородность свечения.

А. М. Портновым и Б. С. Горобцом (1969) показано, что спектр люминесценции апатита определяется примесями лантаноидов и марганца. Интенсивность свечения может быть обусловлена содержанием как этих элементов, так и примесей, оказывающих гасящее действие. В любом случае изменение интенсивности свечения апатита в ультрафиолетовом свете отражает изменения в его составе.

Для магматических пород типичны постоянные размеры зерен апатита и сфена. В щелочных пегматитах и гидротермальных жилах размер соседних зерен одного и того же минерала резко варьирует (рис. 95).

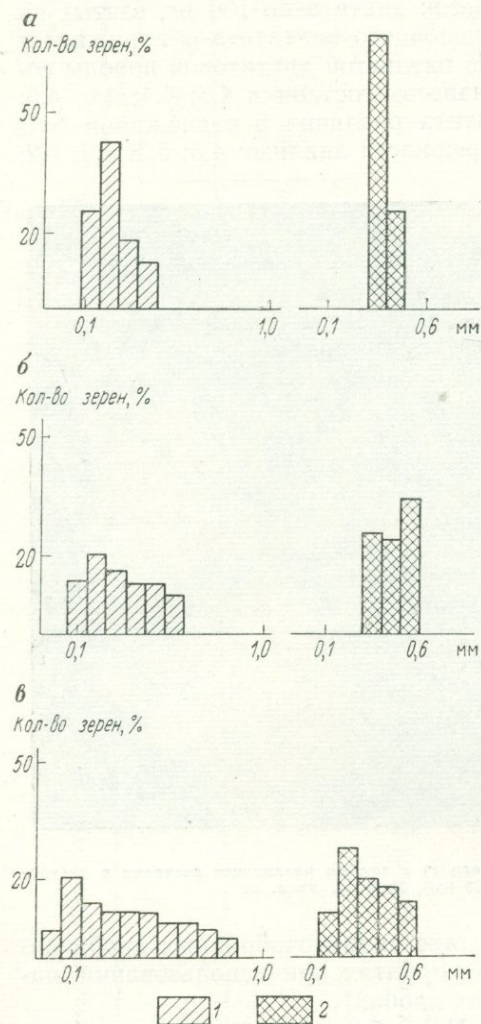


Рис. 95. Вариации размера зерен апатита и сфена из различных образований Хибинского массива

а — в апатитовом ийолите; б — в сфен-апатитовом жильном образовании; в — в эгирин-микроклиновой пегматитовой жиле с апатитом. 1 — апатит; 2 — сфен

М. Я. Кац (1966) показал, что удельные веса соседних зерен одного и того же минерала могут быть близкими, но могут и весьма существенно отличаться. Определение плотности минералов с помощью

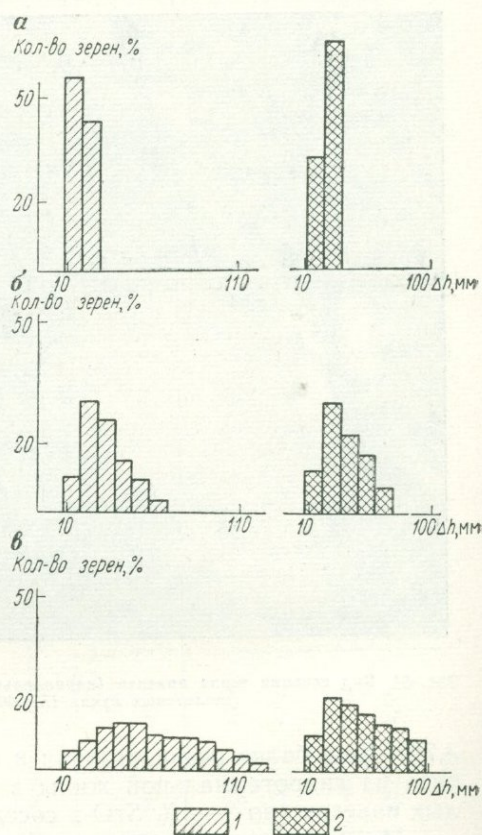


Рис. 96. Вариации удельного веса (в Δh термоградиентной трубки) для зерен апатита и сфена из различных образований Хибинского массива

а — в апатитовом ийолите; б — в сфен-апатитовом жильном образовании; в — в эгирин-микроклиновой пегматитовой жиле с апатитом. 1 — апатит; 2 — сфен

термоградиентной трубки показали, что различие в удельном весе соседних зерен минералов жильных образований всегда существенно выше (рис. 96); одна из главных причин этого — различный состав зерен и разный объем газово-жидких включений.

Блочное строение кристаллов фторапатита доказано методами топографической рентгеновской съемки Берга — Баррета (Mc Manus, 1969) и электронной микроскопии (В. Т. Дубинчук, А. М. Портнов, 1969 г.). Апатит из натролитовых и эгирин-микроклиновых жил Хибинского массива обнаруживает грубую блочность: отдельные блоки в зернах отличаются по углам погасания (до 3°) и по величине двупреломления.

Особенно типична механическая неоднородность для монокристаллов сфена. В щелочных пегматитах, пегматоидных породах и гидротермальных жилах его зерна нередко состоят из 3—4 грубых блоков, отличающихся по углу погасания на 3—5°. Даже при отсутствии подобной грубой блокировки кольца лемнискаты при наблюдении коноскопической фигуры сфена в монохроматическом свете существенно смещаются и разворачиваются при переходе от одного участка зерна к другому. Связь подобного оптического эффекта с блочностью кристаллов доказана Н. В. Глики (1968) для синтетических кристаллов рубина.

В титаномагнетите щелочных пород Хибин после травления наблюдается однотипная по характеру тканевидная структура распада. В пегматоидных участках пород и в поздних титаномагнетитовых жилах степень грубости тканевидной структуры распада в соседних зернах титаномагнетита резко различна. Помимо обычной структуры распада на магнетит и твердый раствор магнетита в ульвёшпинели появляются пламенеvidные выделения, не поддающиеся травлению.

Для количественной оценки неоднородности апатита использовались шесть штучков пород размером 5×5×5 см, в которых равным числом замеров оценивалась неоднородность по трем независимым признакам: вариациям размера зерна, различиям в интенсивности люминесценции, различиям в степени грубой механической блокировки зерен. Применялся пространственно-статистический подсчет (метод «черпаков»), предложенный В. В. Богацким и Б. И. Сугановым; количественные оценки выражались в информационных показателях (Богацкий, Суганов, 1968). Наиболее однородным по ряду признаков оказался мелкозернистый апатит пятнистой апатитовой породы Хибин; его степень неоднородности составляет 4,63 информационных единиц (бит). Менее однороден игольчатый апатит пятнистой апатитовой породы Хибин и грубозернистого пироксенита Африканды (6,95 и 7,04 бит). Наиболее неоднороден апатит из карбонатита массива Лесная Варака (8,45 бит) и гидротермальных жил Хибинского массива (9,70 и 10,30 бит).

Таким образом, степень неоднородности апатита, степень различия его зерен по ряду признаков в пределах штучной пробы отчетливо возрастают от образований высокотемпературных к образованиям низкотемпературным. Это явление, по-видимому, обусловлено уменьшением при кристаллизации апатита роли тепловой энергии относительно химической и механической, а следовательно, понижением общей энтропии от магматических процессов к гидротермальным. Согласно Л. Бриллюэну (1960), высокая энтропия стабилизирующейся физической системы приводит к ее макроднородности (низкой информативности), низкая энтропия — к резкой макронеднородности (высокой информативности).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в случае общего сходства химического состава и физических свойств какого-либо минерала из разных геологических образований типоморфным признаком может служить степень неоднородности его монокристаллов в пределах штучной пробы.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

ТИПОМОРФИЗМ ПАРАГЕНЕТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ НЕКОТОРЫХ РУДНЫХ ФОРМАЦИЙ

Разработка проблемы типоморфизма парагенетических минеральных ассоциаций во многом определяет как развитие общих представлений о рудогенезе, так и обоснование главных критериев систематики

месторождений и рудных формаций. Вместе с тем определение степени типичности ассоциаций минералов все еще остается недостаточно четким, а использование этого критерия в классификационных построениях — противоречивым. Одной из причин этого положения является то, что при обилии материалов по отдельным рудным формациям еще мало исследуются «межформационные» сходства и различия минеральных парагенезисов. Ниже излагаются результаты такого исследования на примере месторождений двух групп формаций (табл. 43).

Таблица 43

Рудные формации колчеданных, золоторудных и свинцово-цинковых месторождений

Формации и примеры месторождений	
золото-сульфидно-кварцевых руд	существенно-сульфидных руд
Малосульфидная относительно больших глубин	Медноколчеданная
Советское, Перевальное, Ответное, Догалдынское, Мурунтау	Учалинское, Дегтярское, Блява, Алаверды
Умеренно сульфидная средних глубин	Медно-цинково-колчеданная
Лебединое, Ключевское, Берикуль, Кировское, Дарасун, Любовинское	Сибайское, Гайское, им. XIX Партсъезда, им. III Интернационала, Шамлуг, Уруп, Николаевское
Убого сульфидная малых глубин	Свинцово-цинково-колчеданная
Балейское, Тасеевское, Белогорское, Агатовское	Березовское, Белоусовское, Зыряновское, Салаирское, Ахтала, Маднеули, Хандиза
	Свинцово-цинковая в карбонатных породах
	Благодатское, Акатуй, Миргалимсай, Сумсар, Джергалия
	Свинцово-цинковая в силикатных породах
	Савинское, Тетюхе, Алтын-Топкан, Кызыл-Эспе, Садон, Квайса, Береговское

Имеющиеся данные позволяют предполагать определенную родственность сопоставляемых рудных формаций. Относясь к обширному классу гидротермальных образований, они сходны по условиям локализации месторождений в подвижных зонах эвгеосинклиналей; золоторудные и некоторые свинцово-цинковые месторождения распространены также в крупных поясах миогеосинклинального типа и в областях активизированных платформ. Геохимическое родство сравниваемых руд проявляется в общности комплекса главных элементов (Fe, Cu, Zn, Pb, Au) и типоморфных примесей рассеянных элементов (Se, Te, In, Cd). Формационная принадлежность и промышленная специфика представляющих их месторождений в конечном счете определяются разной степенью концентрации отдельных элементов.

Авторами изучены минеральные ассоциации более 130 месторождений. Сопоставлялись особенности состава и главные «наборы» парагенетических минеральных ассоциаций, последовательность и признаки их повторяемости во времени, выяснялось влияние региональных геохимических особенностей, анализировались специфические черты ассоциаций, возникавших в неравновесных условиях.

В результате исследований установлено, что главные (количественно преобладающие) парагенезисы минералов являются для всех сравниваемых формаций «сквозными», однотипными по комплексу минералов. Единообразной оказалась также и последовательность их об-

разования. Эти положения подтверждаются большими материалами личных наблюдений авторов, изложенными в серии опубликованных в последнее десятилетие статей (Н. В. Петровская, 1960, 1965 гг.; Т. Н. Шадлун, 1964 г.; Т. Н. Шадлун и др., 1969 г.).

Наиболее резко выраженные отличия разнотипных руд определяются количественными соотношениями главных минеральных ассоциаций, что отражает изменяющуюся интенсивность минералообразующих процессов. Эти закономерные различия впервые были использованы для систематики свинцово-цинковых руд Забайкалья С. С. Смирновым, а для классификации золоторудных месторождений — одним из авторов (Петровская, 1960). Значение количественных показателей для характеристики ассоциаций минералов подтверждается новыми данными, позволяющими распространить отмеченную закономерность на все рассматриваемые рудные формации; выявлено также существенное значение относительных концентраций отдельных минералов главных парагенезисов.

Фактическая основа высказанных положений приведена в обобщенном виде на рис. 97. Используются данные по месторождениям Советского Союза, большинство из которых знакомо авторам по личным исследованиям или по работам, с которыми авторы могли детально ознакомиться. Анализ этих данных позволяет сделать следующие выводы.

1. Наиболее ранними везде являются новообразованные силикаты в околорудных породах, преимущественно слюды и хлориты в переменных количественных соотношениях с кварцем, карбонатами и пиритом. Испытывая влияние состава пород и меняясь в разных частях метасоматических колонок, соотношения минералов вместе с тем оказываются неодинаковыми в рудных полях разных формационных групп. В рудных телах они играют подчиненную роль, образуя так называемую ассоциацию реликтовых минералов.

2. Следующим по времени образования является ранний кварц, агрегаты которого слагают главную массу жил и прожилков в рудных полях. Такой кварц присутствует повсеместно, но его количественная роль в месторождениях разных формаций различна. Кварц господствует в золоторудных месторождениях формаций больших и малых глубин, составляя более 95% их руд; на средних глубинах преобладают руды умеренно сульфидного состава. В существенно сульфидных рудах обнаруживаются, правда нередко с трудом, лишь реликты раннего кварца, обычно перекристаллизованного. Характерна близость температур образования кварца — 300—350°С, в отдельных случаях — 275—450° (Григорчук, 1964; Мейтув и др., 1968).

3. После кварца, частью одновременно с ним, при повышении щелочности растворов формировались ранние сульфидные ассоциации. Обычно это количественно преобладающая ранняя генерация пирита с небольшими примесями других минералов, в числе которых почти везде отмечается золото, преимущественно тонкодисперсное, которое обнаруживается с помощью электронной микроскопии; форма, размеры и расположение золотинок в разнотипных рудах неодинаковы. Резко различно количество раннего пирита в месторождениях разных формаций: 0,5—30% в золото-кварцевых рудах, от 10—15 до 40—50% в свинцово-цинковых и до 90% в медноколчеданных (Шадлун, 1950, 1964). В некоторых существенно сульфидных рудах наряду с ранним пиритом присутствует пирротин, а в золото-кварцевых рудах — арсенопирит.

4. Особое место среди главных парагенетических ассоциаций занимают поздние кварц-сульфидные парагенезисы. Они значительно разнообразнее, чем охарактеризованные выше; среди них обнаруживается несколько «сквозных» ассоциаций: кварц-пиритовая, халькопирит-сфалеритовая и сфалерит-галенитовая. В разных количествах в эти ассоциации входят карбонаты, барит, блеклая руда и другие сложные суль-

фиды. Для таких ассоциаций характерны наиболее высокие содержания золота, меди, свинца, цинка; поэтому они могут рассматриваться как «продуктивные» для всех сравниваемых рудных формаций. Вместе

