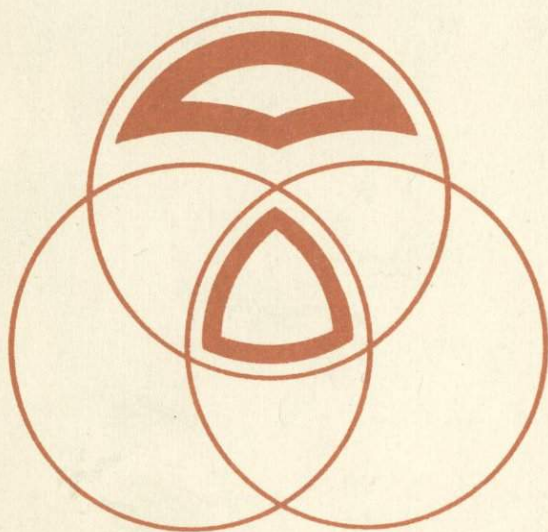


НОВЫЕ ДАННЫЕ О ТИПОМОРФИЗМЕ МИНЕРАЛОВ



Издательство • Наука •

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

НОВЫЕ ДАННЫЕ
О ТИПОМОРФИЗМЕ
МИНЕРАЛОВ

18575



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

Москва 1980



В сборнике излагаются новые данные, характеризующие типоморфизм самородных металлов, сульфидов и сульфосолей, флюорита и главных минералов рудоносных пород. При изучении использован широкий комплекс современных методов минералогических исследований, включающий электронную микроскопию, микродифракцию электронов, рентгеноспектральный анализ и др. Большое внимание уделено индикаторному значению примесей в минералах. Рассматриваются минеральные ассоциации изверженных пород и пегматитов. Определены пути использования данных о типоморфизме минералов при поисках и разведке месторождений, а также при совершенствовании технологии минерального сырья.

Ответственный редактор
канд. геол.-минер. наук
А.Д. Генкин

УДК 549

А.И. Гинзбург

ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УЧЕНИЯ О ТИПОМОРФИЗМЕ МИНЕРАЛОВ

В решении поставленных перед геологической службой страны задач — повышении эффективности и качества геологоразведочных работ — большую роль могут сыграть правильно поставленные при поисках и оценке месторождений минералогические исследования, базирующиеся на учении о типоморфизме минералов.

Большим достижением минералогии за последние несколько десятилетий следует считать установление возможности получения при детальном изучении минерала большой и весьма разнообразной информации, которая может быть использована как для расшифровки физико-химических условий минералообразования, так и в практических целях. Эту информацию можно получать при изучении химического состава минералов и определении в них содержания различных элементов-примесей, изотопного состава элементов, входящих в состав минералов, из кристалломорфологии и онтогении, тончайших особенностей структур реальных минералов (в частности степени и характера дефектности и упорядоченности кристаллических структур, появлении полиморфных и политипных модификаций), а также разнообразных физических свойств минералов, которые весьма чутко реагируют на малейшие изменения состава и структуры. Особенно важное значение приобретают сведения, получаемые при изучении микронеоднородности минералов и наблюдаемых в них микровключений, находящихся в различном фазовом состоянии. Если учесть, что минералы всегда встречаются в виде закономерных ассоциаций, то, детально изучая особенности минералов одной ассоциации, можно во много раз увеличить и количество получаемой информации, и степень ее достоверности.

Успехи кристаллохимии, физики твердого тела, физической химии, ядерной физики, в частности развитие и совершенствование рентгеноструктурных методов, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии, электронного микрозондирования, лазерной спектроскопии, радиочастотных методов (ЭПР, ЯМР, ЯКР), мессбауэровской и люминесцентной спектроскопии, а также многих других новейших методов исследования

делают реальными получение таких сведений о минералах, о которых мы могли только мечтать еще 10 лет назад. Анализ развития минералогии и возможностей, открывающихся при применении современных методов, заставляет нас считать, что в ближайшие годы наибольший "научный взрыв" следует ожидать именно в минералогии — сегодня она находится на "переднем крае" науки. Развивая все новое, что появляется в минералогии, можно поднять на новый уровень и многие другие науки геолого-минералогического направления, сделать их более точными, объективными, построенными на количественных данных.

Вся информация, полученная с помощью разных методов при изучении минералов и их ассоциаций, фокусируется в учении о типоморфизме и типоморфных особенностях минералов, так удачно созданном трудами А.Е. Ферсмана. Получаемые из минералов сведения могут быть использованы в трех различных целях.

1. Для решения общегеологических вопросов: корреляции немых стратиграфических горизонтов или различных интрузивных комплексов и интрузивных фаз, более дробное и достоверное расчленение разных фаций метаморфизма, выделение фаций осадочных пород, участков проявления пневматолитового