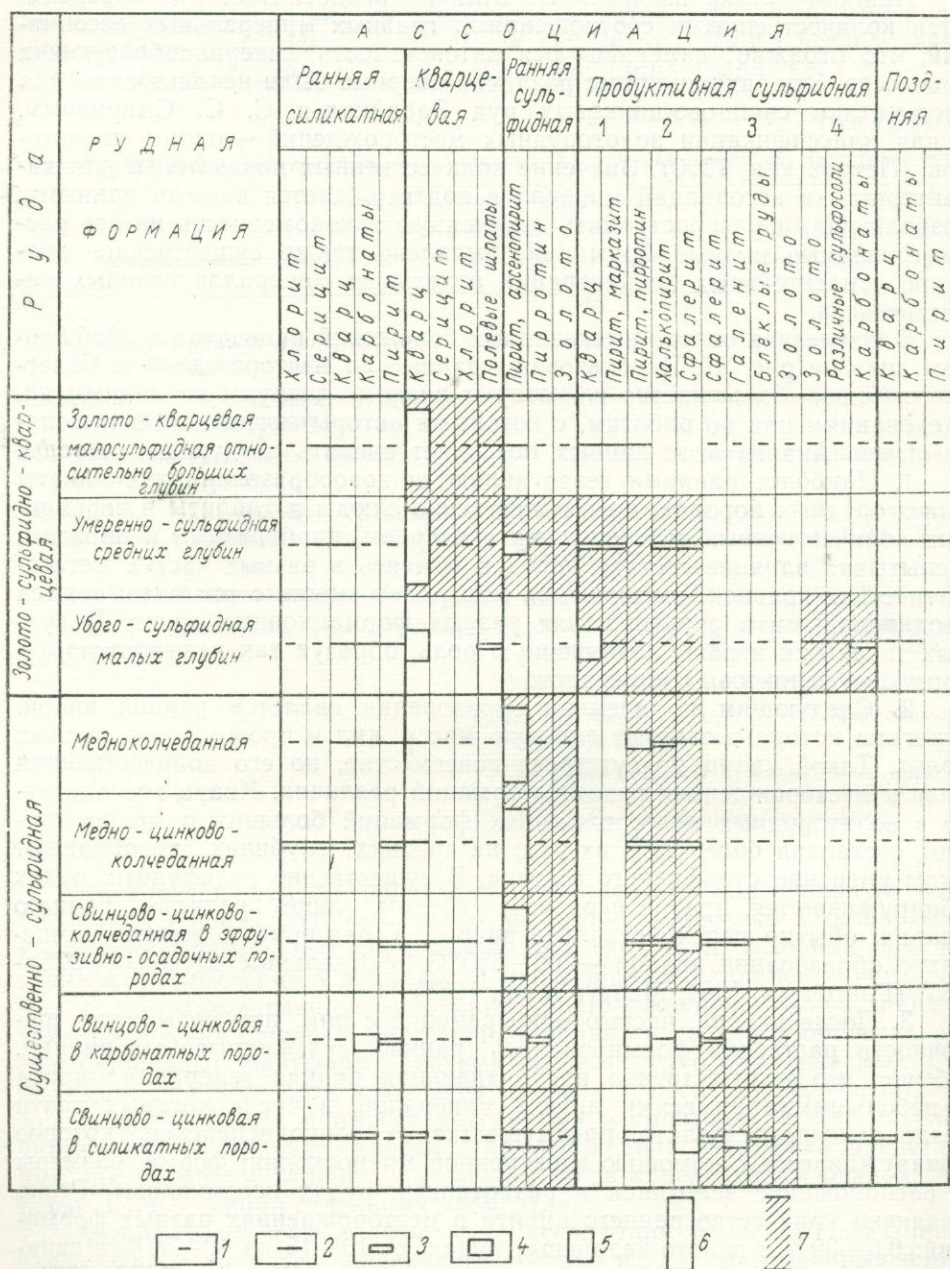


Рис. 97. Количественная роль минералов и минеральных ассоциаций в месторождениях разных рудных формаций

Концентрации минералов в рудах: 1 — доли процента; 2 — 1—3%; 3 — 3—10%; 4 — 10—30%; 5 — 30—50%; 6 — свыше 50%; 7 — минералы, главные по количественному значению в данной минеральной ассоциации

с тем их развитие служит показателем нового импульса гидротермальной деятельности с привнесом минерального вещества или его перегруппировки. Температуры формирования ассоциаций всюду 280—

150°С (Ляхов, 1966). Ряд признаков свидетельствует о повышенной щелочности растворов. Количественная роль ассоциаций рассматриваемого типа максимальна в свинцово-цинковых и полиметаллических рудах.

5. Сходны по составу или одинаковы для месторождений разных формаций минеральные ассоциации самых поздних стадий рудообразования. Количественные соотношения минералов в них зависят от соотношений более ранних генераций тех же минералов: в существенно пиритовых рудах, среди минералов конечных стадий рудного процесса, главенствует поздний пирит, в золото-кварцевых и свинцово-цинковых рудах — кварц с карбонатами или только карбонаты, иногда наряду со сфалеритом и халькопиритом.

Сравнивая последовательность формирования минеральных ассоциаций, нельзя не подчеркнуть значение признаков повторяемости их развития. На ранних и поздних стадиях формирования руд образуются сходные ассоциации кварца, карбонатов, сульфидов в соотношениях, свидетельствующих о сходстве щелочно-кислотной характеристики минералообразующих систем. Об этом же свидетельствуют многократно наблюдавшиеся авторами структуры интраминерализационного выщелачивания и перекристаллизации ранних минеральных выделений под влиянием поздних растворов. Многие друзовые полости в золотых, медных и свинцово-цинковых рудах связаны с отмеченными явлениями внутрирудного выщелачивания. Их значение как показателей неравновесных условий минералообразования заслуживает пристального внимания.

Наиболее интенсивно взаимодействие рудоносных растворов и ранее образованных минералов проявляется в начале рудного процесса, при вовлечении в реакции минералообразования вещества измененных пород, и в начале продуктивных стадий. Новые данные показывают, что в поздние периоды интенсивно развивались процессы перекристаллизации и перетолжения кварца, карбонатов, пирита, арсенопирита, самородного золота (Петровская, 1970). Для колчеданных руд эти явления отмечались более двадцати лет назад (Шадлун, 1950); с ними связано унаследование поздними минеральными ассоциациями состава ранних минеральных сообществ.

Поздние генерации арсенопирита и других мышьяковых минералов появляются в золотых и свинцово-цинковых рудах там, где ранние сульфидные ассоциации содержат арсенопирит. Сложные медно-свинцово-сурьмяные и медно-мышьяковые сульфосоли отмечаются в поздних парагенезисах минералов в колчеданных и свинцово-цинковых рудах тех месторождений, в которых имеются ранний арсенопирит или пирит, содержащий мышьяк. При наличии касситерита в ранних парагенезисах свинцово-цинковых руд, в них позднее развиваются сульфостаннаты (Забайкалье). Сульфовисмутиты в золотых рудах возникают как реакционные минералы, замещающие висмутин (Ключевское месторождение); аналогичную роль нередко играют теллуриды. Такие примеры могут быть умножены. Их анализ приводит к выводу о типоморфном значении признака повторяемости состава ранних и поздних минеральных ассоциаций как индикатора интраминерализационной перегруппировки рудного вещества. Устанавливается общность таких признаков для сравниваемых групп формаций.

Причины сходства главных ассоциаций рудообразующих минералов и однотипной последовательности их формирования в сравниваемых группах рудных формаций еще не раскрыты. Вероятно, они связаны с общностью геохимических комплексов рудогенных элементов при единообразии кислотно-щелочной характеристики рудных растворов, а возможно, и при родстве их глубинных источников.

Последовательность образования соединений металлов, соответствующая ряду Fe—As—Zn—Cu—Pb—Te—Au—Sb, отмечалась многими исследователями. Некоторые из них вслед за Э. Садецки-Кардошем объясняют ее изменением величин ионной плотности (Щербаков, 1967), другие — влиянием разной электроотрицательности элементов. По мнению авторов, более правильны представления, связывающие отмеченную последовательность с возрастающей стойкостью комплексных соединений металлов при падении температуры и повышении щелочности растворов (Хелгесон, 1967). Повторяемость минеральных ассоциаций свидетельствует о многомодальном характере кривых, характеризующих такие изменения.

Несколько слов о влиянии региональных геохимических особенностей на состав сравниваемых ассоциаций. Это влияние сказывается в том, что в отдельных регионах в различных формациях руд появляются дополнительные к главным специфические минеральные сообщества. Их можно было бы назвать «регионально-типоморфными» ассоциациями (табл. 44). Так, кварц-турмалиновая ассоциация оказывается характерной не для одной определенной формации руд, а для многих формаций в пределах обширных областей, таких, как Забайкалье. Арсенопиритовая ассоциация характерна для Енисейского кряжа, отдельных районов Среднего Урала и Забайкалья; она наблюдается как в месторождениях формации больших и средних глубин, так и в «эпитермальных» рудах.

Таблица 44

Регионально-типоморфные минеральные ассоциации

Тип ассоциации	Регион, месторождение	
	в формациях золото-сульфидно-кварцевых руд	в формациях существенно-сульфидных руд
Кварц-турмалиновая (ранняя)	Восточное Забайкалье (Ключевское, Илинское, Дарасун)	Восточное Забайкалье
Арсенопирит-пиритовая (ранняя сульфидная)	Средний Урал (Кочкарское и др.), Западный Узбекистан (Мурунтау), Енисейский кряж (Советское, Перевальное), Забайкалье (Дарасун, Балей и др.)	Отдельные районы Западного Узбекистана
Пирит-пирротиновая (ранняя)	Забайкалье (Дарасун и др.)	Южный Урал (Сибай и др.), Алтай, Забайкалье, Приморье
Висмутин-кварцевая и теллуридно-кварцевая (поздние)		З Кавказе (Зангезур), Кармазар, Урал, Алтай
Сульфоарсенитная, сульфоантимонитная и сульфостаннатная		Восточное Забайкалье

Из числа более поздних ассоциаций регионально развиты висмутин-кварцевая, сульфовисмутитная (в Забайкалье, Средней Азии), теллуридно-кварцевая (Урал, Алтай). Для некоторых свинцово-цинковых месторождений Забайкалья характерны ассоциации сульфоантимонитов и сульфостаннатов. Это далеко не полный перечень ассоциаций, имеющих регионально-типоморфное значение.

Характерна повторяемость некоторых из них в месторождениях разного возраста. Возможно, что такие ассоциации могут служить показателями не только геохимического своеобразия рудных районов, но и наличия в них регенерированного оруденения.

Постоянство минеральных парагенезисов, «сквозных» для рассматриваемых рядов формаций и регионально-типоморфных, нарушается в ряде случаев появлением новых, не свойственных этим формациям минеральных сообществ. Анализ материалов по золоторудным полям показывает, что такие отклонения вызваны пространственным совмещением разнородной минерализации (Петровская, 1956). Подобное совмещение нередко наблюдается и в полях развития существенно сульфидных руд. Примером служит галенит-сфалеритовая ассоциация. Являясь основной для свинцово-цинковых месторождений Забайкалья, она местами появляется в полях развития кварц-касситеритовых и кварц-молибденитовых месторождений как «чуждая» им.

Наиболее часто наблюдается пространственное совмещение оруденения родственных формаций. Во многих районах, вероятно, проявилось наложение золото-кварцевой минерализации на медноколчеданную и свинцово-цинковую, подобно тому, как это отмечено для некоторых месторождений Южного Урала и Забайкалья. Есть основания предполагать совмещение золотого и свинцово-цинкового оруденения в Дарасунском рудном поле с его необычным разнообразием минеральных парагенезисов и обилием минеральных видов.

Признаки пространственного совмещения разнотипных групп минеральных ассоциаций заслуживают внимания исследователей особенно потому, что такое совмещение нередко приводит к формированию весьма богатых руд нескольких металлов.

Сравнительный анализ минеральных ассоциаций позволяет сделать следующие выводы.

1. Закономерно повторяющиеся «наборы» минеральных ассоциаций при однотипной последовательности их формирования типоморфны для групп геохимически родственных рудных формаций; изменения в комплексах минералов ассоциаций служат показателями влияния геохимической специфики рудных регионов или совмещения разнородного оруденения. Соответственно должны выделяться регионально-типоморфные и нетипичные («чуждые») ассоциации в рудах.

2. Своеобразие рудных формаций в пределах их рядов и родственных групп определяется в главных чертах закономерными различиями количественных соотношений минеральных ассоциаций и их минералов. Другие показатели лишь дополняют этот главный критерий.

3. Каждая из главенствующих «сквозных» ассоциаций типоморфна для определенного периода рудообразующего процесса, общего для групп родственных рудных формаций.

4. Некоторые минеральные парагенезисы, признаки их повторяемости и текстуры замещения служат индикаторами процессов внутрирудных перегруппировок в условиях нарушения равновесий в системе минеральный агрегат — раствор в более поздние стадии рудообразования. Будучи особенно характерными для продуктивных стадий, они должны учитываться при использовании минералогических критериев оценки месторождений наряду с особенностями продуктивных ассоциаций.

5. Изучение типоморфизма минеральных ассоциаций и их «наборов» имеет большое значение для разработки проблемы рудных формаций.

ТИПОМОРФИЗМ АССОЦИАЦИЙ МИНЕРАЛОВ ВИСМУТА И ТЕЛЛУРА В ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ

Минералы висмута и теллура характерны для многих золоторудных месторождений. Так, висмутин, тетрадимит и другие минералы висмута известны в золото-кварцевой жиле Мазер Лод в Калифорнии (Г. Шнейдерхон, 1958 г.). Козалит присутствует в золото-серебряных

рудах месторождения Комсток в Неваде (Рамдор, 1962) и совместно с галенобисмутитом — в золотоносных кварцевых жилах Британской Колумбии (Waggen, 1936). Висмутин, самородный висмут и теллуриды висмута встречены в месторождениях Западной Австралии (Рамдор, 1962), козалиит, галенобисмутит и теллуриды висмута — в золотоносных сульфидных рудах Болидена в Швеции (Дэна и др., 1950).

В месторождениях Советского Союза также обычна ассоциация золота с минералами висмута и теллура. Как известно, айкиннит впервые был открыт в Березовском золоторудном месторождении на Урале («Минералы», 1960). Висмутовые минералы установлены в ряде золоторудных месторождений Якутии: в Лебедине (А. И. Фасталович, Н. В. Петровская, 1940 г.), в месторождениях Верхне-Индибирского района (Гамянин, 1965). Парагенезис золота с теллуридами висмута наблюдался в месторождениях Армении (Т. О. Амирян, 1960 г.).

Минеральные ассоциации висмута и теллура

Примером региона, характеризующегося тесной ассоциацией золота с минералами висмута и теллура, может служить Восточное Забайкалье, где золото-висмут-теллуридная минерализация типична для юнокиммерийских месторождений.

Обширная группа висмутовых минералов выявлена на Дарасунском месторождении золотых руд сложного состава с повышенным содержанием сульфидов (Сахарова, 1968; Сахарова, Кривицкая, 1970). Минералы висмута установлены на месторождениях Апрельково, Дельмачик, рудопроявлении Восход. В Балейском рудном районе висмутовая минерализация широко проявлена на Средне-Голготайском золото-висмутовом месторождении (Тупяков и др., 1968). В восточной части Забайкалья висмутин установлен в месторождении Ключи (Петровская, Андреева, 1969) и в рудопроявлении Александровском. Висмут-теллуридная минерализация проявлена на Кировском золоторудном месторождении (Гуров, 1969).

Постоянство сонахождения золота с минералами висмута и теллура, характерное для ряда рудных узлов, позволяет рассматривать данную геохимическую ассоциацию как типоморфную для золоторудных кварцево-сульфидных месторождений Восточного Забайкалья.

Висмутовые минералы месторождений этой группы представлены висмутином, самородным висмутом, обширной группой сложных свинцово-висмутовых, медно-висмутовых и серебряно-висмутовых сульфидов (сульфосолей): козалиитом, кобеллитом, сурьмяным лиллианитом, эмплектитом, виттихенитом, айкиннитом, β -матильдитом и теллуридами висмута и серебра — тетрадимитом, жозеитом-А, теллуоровисмутитом, верлитом и гесситом. Количественная роль перечисленных минералов неодинакова. Широко распространены висмутин, самородный висмут, свинцово-сурьмяно-висмутовые минералы группы козалиита — кобеллита, айкиннит, эмплектит, тетрадимит.

В исследованных месторождениях различаются три типоморфные золото-висмутовые ассоциации.

Золото-висмутиновая ассоциация характерна для руд относительно простого состава с умеренным количеством сульфидов (10—20%), представленных преимущественно пиритом и арсенопиритом; отмечена для месторождений Апрельково, Ключевского, Дельмачик, рудопроявлений Восход и Александровского.

Золото-сульфосолевая ассоциация содержит сложные сульфиды висмута и свинца, преимущественно группы козалиита — кобеллита (рис. 98), а при повышенных концентрациях в рудах меди — также медно-висмутовые минералы. Продуктом разложения сложных соединений является самородный висмут (мельчайшие выделения).

Другие висмутовые минералы имеют подчиненное значение (Сахарова, Кривицкая, 1970).

Отмеченные минералы типичны для руд сложного состава, в которых они наблюдаются совместно с пиритом, арсенопиритом, халькопи-

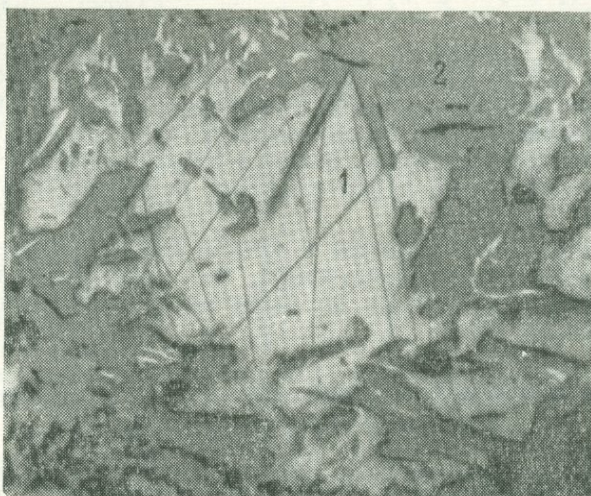


Рис. 98. Золото (1) в кобеллите (2). Дарасунское месторождение. Увел. 320

ритом, галенитом, сфалеритом, блеклыми рудами, бурнонитом и рядом других сложных сульфидов. В Дарасунском месторождении рассматриваемая ассоциация характерна для верхних и средних частей рудных



Рис. 99. Срастание золота (1), верлита (2) и галенита (3) в кварце (4). Дарасунское месторождение. Увел. 320

тел (Сахарова, 1968). Эта ассоциация наблюдается также в Средне-Голготайском месторождении, характеризующемся сложным минеральным составом руд.

В золото-теллуридной ассоциации с самородным висмутом главная роль принадлежит тетрадимиту и отчасти жозеиту-А, подчиненная — теллуrowисмутиту, верлиту и гесситу. Характерно срастание золота с теллуридами висмута (рис. 99). Самородный

висмут присутствует обычно в виде относительно крупных изометричных выделений среди сульфидов, реже в кварце. Золото-теллуридная ассоциация распространена преимущественно на глубоких горизонтах месторождений руд сложного состава (Дарасунское, Средне-Голготайское, Кировское). Изучение Дарасунского месторождения показало, что теллуриды и самородный висмут особенно типичны для пирротин-халькопиритовых руд. Минералы группы козалинта — кобеллита, айкиннит и виттихенит проявлены спорадически и присутствуют в небольших количествах. В ряде месторождений к минералам теллуридной ассоциации относится также висмутин. По данным М. Г. Андреевой и Л. П. Гурова, в Кировском месторождении ассоциация тетрадимита, висмутин и самородного висмута также характерна для руд, содержащих пирротин и халькопирит.

Взаимоотношения минералов в кратко охарактеризованных парагенетических ассоциациях показывают, что кристаллизация золота и минералов висмута и теллура не была резко разделена во времени (см. рис. 98, 99).

Типоморфные особенности химического состава минералов висмута и теллура

Основные черты химического состава минералов висмута и теллура рассмотрены в работах Дж. Дэна и его соавторов, П. Рамдора, А. А. Годовикова и др.; однако до сих пор типоморфное значение химических особенностей этих минералов изучено недостаточно.

Химический состав минералов висмута и теллура из золоторудных месторождений Восточного Забайкалья исследовался нами с помощью электронного микроскопа в рентгеноспектральной лаборатории физического факультета МГУ. Состав минералов и их формулы, рассчитанные по данным анализов, приведены в табл. 45. Изучался состав висмутин из месторождений Апрельково, а также Дельмачик и Средний Голготай. Характерную особенность всех исследованных образцов составляет повышенная концентрация сурьмы — 0,3—1,0%. Сурьма присутствует также в образцах висмутин из некоторых других золоторудных месторождений Забайкалья. Так, по данным Г. И. Ратниковой, в образце Bi_2S_3 из Кировского месторождения содержится до 2,4% Sb, а в висмутине из золотоносной россыпи р. Амурной — 0,35% (Годовиков, 1965).

Для исследованных золоторудных месторождений сложного состава наиболее характерны свинцово-сурьмяно-висмутовые соединения, представленные группой козалинта — кобеллита с общей формулой $\text{Pb}_2(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_5$ и группой сурьмяного лиллианита с формулой $\text{Pb}_3(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{S}_6$ (Сахарова, Кривицкая, 1970). Для этих минералов типично повышенное содержание сурьмы (см. табл. 44). Козалит содержит 3,3% Sb, кобеллиты 10—15% Sb. Отношение Bi : Sb в кобеллите из Дарасуна равно 2 : 1, а в кобеллите из Среднего Голготая — от 2 : 1 до 1 : 1. Минералам группы лиллианита также свойственна высокая концентрация Sb (10—18%). По этому признаку, а также по соотношению R^{2+} , R^{3+} и серы (3 : 2 : 6) эти минералы отнесены нами к сурьмяной разновидности лиллианита.

Приведенные данные показывают, что характерной типоморфной особенностью сложных сульфидов свинца и висмута золоторудных месторождений Забайкалья является содержание в них сурьмы. В минералах этой группы атомные отношения $\text{R}^{2+}(\text{Pb} + \text{Cu} + \text{Fe}) : \text{R}^{3+}(\text{Bi} + \text{Sb}) : \text{S}$ близко соответствуют простым целым числам и теоретическим формулам минералов, диагностика которых подтверждена также рентгеновскими и оптическими методами. Постоянство суммы коэффициентов у висмута и сурьмы в формулах минералов указывает на воз-

возможность замещения висмута сурьмой. Для свинцово-висмутовых минералов изученных месторождений характерна примесь меди, иногда железа. В кобеллите обнаружена платина (0,4%).

Медно-висмутовые минералы развиты в ассоциации с золотом в месторождениях, характеризующихся повышенной концентрацией меди (Дарасун). По данным, полученным с помощью электронного микроскопа, состав медно-висмутовых соединений — эмплектита и виттихенита — близок к теоретическому (см. табл. 44). Оба эти минерала содержат серебро (0,7—1,7%), замещающее медь, а также незначительное количество свинца и железа. Повышенное содержание серебра и наличие других примесей, видимо, объясняются особенностями состава рудообразующих растворов.

В золотых рудах Дарасунского месторождения, содержащих повышенные концентрации как висмута, так и серебра, присутствует серебряно-висмутовый минерал β -матильдит (Сахарова, 1969). Его состав близок к теоретическому: в нем содержится лишь 0,7% меди и около 0,5% свинца. Высокотемпературная модификация матильдита (α -матильдит) характеризуется неограниченным изоморфным замещением по схеме: $2Pb^{2+} \rightarrow Ag^{+} + Bi^{3+}$ (Van Hook, 1960).

Изучен химический состав ряда минералов золото-теллуридной ассоциации: тетрадимита,

Таблица 45

Химический состав минералов висмута и теллура из золоторудных месторождений Восточного Забайкалья

Минералы	Компоненты, %										Формула
	Pb	Cu	Ag	Fe	Bi	Sb	Pt	Te	S	Сумма	
Висмутин	1,1	0,3	—	—	79,0	1,2	—	—	18,8	100,4	$(Bi_{1,03}Pb_{0,03}Cu_{0,09}Sb_{0,05})_2,03S_3,00$
Эмплектит	0,4	20,0	0,7	0,6	60,4	—	—	—	18,4	100,5	$(Cu_{1,08}Ag_{0,02}Bi_{1,11}Bi_{1,01}S_2,00)$
Виттихенит	0,3	38,0	1,7	0,4	41,4	—	—	—	18,6	100,9	$(Cu_{3,11}Ag_{0,08}Bi_{3,19}Bi_{1,01}S_{3,00})$
β -матильдит	0,5	0,7	27,1	0,9	54,5	—	—	—	16,2	99,9	$(Ag_{0,66}Cu_{0,03}Bi_{1,02}Bi_{1,03}S_{2,00})$
Козалит	39,5	—	—	—	38,5	3,3	—	—	18,0	99,3	$Pb_{1,70}(Bi_{1,61}Sb_{0,21})_{1,88}S_{5,00}$
Кобеллит	36,7	1,2	—	1,0	32,8	9,6	0,4	—	18,5	100,4	$(Pb_{1,51}Cu_{0,17}Fe_{0,16}Pt_{0,02}Bi_{1,89}(Bi_{1,37}Sb_{0,68})_2,05S_{5,00})$
Сурьмяный лиллиант	51,0	1,2	—	—	21,4	10,8	1,2	—	17,0	101,4	$(Pb_{2,80}Cu_{0,20}Sb_{0,00}(Bi_{1,16}Sb_{1,01})_2,17S_6,00)$
Самородный висмут	—	—	—	—	96,8	0,7	—	—	—	98,7	$(Bi_{1,98}Pt_{0,01}Sb_{0,01}S_{1,00})$
Тетрадимит	4,1	—	—	—	57,5	—	—	34,2	5,1	100,9	$(Bi_{1,87}Pb_{0,13}Te_{1,22}Te_{1,82}S_{1,07})$
Верлит	1,7	—	—	—	63,4	—	—	35,6	—	100,7	$(Bi_{1,08}Pb_{0,03}Te_{1,11}Te_{1,00})$
Гессит	—	—	64,3	—	—	—	—	37,7	0,4	102,4	$Ag_{1,94}(Te_{0,96}S_{0,04})_{1,00}$

Примечания. 1. Образец висмютина взят из месторождения Апрельска, остальные образцы — из Дарасунского месторождения. 2. Анализы выполнены с помощью электронного микроскопа на физическом факультете МГУ под руководством Г. Н. Ронами.

минерала типа верлита, гессита и самородного висмута. Для тетрадимита из Дарасуна характерны некоторый дефицит теллура, избыток серы и повышенное содержание свинца ($\sim 4\%$). Состав минерала типа верлита выражается формулой $(\text{Bi}_{1,08}\text{Pb}_{0,03})_{1,11}\text{Te}_{1,00}$. Как известно, пределы колебаний состава верлита и его положение в систематике теллуридов окончательно не выяснены. Данные, полученные для минерала из Дарасунского месторождения, подтвердили существование в природе бессернистого теллурида — верлита с формулой, близкой к BiTe . В гессите установлена лишь незначительная примесь серы, по-видимому замещающей теллур. Важную особенность состава самородного висмута составляют наличие в нем платины ($1,2\%$) и повышенная концентрация сурьмы.

Таким образом, висмутовые минералы — спутники золота, помимо самородного висмута и висмутин, представлены группой сложных сульфидов (сульфосолей) и теллуридов, в состав которых наряду с висмутом и теллуrom входят такие типичные элементы золоторудных месторождений Забайкалья, как свинец, медь, серебро и сурьма. В зависимости от типа соединения роль висмута различна. В висмутине и теллуридах висмута он замещается свинцом, а в минералах группы козалина — кобеллита — лиллианита — сурьмой.

Условия образования ассоциаций минералов висмута и теллура

Последовательность кристаллизации минералов и условия формирования золото-висмутовых ассоциаций рассматриваются на примере наиболее детально изученного авторами Дарасунского месторождения. В рудах этого месторождения развит ряд минеральных ассоциаций. Первоначально в формировании месторождения выделялись семь стадий минерализации (Зенков, 1946). Основываясь на современных критериях выделения стадий и новых минералого-геохимических и термометрических данных, в формировании руд Дарасуна выделяются три стадии: ранняя сульфидная, средняя сульфидная с сульфосолями (основная продуктивная) и поздняя карбонатная (Сахарова, 1968, 1969).

Кристаллизация золота, минералов висмута и теллура в основном связана со второй стадией и происходила после отложения основной массы сульфидов — пирита, пирротина, халькопирита, блеклых руд, бурнонита и др. Сначала выделялись медно-висмутовые минералы (эмплектит, виттихенит и др.), β -матильдит и несколько позже козалин. Далее происходило отложение свинцово-сурьяно-висмутовых минералов: первым кристаллизовался кобеллит, а затем — сурьянный лиллианит. Вслед за свинцово-сурьяно-висмутовыми соединениями, замещая их, отлагалось самородное золото. Формирование ассоциации завершалось отложениями галенита поздней генерации, образующего каемки вокруг выделений золота. В более глубоких частях рудных жил параллельно с медно- и свинцово-висмутовыми минералами отлагались самородный висмут, висмутин и тетрадимит, несколько позднее — теллуrowисмутит, верлит, гессит и самородное золото.

Отсутствие висмутин в ассоциации со свинцово-висмутовыми соединениями на Дарасунском месторождении становится понятным при рассмотрении диаграммы минеральных парагенезисов в системе $\text{Bi}-\text{Pb}-\text{Cu}(\text{Ag})-\text{S}$ (рис. 100). Точка состава Bi_2S_3 лежит вне поля парагенезисов: козалин — эмплектит (матильдит) — виттихенит и козалин — лиллианит — виттихенит. На линии состава минералов ряда $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{PbS}$ между козалином (кобеллитом) и висмутинном располагается галенобисмутит, отсутствующий на Дарасуне.

Диаграмма парагенетических ассоциаций в системе $\text{Bi}-\text{Te}-\text{Ag}-\text{S}$ (рис. 101) показывает, что точка состава висмутин также располага-

ется вне поля характерных для Дарасуна парагенезисов (тетрадимит — верлит — гессит и тетрадимит — самородный висмут — гессит). Вместе с тем висмутин может присутствовать в парагенезисе с тетрадимитом и жозентом-А, или с жозентом-А и самородным висмутом (Средний Голготай). Следует подчеркнуть отсутствие в этих парагенезисах теллуридов золота, легко объяснимое при рассмотрении системы Au—Ag—Te (Щербина, Зарьян, 1964).

Последовательность отложения минералов в продуктивную золотую стадию, выражающаяся рядом кварц — сульфиды — сложные сульфиды (сульфосоли) — самородные металлы — карбонаты, свидетельствует о проявлении кислотно-основной дифференциации и постепенном возрастании рН растворов. Согласно экспериментальным данным и теоретическим расчетам (Колонин, 1965), при температурах ниже 400°С образование висмутина происходит в кислых средах при относительно повышенной активности серы, тогда как кристаллизация лиллианита совместно с галенитом происходит из нейтральных или щелочных растворов. Медно-висмутовые соединения получены методом гидротермального синтеза в кислых растворах в окислительной обстановке (Птицын, Годовиков, 1971). Выделение самородного висмута возможно лишь из щелочных сред при восстановительных условиях (Колонин, 1965).

Основываясь на этом, можно считать, что золото-висмутиновая ассоциация формировалась в слабокислых растворах при относительно повышенной концентрации серы. Минералы золото-висмутовых ассоциаций в месторождениях сложного состава отлагались, по-видимому, из нейтральных или слабощелочных растворов по мере снижения концентрации серы. При этом ассоциация золота со сложными сернистыми соединениями висмута возникала в более окислительных, а с самородным висмутом и теллуридами — в более восстановительных условиях.

Температуры декрепитации сульфидов, относящихся к минералам продуктивной стадии, гомогенизации включений в кварце и карбонатах, определенные Л. К. Дмитриевым и Ю. В. Ляховым, а также присутствие в рассматриваемых ассоциациях минералов низкотемпературного β-матильдита, не обнаруживающего признаков α—β-превращения, и кубического гессита, позволяют считать, что температура образования таких ассоциаций не превышает 250°С и, по-видимому, была близка к 200°С.

Совместное отложение золота с минералами висмута и теллура отражает общую для этих элементов тенденцию накапливаться в остаточных порциях гидротермальных растворов и кристаллизоваться в заключительный период процесса минералообразования. Повышенные концентрации висмута и теллура могут рассматриваться как благопри-

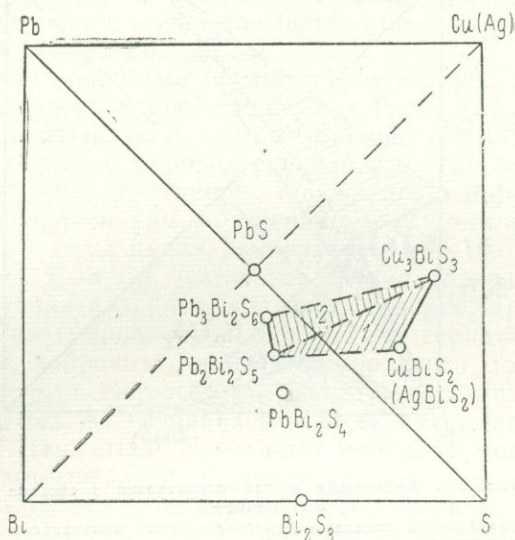


Рис. 100. Диаграмма состав — парагенезис в системе Bi—Pb—Cu(Ag)—S. Штриховкой показаны парагенетические ассоциации висмутовых минералов Дарасунского месторождения:
1 — эмплектит (матильдит) — виттихенит — козалит; 2 — виттихенит — козалит — лиллианит

ятный признак при поисках золото-сульфидных месторождений в Восточном Забайкалье.

На основании приведенных данных можно сформулировать следующие выводы.

1. Пространственная и временная связь золота с минералами висмута и теллура в золоторудных кварцево-сульфидных месторождениях Восточного Забайкалья позволяет рассматривать их ассоциации как типоморфные для этой золотоносной области.

2. В кварцево-сульфидных месторождениях относительно простого состава развита золото-висмутиновая ассоциация. Для руд сложного состава типичны ассоциации золота со свинцово-висмутовыми, медно-висмутовыми и серебряно-висмутовыми минералами и золото-теллуридная с самородным висмутом.

3. Среди спутников золота главную роль играют свинцово-сурьмяно-висмутовые минералы — кобеллит, сурьмяный лиллианит и реже медно-висмутовые соединения. В теллуридной ассоциации преобладают сульфотеллуриды.

4. Образование минералов висмутиновой ассоциации происходило, по-видимому, из слабокислых растворов. Кристаллизация сложных сульфидов (сульфосолей) висмута, вероятно, протекала в бо-

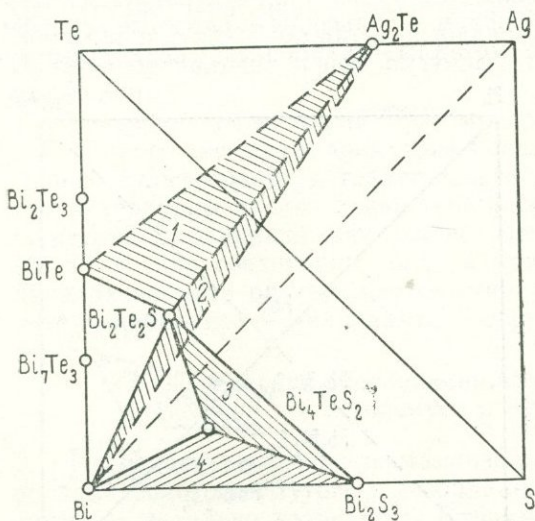


Рис. 101. Диаграмма состав—парагенезис в системе Bi—Te—Ag—S

Штриховкой показаны парагенетические минеральные ассоциации теллуридов Дарасунского (1 — тетрадимит — верлит — гессит; 2 — тетрадимит — самородный висмут — гессит) и Средне-Голготайского (3 — висмут — тетрадимит — жозеит-А, 4 — висмутин — самородный висмут — жозеит-А) месторождений

лее широком диапазоне значений рН растворов от слабокислых до слабощелочных при более окислительных условиях, а кристаллизация теллуридов с самородным висмутом — из нейтральных или слабощелочных растворов в восстановительных условиях.

ТИПОМОРФНЫЕ МИНЕРАЛЫ СОВРЕМЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Разведка буровыми скважинами участков действующих гидротермальных систем в областях активного вулканизма открыла широкие возможности для изучения условий гидротермального минералообразования на глубинах от поверхности до 1800 м, при температурах до 370°С, в средах от щелочной до кислой. Полученные к настоящему времени материалы свидетельствуют о наличии крупной современной метасоматической формации пород с множеством фаций, в состав которых входит свыше 90 гидротермальных минералов. Наиболее характерны минералы из группы монтмориллонита, хлориты, слюды, цеолиты, кварц, альбит, адуляр, эпидот, пренит, сфен, сульфиды. Во всех районах мира в рассматриваемых породах отмечаются сходные минеральные новообразования и их ассоциации, что отражает единообразие физико-химического режима гидротермальных процессов в гипабиссальных и приповерхностных условиях.

Установлено, что источниками гидротермальных растворов в областях активного вулканизма являются не вулканы (лавы и пирокластические образования), и в генетическом отношении они не должны противопоставляться плутогенным гидротермальным растворам (Набоко, 1970). Гидротермальные системы, как и вулканизм этих областей, порождаются глубинными процессами, связанными с деятельностью мощных восходящих флюидных потоков, вызывающих плавление пород земной коры, появление коровых магматических очагов, образование вулкано-тектонических депрессий. Такие процессы были широко развиты в различные эпохи геологической жизни нашей планеты, и изучение их современных проявлений важно для понимания типоморфизма многих гидротермальных минералов.

В связи с рассматриваемыми вопросами представляют интерес результаты экспериментов, проведенных в последние годы Г. А. Карповым (1970) на Паужетском, Паратунском и Больше-Банном (Камчатка) месторождениях термальных вод. В буровые скважины на глубины 30, 160, 320 и 400 м в специальных контейнерах опускались эталоны пород и минералов и выдерживались там в течение 6—12 месяцев. Вскрываемые этими скважинами воды имели температуры 80—190°С, рН=6,1—7,3 при минерализации 1—3 г/л. После извлечения образцов в них обнаружены новообразования кальцита, арагонита, кварца, кристобалита, адуляра, альбита, монтмориллонита, гидрослюд, серицита, хлорита, ломонтита, анальцима, вайракита, шабазита, морденита, томсонита, натролита, пирита, галенита, гидрогётита, брукита, т. е. минералов, которые встречаются на тех же глубинах в пересекаемых скважинами породах (особенно на Паужетке). Указанные минералы представляют собой продукты низкотемпературной пропилитизации пород.

Имеющиеся материалы позволяют охарактеризовать условия их образования.

Адуляр в ассоциации с кварцем является типоморфным минералом зоны небольших глубин, для которой характерны вскипание и дегазация глубинных растворов (и соответственно их ощелачивание вследствие потери CO₂), повышение степени их минерализованности (в результате потери воды) и быстрое охлаждение. Положение зоны адуляризации в вертикальном разрезе зависит от нагретости растворов. Чем выше их температура, тем далее от поверхности развивалась адуляризация пород. На Вайракее (Новая Зеландия), где на глубинах первых сотен метров температура растворов достигает 270°С, верхняя граница адуляризации находится на глубине 70—400 м, на Паужетке (Камчатка), где растворы нагреты до 200°С, адуляризация фиксируется на глубине 30—300 м и, наконец, на участке Горячий Пляж (о. Кунашир), где температура растворов не превышает 160°С, зона адуляризации развивается на глубине 3—200 м. Если в верхних частях разреза не проявляется экранирующее влияние каких-либо структур, то зона адуляризации приближается к земной поверхности. Кровля зоны адуляризации отмечается появлением скелетных кристаллов адуляра и его псевдоморфоз по плагиоклазу, что отвечает максимальному привносу калия и выносу из пород кальция и натрия.

Замещение плагиоклаза адуляром и ломонитом, адуляром и кальцитом (с привносом калия, выносом натрия и сохранением исходного содержания в породе кальция) характерно для центральной части рассматриваемой зоны. Развитие за счет плагиоклаза ассоциации адуляр + морденит + кальцит (с минимальным привносом калия и сохранением исходного содержания в породе натрия и кальция) фиксирует подошву зоны вскипания растворов. Полное замещение породы адуляром с кварцем, часто с потерей ее структуры, отмечается вдоль зон разломов, где появляются кварц-адуляровые метасоматиты с содержанием кварца до 70—80% и адуляра — до 20%.

Для адуляра характерны относительно малый угол оптических осей (до 30°) и чистота состава (в частности, отсутствие натрия). Адуляр в ассоциации с кварцем служит типоморфным минералом приповерхностных зон, характеризующихся вскипанием (дегазацией) гидротермальных растворов (слабокислая реакция их сменяется на слабощелочную) и резким снижением их температуры. Секущие и пластовые тела кварц-адуляровых метасоматитов фиксируют положение зон разломов.

Альбит характерен для месторождений наиболее высокотемпературных современных гидротерм. В практике работ новозеландских геологов изменение степени альбитизации пород использовалось как показатель направления движения потока высокотемпературных вод. Аналогичным путем мы определяли направление потока из глубин в районе Паужетки. В этом районе альбитизация протекает при 200°C , а на Вайракее — при 270°C . Она развивается без существенного привноса натрия, в основном за счет деанортитизации, до полного замещения плагиоклаза альбитом. Новообразованный альбит относительно чистый: содержание анортитовой молекулы редко выше 5%.

В целом развитие альбита фиксирует положение локально прогретых участков, а последовательное изменение степени альбитизации указывает на направление термального потока.

Эпидот найден почти во всех районах действующих гидротермальных систем мира, он является современным гидротермальным минералом. Встречается эпидот в виде хорошо образованных кристалликов и в ассоциации с ломонитом, кальцитом, кварцем, слюдястым и глинистым минералами. На Паужетке эпидот прослеживается начиная с глубины 30 м, на Больше-Банном месторождении — с 60 м, на Паратунке — с 190 м и на Горячем Пляже — с глубины 40 м. Ю. П. Трухин и В. В. Петрова (1970 г.) для Больше-Банного и Паратунского месторождений указывают постоянство химического состава эпидота на интервале глубин от верхних горизонтов до 1164 м. По замерам оптических констант, в 30 образцах, отобранных с интервалов 200—1300 м, железистость эпидота колеблется от 32 до 18%.

Эпидот, по представлению Д. С. Коржинского и ряда других исследователей, типоморфен для зон среднетемпературной пропилитизации (Русинов, 1965) и не образуется на малых глубинах. Однако данные по минералогии областей современной гидротермальной деятельности показывают, что эпидот может возникать и на малых глубинах, но в локальных участках наиболее высокотемпературного метаморфизма. Роль давления в его образовании несомненна.

Цеолиты являются наиболее распространенными минералами пород в участках действующих гидротермальных систем. В условиях современного метасоматоза, без существенного привноса кремнезема, наиболее типично возникновение ассоциации морденита с монтмориллонитом и хлоритом. Эта ассоциация минералов развивается независимо от химического состава исходных пород; кремнезем для образования морденита заимствуется из поровых растворов, в которые он поступает при замещении монтмориллонита хлоритом. Морденит образуется при более низких температурах, чем ломонит. Последний наиболее часто ассоциируется с адуляром, кварцем и альбитом.

Для всех современных гидротермальных цеолитов в интервале глубин 0—1200 м характерны: а) повышенное содержание кальция; б) незначительное содержание натрия и почти полное отсутствие калия; в) отсутствие зависимости химических и физических (в том числе оптических) свойств цеолитов от глубины их образования.

Значения межплоскостных расстояний цеолитов несколько отличны от известных в литературе; они постоянны для цеолитов каждого участка проявления современной гидротермальной деятельности и не зависят от глубины образования. Содержание воды в цеолитах незаконно-

мерно изменяется, но термические кривые индивидуальны для каждого образца. Некоторая зависимость от глубины минералообразования отмечается только для адсорбционной воды цеолитов (Петров, 1970).

Слюдистые и глинистые (обычно зеленые) минералы являются наиболее характерными членами комплекса современных гидротермальных минералов. К сожалению, они наименее изучены. Среди них определены тонкочешуйчатые минералы из группы монтмориллонитов, сапонит, слюды, хлориты, селадонит и др. Состав и характер выделений глинистых минералов зависят от температуры растворов; влияние состава пород почти не сказывается. Например, на месторождении Горячий Пляж (о. Кунашир) вблизи поверхности (0—60 м) при температурах около 100°С, под воздействием натрово-хлоридных близких к нейтральным растворов монтмориллонит образуется как по туфам дацита, так и по туфам андезито-базальта. В толще андезито-базальтов ниже 60 м, там, где температура достигает 150°С, монтмориллонит сменяется хлоритом. Последний прослеживается до глубины 400 м как в толще туфов андезито-базальта, так и в туфах дацита (с глубины 200 м). Еще ниже, на интервале 400—600 м, вновь появляется зона монтмориллонита, по-видимому фиксирующая снижение температуры растворов. Монтмориллонит здесь образуется при изменении туфов дацита, а ниже — туфов андезита. На глубине 600—760 м (забой скважины) по туфам андезита вновь развивается хлорит, что может рассматриваться как признак нового повышения температуры растворов.

Структура и состав рассматриваемых минералов изучены нами по образцам с интервалов глубин 300—520 м. Породы на этой глубине представлены однообразными пеплово-пемзовыми туфами дацита. Отмечаются черты сходства и различия в составе агрегатов «зеленых минералов». По рентгеновским данным на интервале 365—390 м развит хлорит. В керне, поднятом с глубины 390 м, установлен смешанно-слоистый минерал хлорит-монтмориллонитового типа. На интервале глубин 441—513 м установлен монтмориллонит. Таким образом, в толще одних и тех же пеплово-пемзовых туфов дацита с глубиной хлорит (360—390 м) сменяется монтмориллонитом (400—513 м). На границе этих зон (глубина 390 м) появляется смешаннослойная фаза (хлорит-монтмориллонит). С глубиной уменьшается с 15 до 8% железистость ($Fe_2O_3 + FeO$), повышается содержание воды.

Вертикальная зональность, проявляющаяся в изменении характера «зеленых минералов» в 200-метровой туфовой толще, объясняется, вероятно, различной прогреваемостью пород и неодинаковым химизмом растворов на этом интервале. Температура растворов с глубиной падает с 160° (кровля) до 100°С (подошва). Пеплово-пемзовые туфы, участками сваренные (игнимбритоподобные) и слабо проницаемые для растворов, заключены между верхним водоносным горизонтом с нагретыми до 160°С натрово-хлоридными растворами и нижним водоносным горизонтом с более низкотемпературными (100°С) растворами, смешанными с реликтовыми морскими водами; минерализация растворов — до 25 г/л.

При изучении типоморфизма гидротермальных минералов, возникших в верхних частях земной коры, необходимо учитывать следующие данные.

1. Не всегда замещение одних минералов другими говорит о смене различных по составу растворов во времени или об эволюции гидротермальных систем в целом. Гидротермальные изменения могут приводить к уменьшению проницаемости пород, становящихся вследствие этого менее прогретыми; в этих случаях высокотемпературные минералы замещаются более низкотемпературными. Примером служит месторождение Паужетка, где фельдшпатизация сменяется аргиллизацией (адуляры и ломонтит замещаются монтмориллонитом); при новом рас-

крытии трещин и дроблении пород на аргиллизацию накладывается фельдшпатизация.

2. Различия парагенетических ассоциаций минералов, развивающихся на одном и том же уровне глубин, судя по наблюдениям в областях современного гидротермального минералообразования, могут быть следствием локальной неоднородности состава растворов, образующихся при смешении поровых и пластово-трещинных вод, которые различаются по составу, кислотности — щелочности и температуре. Поровые растворы, извлеченные из керна Паужетки, были в 3—10 раз более минерализованными, чем свободно изливающиеся термальные воды, и резко отличались от них по кислотности — щелочности (Набоко, 1968).

3. Современные гидротермы по характеру движения растворов разделяются на три типа: с циркуляцией растворов вдоль отдельных пластов пород, вдоль трещинных зон и по тем и другим. В случае пластовой циркуляции, как это имеет место на Паужетке (Камчатка), Горячем Пляже (Кунашир), Вайракее (Новая Зеландия), в породах проявляется вертикальная метасоматическая зональность. На месторождениях с трещинной циркуляцией растворов (Больше-Банное и Паратунка на Камчатке, Вайстапу в Новой Зеландии) развивается околотрещинная метасоматическая зональность, и в разрезах несколько раз чередуются зоны фельдшпатизации и аргиллизации; состав минеральных новообразований в породах при этом закономерно не изменяется с глубиной (например, железистость эпидота на Больше-Банном и Паратунском месторождениях).

4. По условиям разгрузки современных гидротерм выделены два типа месторождений. Для первого типа характерна разгрузка растворов над областью их формирования. В пространстве совмещаются разнообразные метасоматические фации: зоны глубинной пропилитизации совмещаются с зонами образования вторичных кварцитов и гидротермальных аргиллитовых пород. Отмечаются признаки сульфидной минерализации с железом, мышьяком и сурьмой; примером служит Узон на Камчатке (Набоко, Главатских, 1970).

Второй тип характеризуется разгрузкой гидротерм на некотором расстоянии от области их формирования (наведенное термальное поле). В этом случае происходит разобщение в приповерхностных условиях вторичных кварцитов и гидротермальных аргиллитов с рудной минерализацией от безрудных измененных пород. Примерами являются Паужетка (Камбальный хребет), Горячий Пляж (массив Менделеева).

5. Среднетемпературная пропилитизация в приповерхностных условиях может происходить в прогретых участках пород на глубинах первых десятков метров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение типоморфных особенностей позволяет расшифровывать условия образования минералов и во многих случаях оценивать физико-химические параметры процессов минералообразования. Однако далеко не всегда при этом получаются однозначные. В природе широко развиты явления конвергенции, минералы могут быть продуктами различных процессов или приобретать одни и те же типоморфные признаки при различных условиях их образования.

Проблема типоморфизма имеет первостепенное значение для понимания процессов, которые привели к возникновению минералов и их месторождений. Используя те или иные типоморфные особенности минералов, можно значительно повысить эффективность геолого-поисковых и разведочных работ. При поисковых работах обычно проводится шлиховая съемка с изучением минералов шлихов. Использование знаний о типоморфизме минералов позволит резко повысить эффективность поисков. Существует большая группа минералов-спутников — индикаторов оруденения, шлиховые ореолы которых распространены значительно шире ореолов собственно рудных минералов; кроме того, изучение типоморфных особенностей рудных минералов шлихов (например, касситерита) позволяет устанавливать генетический тип коренных месторождений и в зависимости от его перспективности решать вопрос о целесообразности постановки на участках шлиховых ореолов более детальных поисков.

При проведении ревизионных работ и оценки рудопроявлений также следует широко использовать минералы-индикаторы оруденения и типоморфные особенности отдельных минералов. Они помогут определить перспективность открываемых рудных тел, а также уровень их вскрытия эрозионным срезом. В ходе предварительной и детальной разведки (а в некоторых случаях и при эксплуатационных работах) типоморфные особенности минералов и типоморфные минералы помогают устанавливать перспективность глубоких горизонтов месторождений и возможность появления новых слепых рудных тел.

В настоящее время накоплен достаточно большой материал по типоморфизму, что наглядно было продемонстрировано на Первом совещании по типоморфизму минералов, материалы которого положены в основу данной монографии. Однако не все исследования по типоморфизму имеют необходимую практическую целеустремленность. Изучение типоморфизма трудоемко, часто требует сложной аппаратуры, проводится в камеральный сезон и растягивается на длительный период времени. Современные же задачи практики требуют умения быстро, оперативно и без значительных затрат выявлять типоморфные признаки минералов непосредственно в полевых условиях. Только тогда ис-

пользование типоморфизма при поисках и оценке месторождений может принести большую пользу. Этой цели будет служить решение следующих задач:

1) создание специального руководства по использованию типоморфизма минералов в поисково-оценочных целях;

2) разработка экспресс-методов определения типоморфных признаков минералов;

3) усовершенствование и быстреее внедрение в практику работ геологических управлений и экспедиций подвижных полевых минералогических лабораторий, оснащенных современным оборудованием;

4) повышение уровня работы минералогических лабораторий геологических управлений, экспедиций и горнообогатительных комбинатов, использование этими лабораториями данных о типоморфизме при минералогических анализах шлихов, руд и концентратов;

5) введение в курсы минералогии, читаемые в вузах и втузах, специального раздела по типоморфизму минералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Абуев Д. В., Радько В. И., Зубов В. И. Условия размещения ртутного оруденения на Северном Кавказе. Тр. по геол. и полезн. ископ. Сев. Кавказа, вып. 12. Ставропольск. кн. изд-во, 1967.

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

Альмухамедов А. И. Состав и условия кристаллизации железо-титановых окисных минералов из дифференцированных траппов Сибирской платформы. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1968, ч. 97, вып. 4.

Арнольд Р. Равновесные отношения между пирротином и пиритом при температурах от 325 до 743°С. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М., «Мир», 1966.

Архангельская В. В. О тантал-ниобиевом оруденении в древних метасоматических образованиях Восточной Сибири. — «Геология рудных месторождений», 1968, т. 10, № 5.

Архипчук Р. З., Локерман А. А. Новые данные о зависимости формы кристаллов флюорита от условий образования. Минер. сб. Львовск. ун-та, № 20, вып. 4, 1966.

Багдасаров Ю. А. О распределении редкометалльной минерализации в карбонатах. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1969, ч. 98, вып. 4.

Бадалова Р. П., Николаева Э. П., Толкачева Л. Ф. Изучение микротвердости минералов ряда золото — серебро из золоторудных месторождений Узбекистана. — В кн.: Физические свойства редкометалльных минералов и методы их исследования. М., «Наука», 1968.

Балицкий В. С., Самойлович Л. А., Белякова Ю. А. Влияние скоростей роста ромбоэдров на внешний облик вершин кристаллов кварца. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 181, № 1.

Барабанов В. Ф. Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Изд-во Ленингр. ун-та, 1961.

Барсанов Г. П., Яковлева М. Е. О турмалинах шерлового состава. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 16, 1965.

Барсуков В. Л., Дерюгина Н. Н. Некоторые экспериментальные данные по условиям образования данбурита и датолита. — «Геохимия», 1961, № 3.

Бартон П. Б., Тулмин П. Фазовые отношения сфалерита в системе Fe — Zn — S. — В кн.: Термодинамика постмагматических процессов. М., «Мир», 1968.

Бартошинский З. В., Гневушев М. А. Внешняя симметрия якутских алмазов и условия их кристаллизации. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1969, ч. 98, вып. 5.

Батырев В. А., Рыдник В. И. О количественном рентгеноспектральном микроанализе многокомпонентных систем. — «Заводская лаборатория», 1970, № 6.

Безруков Г. Н., Бутузов В. П., Горохов С. С. Некоторые аспекты природного алмазообразования в свете экспериментальных данных. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 193, № 3.

Бершов Л. В. Об изоморфизме Tb⁴⁺, Tu²⁺ и Y³⁺ в цирконах. — «Геохимия», 1971, № 1.

Богатиков О. А., Боярская Р. В., Карпова О. В. Неоднородность титаномагнетита. — В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М., «Наука», 1971.

Богатиков О. А., Лебедев А. П. Fe — Ti-окисные минералы Кизирского габбро-сиенитового плутона (Восточная Сибирь) и условия их образования. — В кн.: Особенности формирования базитов и связанной с ними минерализации. М., «Наука», 1965.

Богацкий В. В., Сугунов Б. И. Пространственно-статистический анализ сложности геологического строения и его применение в металлогенических целях. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 181, № 1.

Борисенко Л. Ф., Лебедева С. И., Сердобова Л. И. О титаномагнетите и магнетите из железорудных месторождений различного генезиса. — «Геология рудных месторождений», 1968, т. 10, № 8.

Боруцкий Б. Е. Химический состав и структурное состояние пертитовых полевых шпатов из нормальных нефелиновых сиенитов Хибинского массива. — В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М., «Наука», 1971.

- Бриллюэн Л.** Наука и теория информации. М., Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1960.
- Будько И. А.** Особенности дифракционных картин халькопиритов разных месторождений. — В кн.: Рентгенография минерального сырья, № 4, 1964.
- Буканов В. В., Маркова Г. А.** К вопросу о дымчатой и цитриновой окраске природного кварца. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 187, № 3.
- Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И., Туранская Н. В.** О закономерностях в распределении редких земель в некоторых минералах. — «Геохимия», 1956, № 2.
- Васильев В. И., Лаврентьев Ю. Г.** Новая ртутьсодержащая разновидность сфалерита. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 186, № 4.
- Василькова Н. И., Соломкина С. Г.** Типоморфные особенности флюорита и кварца. М., «Недра», 1965.
- Василькова Н. Н., Горобец Б. С.** Люминесценция и ее применение в минералогии. — В кн.: Современные методы минералогического исследования, ч. 1. М., «Недра», 1969.
- Велихова Н. А., Добровольская Н. В.** Магнитная восприимчивость кальцитов из различных месторождений. — В кн.: Краткие сообщения по минералогии и геохимии за 1968 г. Тр. ВИМС, вып. 1, М., 1970.
- Веселовская М. М.** Эпигенетические изменения в породах ютния, рифея и венда на Русской платформе. Тр. Всесоюз. науч.-исслед. геологоразв. нефт. ин-та, 1969, вып. 74.
- Виноградов В. И., Баталов С. Т., Туресебеков А. О.** О возможной роли осадочных сульфатов в эндогенном рудообразовании Карамазара. — «Геология рудных месторождений», 1969, т. 11, № 1.
- Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М.** Ловозерский щелочной массив. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Воробьева М. С., Синдеева Н. Д.** Редкие элементы в серно- и медноколчеданных месторождениях Среднего Урала. — В кн.: Формы нахождения и особенности распределения редких элементов в некоторых типах гидротермальных месторождений. М., «Наука», 1967.
- Воскресенская Н. Т., Тимофеева Н. В., Топхана М.** Таллий в некоторых минералах и рудах осадочного генезиса. — «Геохимия», 1962, № 8.
- Вяльцов Л. Н.** Определение ослости и оптического знака из измерений отражательной способности. — «Геология рудных месторождений», 1969, т. 11, № 1.
- Гамянин Г. Н.** Парагенезисы рудных минералов золоторудных месторождений Верхне-Индигирского района. — «Геология и геофизика», 1965, № 7.
- Герасимовский В. И., Кахана М. М., Несмеянов Л. И.** К геохимии стронция в нефелиновых сиенитах. — «Геохимия», 1969, № 7.
- Гинзбург А. И.** О минералах — геохимических индикаторах и их значении при поисках руд редких металлов в пегматитах. — «Докл. АН СССР», 1954, т. 98, № 2.
- Гинзбург А. И.** Об изоморфных замещениях в литиевых слюдах. Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 8, 1957.
- Гинзбург А. И., Родионов Г. Г.** О глубинах образования гранитных пегматитов. — «Геология рудных месторождений», 1960, т. 2, № 1.
- Гинзбург А. И., Заболотная Н. П.** Бериллиеносные формации и типы бертрандит-фенакитовых месторождений. — В кн.: Геология месторождений редких элементов, вып. 27. М., «Недра», 1965.
- Глики Н. В.** Определение величины взаимной разориентации блоков в кристаллах рубина оптическим методом. — В кн.: Методы и приборы для контроля качества кристаллов рубина. М., «Наука», 1968.
- Годлевский М. Н., Гриненко Л. Н.** Некоторые данные об изотопном составе серы сульфидов Норильского месторождения. — «Геохимия», 1963, № 1.
- Годовиков А. А.** Минералы ряда висмутинов — галенит. М., «Наука», 1965.
- Гордиенко В. В., Каменцев И. Е.** Влияние крупных катионов рудидия и цезия на процесс упорядочения структуры калиевых полевых шпатов. — В кн.: Минералогия и геохимия. Изд-во Ленингр. ун-та, вып. 2, 1967.
- Грабежев А. И., Юников Б. А.** Степень триклинности калиевого полевого шпата как один из критериев глубины формирования эндогенных рудных месторождений. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 88, № 1.
- Григорчук Г. Ю.** О характере растворов и температурных условиях формирования минералов в сульфидных рудах. Минер. сб. Львовск. ун-та, № 18, вып. 2, 1964.
- Григорьев Д. П.** Онтогения минералов. Изд-во Львовск. ун-та, 1961.
- Гуров Л. П.** Золотоносные минеральные ассоциации Кировского месторождения. — В кн.: Золоторудные формации Дальнего Востока. М., «Наука», 1969.
- Демидова Н. Г.** Геологические закономерности размещения ртутной минерализации на территории Большого Кавказа. — В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых, т. 7. М., «Наука», 1964.
- Добровольская М. Г.** Парагенетические минеральные ассоциации и стадийности минералообразования. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1969, № 8.
- Долгов Ю. А.** Включения сетчатых кварцев в пегматитах Волыни и данные термозвукового анализа. Тр. ВНИИП, т. 1, 1957.
- Доломанова Е. И.** О возможной роли ликвации силикатных расплавов в рудообразовании. — В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М., «Наука», 1966.

- Доломанова Е. И., Боярская Р. В., Ракчеев А. Д., Яковлевская Т. А. Касситерит и его типоморфные особенности. — В кн.: Типоморфизм минералов. М., «Наука», 1969.
- Доломанова Е. И., Королев Н. В., Рюхин В. В. Методика микроспектрального определения состава газовой-жидких включений в кварце. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1969, № 7.
- Доломанова Е. И., Успенская А. Б. Пьезоэлектрические свойства жильных кварцев оловяродных месторождений. — В кн.: Очерки геологии и геохимии рудных месторождений. М., «Наука», 1970.
- Доломанова Е. И., Королев Н. В., Элинсон М. М. Особенности образования Ушмунского оловянно-вольфрамового месторождения в Забайкалье по данным газовой-жидких включений в кварце. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1971, № 4.
- Дриц В. А., Шутов В. Д. Новая разновидность смешаннослойного минерала из группы судонита. — «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 4.
- Дуброва И. В., Филимонова А. А. О сульфоантимонитах свинца из месторождения Северный Кантау (Средняя Азия). — «Геология рудных месторождений», 1962, т. 4, № 3.
- Дудкин О. Б., Козырева Л. В., Померанцева Н. Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр. М. — Л., «Наука», 1964.
- Дэна Дж. Д. и др. Система минералогии. Т. 1, полутом 1. М., Изд-во иностр. лит., 1950.
- Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковск. ун-та, 1950.
- Жариков В. А. Соответствие составов сосуществующих пироксена и граната в известковых скарнах. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 170, № 2.
- Жариков В. А. Зависимость от глубинности сосуществующих составов плагиоклаза и скаполита. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 170, № 4.
- Жариков В. А. Кислотно-основные характеристики минералов. — «Геология рудных месторождений», 1967, т. 9, № 5.
- Жариков В. А., Шмулович К. И. Высокотемпературные минеральные равновесия системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ — «Геохимия», 1969, № 9.
- Зайдель А. Н. Элементарные оценки ошибок измерений. М., «Наука», 1968.
- Здорик Т. Б. Эволюция редкометалльной минерализации в карбонатитах на примере одного из массивов Восточной Сибири. — В кн.: Новые методы исследования минерального сырья. Тр. IV конф. молодых исследователей ВИМСа, М., ВИМС, 1968.
- Здорик Т. Б. О циркониевой минерализации в карбонатитах одного из массивов Восточной Сибири. (Новые данные о минералах СССР). Тр. Минер. музея АН СССР, вып. 19, 1970.
- Зембаатов С. С., Полквой П. А. О гидротермальном гидраргиллите из руд Левобережного полиметаллического месторождения. — В кн.: Геология и полезные ископаемые Сев. Осетии. Орджоникидзе, «Ир», 1969.
- Зенков Д. А. Рудничная геология на Дарасунском золото-мышьяковом месторождении (Забайкалье). — В кн.: Рудничная геология. М., Госгеолтехиздат, 1946.
- Зубов В. И. Морфология кристаллов киновари ртутного оруденения Северо-Западного Кавказа. Минер. сб. Львовск. ун-та, № 20, вып. 3, 1966.
- Иванов В. В. Редкие элементы в низкотемпературных свинцово-цинковых месторождениях. — В кн.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 3. М., «Наука», 1966.
- Иванов В. В., Тархов Ю. А., Максимюк И. Е. Редкие элементы в некоторых оловяродных месторождениях СССР. — В кн.: Формы нахождения и особенности распределения редких элементов в некоторых типах гидротермальных месторождений. М., «Наука», 1967.
- Изучение высокотемпературных боратов. М., «Наука», 1970. Авт.: И. Я. Некрасов, А. П. Григорьева, Т. А. Григорьева и др.
- Исследование системы $\text{Fe}-\text{Zn}-\text{S}$ в гидротермальных условиях. — «Геология рудных месторождений», 1968, т. 10, № 3. Авт.: Л. В. Чернышев, В. Н. Анфилов, Т. М. Пастушкова, Т. А. Сутурина.
- Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии (геология, петрология, минералогия и геохимия). М., «Недра», 1956. Авт.: А. А. Кухаренко, М. П. Орлова, А. Г. Булах и др.
- Карпов Г. А. Условия минералообразования в современных гидротермальных системах (по экспериментальным данным). Автореферат канд. диссерт., Новосибирск, 1970.
- Карпова О. В., Мартынова А. Ф. Некоторые особенности распределения элементов-примесей в титаномагнетитах Маткальского массива. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1970, № 1.
- Кац М. Я. Новые методы исследования минералов в гравитационном поле. Тр. ГИН АН СССР, вып. 158. «Наука», М., 1966.
- Клементьева Л. В. О находке бромеллита в СССР. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 188, № 5.
- Кизельштейн Л. Я. К вопросу о происхождении фрамбоидальных форм пирита. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1969, № 5.
- Кляхин В. А., Годовиков А. А., Ягофарова Е. Г. Гидротермальный синтез свинцово-сурьмяных сульфоселей. Экспериментальные исследования по минералогии (1968—1969 гг.). Ин-т геол. и геофиз. СО АН СССР, Новосибирск, 1969.

- Колонин Г. Р. Условия образования самородного висмута и некоторые вопросы физико-химии гидротермальных растворов. Автореф. канд. диссерт., Новосибирск, 1965.
- Кононова В. А., Таращан А. Н. О термолюминесценции карбонатов из карбонатов. — «Геология рудных месторождений», 1968, т. 10, № 3.
- Копелиович А. В. Эпигенез древних толщ Юго-Запада Русской платформы. М., «Наука», 1965.
- Кораго А. А. Использование кристалломорфологии кварца из развалов для определения залегания хрустальных гнезд. «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1968, ч. 97, № 5.
- Коржинский Д. С. Теория метасоматической зональности. М., «Наука», 1969.
- Коссовская А. Г. Типизация и генетическое значение смешаннослойных минералов глин. — В кн.: Физические методы исследования минералов осадочных пород. М., «Наука», 1966.
- Кратц К. О. О генезисе магматических титаномагнетитовых месторождений. Тр. Лабор. геол. докембрия, вып. 7, 1957.
- Крейскоп В. Н., Цинобер Л. И. Некоторые особенности ИКС пропускания кристаллов искусственного кварца в области 3 мк. Тр. ВНИИП, т. 6, № 1, 1962.
- Кудрин В. С., Кудрина М. А., Шурига Т. Н. Редкометалльные метасоматические образования, связанные с субэлочными гранитами. — В кн.: Геология месторождений редких элементов. М., «Недра», 1965.
- Куприянова И. И. Парагенетический анализ минеральных ассоциаций бериллиевых месторождений грейзеновой формации. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1970, ч. 99, вып. 3.
- Лебедев А. П. Расслоенные текстуры и титановая минерализация в Ангаханском габброидном массиве (Забайкалье). — В кн.: Особенности формирования базитов и связанной с ними минерализации. М., «Наука», 1965.
- Лебедева С. И. Применение метода микротвердости для количественной характеристики типоморфных особенностей рудных минералов. Тр. Минер. музея АН СССР. (Новые данные о минералах СССР). М., «Наука», 1969.
- Леммлейн Г. Г. Искажения облика кристаллов кварца, обусловленные их положением во время роста. — «Докл. АН СССР», 1941, т. 33, № 6.
- Леммлейн Г. Г., Цинобер Л. И. Некоторые особенности морфологии кристаллов искусственного кварца. Тр. ВНИИП, т. 4, 1962.
- Лисицын А. Е., Малинко С. В. К вопросу о физико-химических условиях формирования боросиликатов и боратов в формации известковых скарнов. — «Геология рудных месторождений», 1969, т. 11, № 4.
- Литвин Ю. А., Бугузюв В. П. О росте кристаллов искусственного алмаза. — «Докл. АН СССР», 1968, т. 181, № 5.
- Логвиненко Н. В., Осипова З. В. Цеолиты в осадочных породах. — «Литология и полезные ископаемые», 1969, № 3.
- Луговской Г. П., Руб А. К. О топазах одного из массивов метасоматически измененных оловоносных и редкометалльных гранитов. — В кн.: Новые данные по геологии рудных районов Востока СССР. М., «Наука», 1969.
- Ляхов Ю. В. К физико-химической характеристике процесса рудообразования Фатимовского месторождения (Восточное Забайкалье). — «Вестн. Львовск. ун-та. Сер. геол.», 1966, вып. 4.
- Ляхович В. В. Элементы редких земель в аксессуарных минералах гранитоидов. — «Геохимия», 1962, № 1.
- Малевский А. Ю. Об изоморфном вхождении таллия в галенит. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 169, № 6.
- Малевский А. Ю., Рихтер Т. Л., Верес Г. И. О свинцово-висмутовых сульфосолях и изоморфном замещении в них серы селеном. Тр. ИМГРЭ, вып. 18, 1963.
- Малевский А. Ю., Чжун Цзя-жун. Об изоморфном замещении серы селеном и теллуром в сульфидах ртути. — В кн.: Экспериментально-методические исследования рудных минералов. М., «Наука», 1965.
- Марфунин А. С., Мкртчян А. Р. Мессбауэровские спектры Fe⁵⁷ в сульфидных минералах. — «Геохимия», 1967, № 10.
- Марфунин А. С., Бершов Л. В. Реальная структура и электронно-дырочные центры в минералах. — В кн.: Иден Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Л., «Наука», 1971.
- Мейтув Г. М., Иванов В. В., Балицкая Л. В. О температурах минералообразования различных рудных месторождений Восточного Забайкалья. Тезисы докладов III Всесоюз. совещ. по минерал., термобарометрии и геохимии глубинных минералообразующих растворов. М., ВГФ, 1968.
- Минералы СССР. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1940.
- Минералы. Т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Сендерова В. М. О новой находке гетероморфита. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 173, № 6.
- Мясников В. С. Некоторые особенности месторождений титаномагнетитовых руд Южного Урала и проявления в них метаморфизма. — «Геология рудных месторождений», 1959, т. 1, № 2.

Мясников В. С., Боярская Р. В. Некоторые особенности титаномагнетитов и электронномикроскопическое их исследование — «Геология рудных месторождений», 1965, т. 7, № 5.

Набоко С. И. Роль вулканизма в формировании рудных месторождений. — «Геология и геофизика», 1970, № 1.

Набоко С. И. Роль поровых растворов в гидротермальном минералообразовании и метаморфизме пород. Минск, «Наука и техника», 1968.

Набоко С. И., Главатских С. Ф. Современная рудная минерализация в кальдере Узон на Камчатке. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 191, № 3.

Некоторые особенности изоморфизма германия в кристаллах кварца. — «Геохимия», 1969, № 4. Авт.: В. С. Балицкий, М. И. Самойлович, Л. И. Цинобер, Е. И. Зубкова.

Неоднородность сфалерита из оловорудных месторождений Забайкалья. — В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов. М., «Наука», 1972.

Нечаева Е. А., Сидоренко Г. А. Щелочные амфиболы Озерного массива ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов в Сетте-Дабане. — В кн.: Геология месторождений редких элементов, вып. 35. М., «Недра», 1972.

Никулин Н. Н. Распределение индия, ниобия и скандия в касситеритах Хинганского месторождения. — «Вестн. Ленингр. ун-та», 1967, № 6.

Новгородова М. И. К морфологии кристаллов халькопирита из месторождений различных генетических типов. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1968, ч. 97, вып. 5.

О влиянии температурных условий образования кварца на содержание структурной примеси алюминия. Минер. сб. Львовск. геол. об-ва, т. 20, № 3, 1966. Авт.: В. С. Балицкий, М. И. Самойлович, А. И. Новожилов, Г. Н. Ступаков.

Овчинников Л. И., Максенов В. Г. Термолюминесценция минералов и факторы, влияющие на ее интенсивность. — В кн.: Магматизм, метаморфизм и металлогения Урала, т. 3. Свердловск, 1963.

О диоктаэдрической Al-слоде 1M из Лево-Ингодинского месторождения в Забайкалье. — «Докл. АН СССР», 1965, т. 165, № 2.

О кубическом кубаните и кубическом халькопирите. — «Геология рудных месторождений», 1966, т. 8, № 1. Авт.: А. Д. Генкин, А. А. Филимонова, Т. Н. Шадлун и др.

О некоторых закономерностях развития и размещения редкометальной минерализации в одном из карбонатитовых массивов. — В кн.: Вопросы геохимии изверженных горных пород и рудных месторождений Восточной Сибири. М., «Наука», 1965. Авт.: Л. К. Пожарицкая, Ю. А. Багдасаров, Л. А. Березина, Э. А. Развозжаева.

Онтоев Д. О. О составе некоторых рудообразующих турмалинов. Тр. ИГЕМ АН СССР, вып. 3. М., Изд-во АН СССР, 1956.

О политипии природных сфалеритов и ее типоморфном значении. — «Геология рудных месторождений», 1969, т. 11, № 2. Авт.: А. Н. Платонов, Т. Н. Шадлун, О. П. Полякова, М. Г. Добровольская.

О природе и генезисе галлуазитов. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1966, № 5. Авт.: Ф. В. Чухров, Б. Б. Звягин, Е. С. Рудницкая, Л. П. Ермилова.

О природе пластинчатых образований в титаномагнетитах. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1965, № 2. Авт.: А. И. Цветков, В. С. Мясников, Н. И. Щепочкина, Н. А. Матвеева.

О природе розовой окраски кальцита. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1968, ч. 97. Авт.: Л. В. Бершов, М. И. Самойлович, В. Г. Лушников, Н. И. Андрусенко.

Особенности сфалеритов свинцово-цинковых месторождений в карбонатных породах (Восточное Забайкалье). — В кн.: Типоморфизм минералов. М., «Наука», 1969. Авт.: Т. Н. Шадлун, М. Г. Добровольская, Ю. С. Нестерова, Г. А. Арапова.

Павленко А. С., Коваленко В. И. Фациальная зональность щелочных метасоматитов и связанного с ними редкометального оруденения. — В кн.: Проблемы постмагматического рудообразования, т. 2. Прага, 1965.

Панина Л. И., Лысаков В. С. О генетической природе псевдолейцитоподобных пород Сынныра. — «Геология и геофизика», 1968, № 4.

Пеньков И. Н., Озерова Н. А., Айдиньян Н. Х. Природа малых содержаний ртути в антимонитах и реальгарах по данным ядерного квадрупольного резонанса. — «Докл. АН СССР», 1971, т. 196, № 1.

Перчук Л. Л. Возможности использования сверхструктур твердых растворов для создания эффективных минералогических термометров и барометров. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 174, № 4.

Перчук Л. Л. Принцип влияния температуры и давления на равновесия природных железо-магнезиальных минералов. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1968, № 12.

Перчук Л. Л. Равновесия породообразующих минералов. М., «Наука», 1970.

Перчук Л. Л. Фазовое соответствие в системе нефелин-щелочной полевошпат — водный раствор. — В кн.: Метасоматизм и другие вопросы физико-химической петрологии. М., «Наука», 1968.

Перчук Л. Л., Суриков В. В. Термодинамические проблемы распределения катионов в сверхструктурах минералов. — «Изв. АН СССР, Сер. геол.», 1970, № 10.

Петров В. В. Цеолиты Паратунского месторождения. — В кн.: Минералогия гидротермальных систем Камчатки и Курил. М., «Наука», 1970.

Петрова Е. А., Скоробогатова Н. В. О некоторых вопросах геохимии лития в пневматолиито-гидротермальных образованиях, связанных с щелочными гранитоидами и сиенитами. — В кн.: Геология месторождений редких элементов, вып. 9. М., «Недра», 1961.

Петровская Н. В. Пегматиты Мамско-Витимского района (прилож. к книге А. И. Ферсмана «Пегматиты», 2-е изд.) М., Изд-во АН СССР, 1940.

Петровская Н. В. О некоторых случаях пространственного совмещения разнотипных эндогенных минеральных образований. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1956, ч. 85, № 3.

Петровская Н. В. О систематике минеральных ассоциаций, возникающих при гидротермальном рудообразовании. — «Геология рудных месторождений», 1965, т. 7, № 1.

Петровская Н. В. Интраминерализационное развитие деформаций, перекристаллизация и переотложения минерального вещества при формировании золоторудных месторождений. — В кн.: Вопросы формирования и закономерности размещения месторождений золота, платины, алмазов. Тр. ЦНИГРИ, вып. 87, 1970.

Петровская Н. В., Андреева М. Г. Ключевское золоторудное месторождение как представитель золото-турмалинового оруденения (Восточное Забайкалье). — В кн.: Золоторудные формации Дальнего Востока. М., «Наука», 1969.

Политипы молибденита и их нахождение в рудах. — «Геология рудных месторождений», 1968, т. 10, № 2. Авт.: Ф. В. Чухров, Б. Б. Звягин, Л. П. Ермилова и др.

Полканов Ю. А. Об алмазах кубического габитуса из третичных россыпей Приднепровья. — «Докл. АН СССР», 1967, т. 173, № 4.

Портнов А. М., Горобец Б. С. Люминесценция апатита из различных типов горных пород. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 184, № 1.

Природа дефектов в α -кварце. — В кн.: Рост кристаллов, т. 6. М., «Наука», 1965. Авт.: Л. И. Цинобер, В. Е. Хаджи, Л. А. Гордиенко, М. И. Самойлович.

Птицин А. Б., Годовиков А. А. Гидротермальный синтез висмутовых сульфосолей меди в кислых растворах и в окислительной обстановке. — В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1971.

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

Радкевич Р. О., Волкова А. Я. Эффект увеличения параметра кристаллической решетки железосодержащих сфалеритов и его геохимическое значение. — «Геохимия», 1966, № 1.

Разумная Е. Г., Коц Г. А., Матиас В. В. Основные результаты и дальнейшее направление работ в области создания и внедрения аппаратуры для выделения мономинеральных фракций. Тезисы Всесоюз. науч.-техн. совещ. «Повышение эффективности научно-исследовательских и проектно-конструкторских работ по созданию новой геолого-разведочной техники». Л., 1969.

Ракчев А. Д. Особенности спектров поглощения пиритов и галенитов в зависимости от состава и условий образования. Третья научн. отчетн. конф. геол. фак-та Моск. ун-та, М., 1968.

Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., Изд-во иностр. лит., 1962.

Римская-Корсакова О. М., Соколова Е. П. О железисто-магнезиальных слюдах с обратной схемой абсорции. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1964, вып. 4.

Робинсон С. К. Синтез сульфогантимоидов свинца. — В кн.: Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии. М., Изд-во иностр. лит., 1950.

Розенцвит А. Л., Эпштейн Г. Ю. О некоторых особенностях минералов, развивающихся из гелей сложного состава. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1965, ч. 94, вып. 4.

Ртутьсодержащий пирит из Двухюрточных термальных источников на Камчатке. — «Геология рудных месторождений», 1970, т. 12, № 1. Авт.: Н. А. Озерова, Ю. С. Бородаев, Т. П. Кирсанова, М. Т. Дмитриева.

Русинов В. Л. О находке пренита и кластическом характере эпидота в породах некоторых областей современного гидротермального метаморфизма. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1965, № 2.

Рябчиков И. Д. Усовершенствование полевошпатового геологического термометра Барта. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М., Изд-во АН СССР, 1965.

Сагателян Э. А. Минералогия свинцово-сурьмяных руд Азатекского месторождения Армянской ССР. Ереван, 1961.

Самсонова Н. С. Порядок — беспорядок размещения атомов натрия и калия в структуре нефелина. — «Докл. АН СССР», 1969, т. 187, № 6.

Сауков А. А., Айдиньян Н. Х., Озерова Н. А. Очерки геохимии ртути. М., «Наука», 1972.

Сахарова М. С. Минералогия золота Дарасунского месторождения. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1968, № 11.

Сахарова М. С. Стадийность процесса минералообразования и вопросы зональности на Дарасунском золоторудном месторождении (Восточное Забайкалье). — В кн.: Рудообразование и его связь с магматизмом. Якутск, 1969.

Сахарова М. С., Кривицкая Н. Н. Минералого-геохимическая характеристика свинцово-сурьмяно-висмутовых сульфосолей из золоторудных месторождений Восточного Забайкалья. — «Геология рудных месторождений», 1970, т. 12, № 4.

Семенов Е. И. Минералогия редких земель. М., Изд-во АН СССР, 1963.

- Синтез окрашенного кварца.** — В кн.: Рост кристаллов, т. 7. М., «Наука», 1967. Авт.: Л. А. Гордиенко, В. Г. Лушников, М. И. Самойлович и др.
- Ситнин А. А., Разина И. С.** О химическом составе литиевых слюд из метасоматически измененных гранитов. — «Геохимия», 1963, № 7.
- Сливко М. М.** Редкие и рассеянные элементы в турмалинах. — В кн.: Проблемы геохимии. Изд-во Львовск. ун-та, вып. 1, 1959.
- Слюды метасоматически измененных гранитов кислого ряда.** — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1970, ч. 99, вып. 3. Авт.: Л. Ф. Сырицо, Н. Е. Залашкова, М. Л. Зорина, Е. П. Соколова.
- Соколов С. В., Эпштейн Е. М.** О результатах термометрического изучения минералов карбонатитов. — В кн.: Краткие совещания по минералогии и геохимии за 1968 г. Тр. ВИМС, вып. 1. М., 1970.
- Сурков Б. К., Фельдман Л. Г.** Вертикальная зональность распределения аксессуарных минералов в массивах метасоматически измененных гранитов Северного Тянь-Шаня. — В кн.: Краткие сообщения по минералогии и геохимии за 1968 г. Тр. ВИМС, вып. 1, М., 1970.
- Сыромятников Ф. В.** Материалы к изучению системы кальцит — вода. Тр. Пятого совещ. по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Танталоносность вольфрамитов и касситеритов — критерий поисков месторождений тантала.** — «Разведка и охрана недр», 1967, № 8. Авт.: И. И. Четырбоцкая, Л. Э. Быховский, И. И. Гетманский, Г. И. Шумов.
- Тупяков Е. В., Широкий О. И., Колдина В. Л.** Условия формирования сложных жил на золоторудном месторождении Средний Голготай. — В кн.: Вопросы региональной геологии и металлогении Забайкалья, вып. 4. Чита, 1968.
- Удодов Ю. Н.** Фазовая диаграмма системы Fe — S. Тезисы докл. на VIII Всесоюз. совещ. по экспериментальной минералогии и петрографии. Новосибирск, 1968.
- Файф У., Тернер Ф., Ферхуген Дж.** Метаморфические реакции и метаморфические фации. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
- Филимонова А. А.** Об ассоциациях сульфoантимонитов свинца в рудах Дарасунского месторождения. — «Геология рудных месторождений», 1967, т. 9, № 2.
- Фоминых В. Г.** Микротвердость магнетитов и титаномагнетитов Урала. — «Докл. АН СССР. Сер. геол.», 1969, т. 186, № 3.
- Фоминых В. Г., Глухих И. И.** Магнитные свойства титаномагнетитов титаномагнетитовых месторождений Урала. — «Докл. АН СССР. Сер. геол.», 1968, т. 180, № 3.
- Франк-Каменецкий В. А., Котов Н. В., Гойло Э. А.** Гидротермальный синтез в системах галлуазит и каолинит — хлориды K, Na, Ca, Mg под давлением. — В кн.: Проблемы петрологии и генетической минералогии. М., «Наука», 1969.
- Франк-Каменецкий, Котов Н. В., Ключкова Г. Н.** Фазовые превращения сепиолита и палыгорскита в гидротермальных условиях в присутствии хлоридов K, Na под давлением. — «Геохимия», 1970, № 1.
- Хелгесон Г. К.** Комплексообразование в гидротермальных растворах. М., «Мир», 1967.
- Хомяков А. П.** О роли химического и кристаллохимического факторов в распределении редких земель. — «Геохимия», 1967, № 2.
- Хомяков А. П.** Редкоземельные минералы как возможные геотермометры. — «Докл. АН СССР», 1970, т. 191, № 2.
- Хуршудян Э. Х., Арутюнян Л. А., Меликсетян Б. М.** О генезисе полилитов молибденита. — «Геохимия», 1969, № 10.
- Цинобер Л. И., Ченцова М. И.** Исследование искусственного кварца с аметистовой окраской. Тр. ВНИИП, т. 6, 1962.
- Чвилева Т. Н.** Сульфoантимониты свинца в процессе рудообразования. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1969, ч. 78, вып. 3.
- Черницын В. Б., Апостолов Д. А., Диваков К. С.** О новой датолит-киноварной минеральной ассоциации. — «Докл. АН СССР», 1966, т. 168, № 3.
- Чухров Ф. В.** Типоморфизм — важнейшая проблема современной минералогии. — В кн.: Типоморфизм минералов. М., «Наука», 1969.
- Чухров Ф. В.** К вопросу об изотопном фракционировании серы при литогенезе. — «Литология и полезные ископаемые», 1970, № 2.
- Шадлун Т. Н.** Особенности минералогического состава, структур и текстур руд некоторых колчеданных месторождений Урала. — В кн.: Колчеданные месторождения Урала. М., Изд-во АН СССР, 1950.
- Шадлун Т. Н.** Колчеданные руды. — В кн.: Структурно-текстурные особенности эндогенных руд. М., «Недра», 1964.
- Шадлун Т. Н., Турпетко С. А.** Зависимость содержания железа — микротвердость в синтетических сфалеритах. — «Докл. АН СССР. Сер. геол.», 1970, т. 194, № 6.
- Шарко Е. Д.** О природе и свойствах «варламовита» (продуктов окисления станицы). — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1970, ч. 99, вып. 2.
- Шафрановский И. И.** Ложные формы кристаллов и их минерагенетическое значение. — «Зап. Всесоюз. минер. об-ва», 1959, ч. 88, № 1.
- Шафрановский И. И.** Симметрия в природе. Л., «Недра», 1968.

- Шафрановский И. И., Корень Р. В.** Ложные (искаженные) формы реальных кристаллов. — В кн.: Иден Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Л., «Наука», 1970.
- Шейнманн Ю. М., Апельцин Ф. Р., Нечаева Е. А.** Щелочные интрузии, их размещение и связанная с ним минерализация. — В кн.: Геология месторождений редких элементов. Вып. 12—13. М., Госгеолтехиздат, 1961.
- Шеманина Е. И., Шеманин В. И.** Сравнительная характеристика алмазов из кимберлитовых трубок «Мир», «Айхал». — В кн.: Материалы по петрографии и геологии месторождений полезных ископаемых. М., «Недра», 1968.
- Шмакин Б. М.** Гетерогенность и конвергентность мусковитовых пегматитов. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1967, № 7.
- Шмакин Б. М., Кириллов А. И., Рыбакова М. М.** К геохимии щелочных металлов в слюдоносных пегматитах. Калий, натрий, литий и рубидий в микроклинах и мусковитах пегматитов Мамского района. — В кн.: Геохимия элементов в изверженных горных породах. М., «Наука», 1964.
- Шмакин Б. М., Костюкова Е. С.** Геохимия бария и стронция в мусковитовых пегматитах Восточной Сибири и Индии. — «Геохимия», 1969, № 10.
- Штейнберг Д. С., Фоминых В. Г.** Титаномагнетиты изверженных пород Урала и связанных с ними титаномагнетитовых месторождений. — В кн.: Магматизм, метаморфизм, металлогения Урала, т. 1. Свердловск, 1963.
- Шушканов А. Д.** О гидротермальном синтезе флюорита. Тезисы докл. на VII конфер. молодых исследователей ВИМСа, ч. 2. М., 1968.
- Щербаков Ю. Г.** Распределение и условия концентрации золота в рудных провинциях. М., «Наука», 1967.
- Щербина В. В.** Зависимость изоморфных замещений от давления. — «Геохимия», 1965, № 5.
- Щербина В. В., Зарьян Р. Н.** Парагенезис теллуридов серебра и золота как минералов системы Ag—Au—Te. — «Геохимия», 1964, № 7.
- Элементы-примеси** в минералах как индикаторы глубины эрозийного среза. — В кн.: Генетические типы, условия образования и закономерности размещения месторождений олова и вольфрама северо-западного сектора Тихоокеанского рудного пояса. Изд-во ДФ СО АН СССР, Владивосток, 1966. Авт.: А. М. Кокорин, Д. К. Кокорина, П. Г. Коростылев и др.
- Якжин А. А.** Последовательность выделения различных разновидностей флюорита во флюоритовых месторождениях Забайкалья. — «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1954, № 5.
- Bachinski D.** Bond strength and sulfur isotopic fractionation in coexisting sulfides. *Econ. Geol.*, vol. 64, No. 1, 1969.
- Barton P. B., Toulmin P.** Sphalerite phase equilibria in the system Fe—Zn—S between 580—850° C. *Geol. Soc. Amer.*, 1964.
- Becke F.** Altversuche am Fluorit. *Min. petr. Mitt.*, 1890, bd. 11.
- Beer K. E.** The petrography of some of the riebeckite granites of Nigeria. *Geol. Survey Dept. Nigeria, Atomic Energy Div.*, No. 116, 1952.
- Brett R.** Experimental data from the system Cu—Fe—S and their bearing on exsolution textures in ores. *Econ. Geol.*, vol. 59, No. 7, 1964.
- Bouska V.** Změna mřížkové konstanty Hg tetraedritů vlivem různého chemického složení. Výzkum nerostů tetraedritové skupiny. *Rozpravy. Československé Akademie věd.*, Ročník 66, sesit 13, 1956.
- Cambel B., Jarkovsky J.** Schlußfolgerungen aus der geochemischen Erforschung des Pyrrhotins. *Geol. Zbornik Geologica Carpathica, Bratislava*, 1969, vol. 20, No. 1.
- D'Albissin e. a.** Some effects of a non-hydrostatic triaxial pressure upon the thermoluminescence of calcareous rocks. «*Thermoluminescence Geol. Mater.*», Acad. Press, 1968.
- Dash C. J.** Strontium isotope disequilibrium in a porphyritic alkali basalt and its bearing on magmatic processes. *J. Geophys. Res.* 1969, vol. 74, No. 2.
- Dzotsenidze G. S., Skhirtladze N. I.** Paragenesis of the analcime and halloysite in the bathonian sediments of Georgia. *Proc. Intern. Clay Conf. at Stockholm*. 1965, vol. 2.
- Frank-Kamenetzkiy V. A.** Strukturtypomorphismus und moderne Mineralogie. *Ber. deutsch. Ges. geol. Wiss., B. Miner. Lagerst.*, 1968, Bd. 13, Nr. 3.
- Frank-Kamenetzkiy V. A. e. a.** Strukturveränderungen von Tonmineralen bei verschiedenen thermodynamischen Bedingungen, 3. *Kristall und Technik*, Bd. 5, H. 1, 1970.
- Franzini M., Schiaffino L.** Polimorfismo e leggi di geminazione della biotiti. *Atti Soc. Toscana Sci. Nat., Mem. Ser. A*, t. 70, 1963.
- Frueh A. J.** The use of zone theory in problems of sulfide mineralogy, part II; the resistivity of chalcopyrite. *Amer. Miner.*, vol. 44, No 9—10, 1959.
- Ganguli D., Saha P.** A reconnaissance of the system BeO—Al₂O₃—SiO₂—H₂O. *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, vol. 26, No. 4, 1967.
- Gittings J., Hayatsu A., York D.** A strontium isotope study of metamorphosed limestones. *Lithos*, 1970, vol. 3, No. 1.
- Gray J. M.** Reflection Characteristics of ore minerals. *Econ. Geol.*, vol. 57, No. 3, 1962.
- Grafenauer S. a. o.** Physical properties and the Chemical Composition of sphalerites from Yugoslavia. *Miner. Depos.*, vol. 4, No. 3, 1969.

- Green T. H.** The diopside-kyanite join at high pressures and temperatures. *Lithos.* Vol. 2, No. 4, 1969.
- Greenwood H. G.** Metamorphism reactions involving two volatile components. *Carn. Inst. Washington, Year Book* 61, 1962.
- Grootenboer I., Schwartz H. P.** Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sulfide minerals. *Earth a. Planet Sci. Letters*, vol. 7, No. 2, 1969.
- Güven N., Burnham Ch.** The crystal structure of 3T muscovite. *Zs. Krist., Bd.* 125, 1967.
- Häkli T. A., Wright Th. L.** The fractionation of nickel between olivine and augite as a geothermometer. *Geoch. Cosmoch. acta*, vol. 31, No 5, 1967.
- Hayes W., Twidell J. W.** The self-trapped hole in CaF_2 . *Proc. Physical Soc.*, vol. 79, No. 1296, 1962.
- Hamilton D. L.** Nephelines as crystallization temperature indicators. *J. Geol.*, vol. 69, No. 3, 1961.
- Jacobson R. R. E., Macleod W. N., Black R.** Ring-complexes in the Jonger granite Province of Northern Nigeria. *Mem. Geol. Soc.*, 1958, No. 1, London.
- Jambor J. L.** New lead sulfantimonides from Madoc, Ontario. Pt. 1. *Canad. Miner.*, vol. 9, No. 1—2, 1967.
- Jund R. A., Kullerud G.** Thermal stability of assemblages in the Cu—Fe—S system. *Journ. Petr.*, vol. 7, No. 3, 1966.
- Kalb G.** Kristalltracht, Vorkommen und Bildungstemperatur der Mineralien. *Cbl. Min., Geol., Paläont.*, 1923.
- Kalliokoski J., Cathles L.** Morphology, mode of formation, and diagenetic changes in framboids. *Bull. Soc. Geol. Finland*, 1969, No. 41.
- Kastner M., Waldbaum D. R.** Authigenic albite from Rodes. *Am. Min.*, 1968, vol. 53, No. 9—10.
- Kats A.** Hydrogen in alpha-quartz. *Phillips Research Report*, vol. 17, 1962.
- Kingston G. A.** The occurrence of platinoid bismuthotellurides in the Merensky Reef at Rustenburg platinum mine in the western Bushveld. *Miner. Mag.*, vol. 35, No. 274, 1966.
- Kirov G. K., Filizova L., Vesselinov I.** Some specific features of crystallization of CaCO_3 from water solution. *Acta Cryst.*, 1969, vol. A-25, pt. 3.
- Koch S.** Data on some rare sulphosalts. *Acta Min., Petr.*, Szeged, vol. 10, No. 51, 1957.
- Kostov I.** Notation and genetic significance of crystal habits. *Intern. Mineral. Assoc.*, 5th sess. meeting, 1966, Cambridge, Papers and Proceedings, 1968, London.
- Kremheller A., Levine A. K., Gashurov G.** Hydrothermal preparation of two-component solid solution from II—VI compounds. *J. Electroch. Soc.*, vol. 107, No. 1, 1960.
- Levinson A. A.** Studies in the mica group; relationship between polymorphism and composition in the muscovite—lepidolite series. *Amer. Min.*, 1953, vol. 38, No. 1—2.
- Mc Manus G. M., Hopkins K. H., Takei W. J.** Dislocation arrangements in fluorapatite. *J. Appl. Phys.*, vol. 40, No. 1, 1969.
- Medlin W. L.** Thermoluminescent properties of calcite. *J. Chem. Phys.*, vol. 30, No. 2, 1959.
- Munoz J. L.** Physical properties of synthetic lepidolites. *Amer. Miner.*, vol. 53, No. 9—10, 1968.
- O'Brien M. C. M.** The structure of the color centres in smoky quartz. *Proc. Royal Soc.*, vol. A 231, No. 1186, 1955.
- Piekoszewski J., Suwalski J., Ligenza S.** Mössbauer effect study in chalkopyrite. *Physica Status solidi*, vol. 32, 1967.
- Ramdohr P.** *Durchbewegte Erze von Routivare, Nordschweden.* Geol. Fören Förh., Stockholm, vol. 67, 1945.
- Richardson S. W., Gilbert M. C., Bell P. M.** Experimental determination of kyanite—andalusite and andalusite—sillimanite equilibria; the aluminum silicate triple point. *Amer. J. Sci.*, vol. 267, No. 3, 1969.
- Rodder E., Weiblen P. W.** Silicate—liquid immiscibility in lunar magmas, evidenced by melt inclusions in lunar rocks. *Science*, vol. 167, No. 3918, 1970.
- Saksena B. D.** Interpretation of the infrared spectrum of α -quartz in the 3μ -region on the basis of localised modes due to substitutional impurities. *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 26, 1965.
- Scoth S. D., Barnes H. L.** Sphalerite—wurtzite stability reaction. *Trans. Amer. Geophys. Union*, vol. 47, No. 1, 1966.
- Schneer C. I.** Polymorphism in one dimension. *Acta Cryst.*, vol. 8, No. 2, 1955.
- Sharp W. E., Kennedy G. C.** The system $\text{CaO—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ in the twophase region calcite + aqueous solution. *J. Geol.*, vol. 73, No. 2, 1965.
- Shibata Z.** The equilibrium of iron sulfide—manganese sulfide system. *Tech. Rept. Tohoku Imp. Univ.*, 1928.
- Spenser L. Z.** Plagionite, heteromorphite and semseyite as members of a natural group of minerals. *Min. Mag.*, vol. 12, No. 55, 1899.
- Sudo T.** Mineralogical study on clays of Japan. Tokyo. 1959.
- Taylor H. P.** The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1968, vol. 19, No. 1.

- Taylor H. P., Co'eman R. G.** O^{18}/O^{16} ratios of coexisting minerals in glaucophane-bearing metamorphic rocks. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, vol. 79, No. 12, 1968.
- Van Hook H. J.** The ternary system $Ag_2S-Bi_2S_3-PbS$. *Econ. Geol.*, vol. 55, No. 4, 1960.
- Vartek C., Haber M.** Vstahy medři chemismom, termalnostom a fysikalnymi vlastnostami sfaleritov. *Acta geol. et geogr. Geologica*, No. 3, 1968.
- Veide B.** Experimental determination of muscovite polymorphism. *Amer. Miner.*, vol. 50, No. 5-6, 1965.
- Viswanathiah M. N., Sindhia M.** Ocurence of authigenic feldspars in arkosic sandstones of Kaladgi formations, Badami, Mysore state, India. *J. Sedim. Petrol.*, 1968, vol. 38, No. 4.
- Wagner G. A.** Spuren der spontanen Kernspaltung des 238 Urans als Mittel zur Datierung von Apatiten und ein Beitrag zur Geochronologie des Odenwaldes. *N. Jb. Min., Abh.*, 1969, Bd. 110, H. 3.
- Walter L. S.** Experimental studies on Bowen's decarbonation series. Pt. II. *Amer. J. Sci.*, vol. 281, No. 8, 1963.
- Warren H. V.** A gold-bismut occurrence in British Columbia. *Econ. Geol.*, vol. 31, No. 2, 1936.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ НАЗВАНИЙ МИНЕРАЛОВ

Ан — андрадит	Ок — окерманит
Амф — амфибол	Ол — оливин
Вол — волластонит	Пер — периклаз
Гип — гиперстен	Пи — пироксен
Гр — гранат	Пл — плагиоклаз
Грос — гроссуляр	Плт — полилитионит
Ди — диоксид	Ра — ранкинит
Дол — доломит	Спр — спуррит
Дс — диаспор	Ст — суанит
Ка — кальцит	Тил — тиллеит
Кв — кварц	Тл — трилитионит
Кор — корунд	Топ — топаз
Кт — котоит	Фен — фенакит
Ла — ларнит	Фл — флогопит
Лд — людвигит	Фо — форстерит
Ме — мейонит	Хрб — хризоберилл
Мер — мервинит	Шп — шпинель
Монт — монтмориллонит	Эв — эвклаз
Мт — магнетит	Эп — эпидот
Му — мусковит	Эф — эфесит

	Стр		Pp
Предисловие	5	Introduction	5
Некоторые вопросы типоморфизма минералов. <i>Ф. В. Чухров</i>	6	Certain problems of mineral typomorphism. <i>F. V. Chukhrov</i>	6
Часть I. Общие вопросы типоморфизма минералов	16	Section I. General problems of mineral typomorphism	16
Конвергенция в минералообразовании. <i>Ф. В. Чухров</i>	16	Convergence in mineralogenetic processes. <i>F. V. Chukhrov</i>	16
Использование типоморфизма минералов в поисковых целях. <i>А. И. Гинзбург, В. В. Матиас</i>	26	Use of mineral typomorphism for the purpose of prospecting. <i>A. I. Ginsburg, V. V. Mathias</i>	26
Геологические факторы изоморфизма. <i>В. В. Щербина</i>	30	Geological factors of isomorphism. <i>V. V. Schcherbina</i>	30
Включения минералообразующих растворов и расплавов в минералах и их типоморфное значение. <i>Н. П. Ермаков</i>	33	Inclusions of mineral forming solutions and melts in minerals, and their typomorphic significance. <i>N. P. Yermakov</i>	33
Типоморфные особенности сосуществующих минералов. <i>Л. Л. Перчук</i>	39	Typomorphic characteristics of coexistent minerals. <i>L. L. Perchuk</i>	39
Типоморфизм состава лантаноидов в сосуществующих минералах. <i>А. П. Хомяков</i>	50	On the problem of typomorphic lanthanides composition in coexistent minerals. <i>A. P. Khomyakov</i>	50
Зависимость состава сульфидов от температуры минералообразования (по экспериментальным данным). <i>А. Ю. Малевский</i>	51	Determining the temperature of mineral formation from the sulphide-composition. <i>A. Yu. Malevskiy</i>	51
Примесь ртути как типоморфный признак некоторых минералов. <i>Н. А. Озерова, Н. Х. Айдиньян, Л. Н. Вьяльсов, И. П. Лапутина</i>	57	Mercury admixture as a typomorphic feature for some minerals. <i>N. A. Ozerova, N. Kh. Aidinian, L. N. Vyatsov, I. P. Laputina</i>	57
Кристаллические формы как индикаторы особенностей минералообразующей среды. <i>И. И. Шафрановский</i>	64	Shapes of crystals as indices of the mineral forming medium. <i>I. I. Shafranovskiy</i>	64
Политипия минералов и определяющие ее факторы. <i>Б. Б. Звягин, С. В. Соболева, Ф. В. Чухров</i>	67	Mineral polytypism and factors in control of its capacity. <i>B. B. Zvyagin, S. V. Soboleva, F. V. Chukhrov</i>	67
Типоморфизм структурного состояния глинистых минералов. <i>В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов, Э. А. Гойло, Г. Н. Клочкова</i>	72	Typomorphic significance of structural state for clay minerals. <i>V. A. Frank-Kamenetskiy, N. V. Kotov, E. A. Goylo, G. N. Klochkova</i>	72
Физическая природа некоторых типоморфных особенностей минералов. <i>Л. В. Бершов, А. С. Марфунин</i>	76	Physical nature of some typomorphic features of minerals. <i>L. V. Bershov, A. S. Marfunin</i>	76
Типоморфное значение твердости минералов. <i>С. И. Лебедева</i>	80	On the typomorphic significance of mineral hardness. <i>S. I. Lebedeva</i>	80
Часть II. Типоморфные особенности отдельных минералов	83	Section II. Typomorphic features peculiar to individual minerals	83
Алмазы, сульфиды, галогениды	83	Diamonds, sulphides, halides	83
Генетическое значение морфологических особенностей синтетических и природных алмазов. <i>Г. Н. Безруков, В. П. Бутузов, С. С. Горохов</i>	83	Genetic significance of morphological features in synthetic and naturally occurring diamonds. <i>G. H. Bezrukov, V. P. Butusov, S. S. Gorokhov</i>	88
Типоморфные особенности сфалеритов из месторождений различных рудных формаций. <i>Т. Н. Шадлун, М. Г. Добровольская, С. И. Лебедева, Е. Г. Рябева</i>	86	Typomorphic features of sphalerites from deposits of various ore formations. <i>T. N. Shadlun, M. G. Dobrovolskaya, S. I. Lebedeva, E. G. Ryabova</i>	86
Типоморфные особенности халькопирита из медноколчеданных месторождений Южного Урала и Северных Мугоджар. <i>М. И. Новгородова</i>	92	Typomorphic features of chalcopyrite from copper-pyritic ore deposits in South Urals and North Mugodjars. <i>M. I. Novgorodova</i>	92
Типоморфизм сложных сульфидов свинца и сурьмы (сульфоантимонитов свинца). <i>Н. Н. Мозгова, Ю. С. Бородаев</i>	101	Typomorphism of complex lead-antimony sulphides (sulphoantimonites of lead). <i>N. N. Mosgova, Yu. S. Borodayev</i>	101
		Peculiarity of cinnabar crystals from	

Особенности форм кристаллов кино- вари в ртутных проявлениях Северо- Западного Кавказа. <i>В. И. Zubov</i>	111	mercury deposits in the North-West Caucasus. <i>V. I. Zubov</i>	111
Экспериментальное исследование типоморфных особенностей флюорита. <i>Н. Н. Василькова, О. А. Кукушкина, Г. А. Сидоренко, А. Д. Шушканов</i>	121	Experimental investigation of the fluo- rite typomorphic features. <i>N. N. Va- sil'kova, O. A. Kukushkina, G. A. Si- dorenko, A. D. Shushkanov</i>	121
Форма и окраска кристаллов флюорита из флюоритовых месторождений Забайкалья. <i>Ф. Я. Корытов</i>	129	Shape and colour of fluorite crystals from the fluorite deposits in Transbaikalia. <i>F. Ya. Korytov</i>	129
Оксиды, вольфраматы, карбонаты	131	Oxides, tungstates carbonates	131
Структурно-морфологические особенности кристаллов кварца как индикаторы физико-химических условий минералообразования. <i>В. С. Балицкий</i>	131	Structural-morphological features distinctive of quartz crystals as indicators of physico-chemical conditions for mineral deposition. <i>V. S. Balitskiy</i>	131
Типоморфные особенности гидротермального жильного кварца. <i>Е. И. Долманова, М. С. Гасоян, Н. В. Королев, Е. С. Рудницкая, Г. К. Тютнева, А. Б. Успенская, М. М. Элинсон</i>	138	Typomorphic features of hydrothermal vein quartz. <i>E. I. Dolomanova, M. S. Gasoyan, N. V. Korolev, E. S. Rudnitskaya, G. K. Tyutneva, M. M. Elinson</i>	138
Типоморфизм титаномагнетита. <i>О. В. Карпова</i>	148	To the problem of typomorphism in titanomagnetite. <i>O. V. Karpova</i>	148
Типоморфные особенности касситерита из месторождений касситерит-силкатной и касситерит-сульфидной формаций. <i>А. С. Назарова, Е. И. Долманова, Т. Н. Сирина, В. П. Быков, К. В. Юркина</i>	156	Some data bearing on the typomorphic features of cassiterite from the deposits of cassiterite-silicate and cassiterite-sulphide formations. <i>A. S. Nazarova, E. I. Dolomanova, T. N. Sirina, V. P. Bykov, K. V. Yurkina</i>	156
Типоморфные особенности касситеритов и вольфрамитов и их значение при поисках и оценке рудных месторождений. <i>Л. З. Быховский, В. П. Новиков, В. И. Свешникова</i>	162	On some typomorphic features of cassiterites and wolframites. <i>L. Z. Bykhovskiy, V. P. Novikov, V. I. Sveshnikova</i>	162
Типоморфное значение некоторых физических свойств кальцита. <i>Н. А. Велхова</i>	168	Typomorphic significance of physical properties for calcite. <i>N. A. Velikhova</i>	168
Силикаты	170	Silicates	170
Типоморфное значение состава слюд редкометальных месторождений. <i>Т. И. Гетманская, И. И. Куприянова, Т. Н. Шурига</i>	170	The typomorphic significance of micas composition in rare metal deposits. <i>T. I. Getmanskaya, I. I. Kupriyanova, T. N. Shuriga</i>	170
Типоморфизм нефелина. <i>Н. С. Самсонова</i>	174	To the typomorphism of nepheline. <i>N. S. Samsonova</i>	174
Типоморфные особенности топаза и турмалина — характерных минералов-спутников танталового и оловянного оруденения (на примере одного из районов Востока СССР). <i>А. К. Руб</i>	178	Typomorphic features of topaz and tourmaline — typical auxiliary minerals of the tantalum and tin deposits. <i>A. K. Rub</i>	178
Часть III. Типоморфные минералы и минеральные ассоциации пород и руд различного генезиса	186	Section III. Typomorphic minerals and mineral assemblages of variously originated rocks and mineral deposits	186
Пегматиты	186	Pegmatites	186
Типоморфизм минералов пегматитов. <i>Г. Г. Родионов, А. И. Гинзбург</i>	186	Typomorphism of minerals from pegmatites. <i>G. G. Rodionov, A. I. Ginsbourg</i>	186
Типоморфные особенности генераций минералов в мусковитовых пегматитах. <i>Б. М. Шамакин</i>	189	Typomorphic features of mineral generations in muscovite pegmatites. <i>B. M. Shmakin</i>	189
Скарны	194	Skarns	194
Типоморфные минералы и минеральные ассоциации скарнов. <i>В. А. Жариков, Д. К. Власова, Н. Н. Перцев</i>	194	Typomorphic minerals and mineral assemblages in skarns. <i>V. A. Zharikov, D. K. Vlassova, N. I. Petrov</i>	194
Типоморфные ассоциации минералов бора, связанные с известковыми скарнами. <i>С. В. Малинко</i>	202	Typomorphic assemblages of boron minerals associated with Ca — skarns. <i>S. V. Malinko</i>	202
Карбонатиты и щелочные интрузивные породы	205	Carbonatites and alkaline intrusive rocks	205
Типоморфизм минеральных ассоциаций в карбонатитах. <i>Ю. А. Багдасаров, Т. Б. Здорик</i>	205	Typomorphism of mineral parageneses in carbonatites. <i>Yu. A. Bagdassarov, T. B. Zdorik</i>	205
		Carbonates as indicators of the processes of metasomatic carbonatites formation. <i>S. V. Sokolov, E. M. Epshstein</i>	210

Карбонаты как индикаторы процесса формирования карбонатитовых метасоматитов. <i>С. В. Соколов, Е. М. Эпштейн</i>	210	Typomorphic mineral assemblages in beryllium deposits. <i>N. P. Zabolotnaya, I. I. Kupriyanova, M. I. Novikova, V. T. Shatskaya, E. P. Shpanov</i>	215
Типоморфные минеральные ассоциации бериллиевых месторождений. <i>Н. П. Зabolотная, И. И. Куприянова, М. И. Новикова, В. Т. Шацкая, Е. П. Шпанов</i>	215	Aluminium-sodic and rare-earth fluorides, as typomorphic minerals of some metasomatites. <i>V. V. Arkhangelskaya, V. S. Kudrin, M. A. Kudrina</i>	220
Алюмо-натриевые и редкоземельные фториды — типоморфные минералы некоторых метасоматитов. <i>В. В. Архангельская, В. С. Кудрин, М. А. Кудрина</i>	220	On the typomorphism of apatite, titanite and titanomagnetite from alkaline intrusions in Kola peninsula. <i>O. B. Dudkyn</i>	223
Типоморфные особенности апатита, сфена и титаномагнетита щелочных интрузий Кольского полуострова. <i>О. Б. Дудкин</i>	223	Hydrothermal deposits	227
Гидротермальные месторождения	227	On the typomorphism of paragenetic mineral assemblages in some ore formations. <i>N. V. Petrovskaya, T. N. Shadlun</i>	227
Типоморфизм парагенетических минеральных ассоциаций некоторых рудных формаций. <i>Н. В. Петровская, Т. Н. Шадлун</i>	227	To the typomorphism of associations of tellurium and bismuth minerals from the gold ore-deposits in East Transbaikalia. <i>M. S. Sakharova</i>	233
Типоморфизм ассоциаций минералов висмута и теллура в золоторудных месторождениях Восточного Забайкалья. <i>М. С. Сахарова</i>	233	Typomorphic minerals of recent hydrothermal system. <i>S. I. Naboko</i>	240
Типоморфные минералы современных гидротермальных систем. <i>С. И. Набоко</i>	240	Conclusions	245
Заключение	245	References	247
Список литературы	247		

Институт геол. рудных м-ний, петрограф., минер. и геохимии АН СССР
 Всесоюз. ин-т минер. сырья Министерства геологии СССР

Институт минер., геохимии и кристаллохимии
 редких элементов Министерства геологии СССР

ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ И ЕГО ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Редактор издательства *Т. В. Колошина*

Техн. редактор *А. Г. Иванова*

Корректор *Л. А. Голованова*

Сдано в набор 7/VI 1972 г. Подписано в печать 29/XI 1972 г. Т-19149
 Формат 70×108¹/₁₆ Бумага № 1 Печ. л. 16,25 Усл. п. л. 22,75 Уч.-изд. л. 22,84
 Тираж 1500 экз. Заказ 623/11371—4 Цена 2 р. 58 к.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19.
 Ленинградская картфабрика ВАГТ

572

20.55m

10/10/10

HE 171-1972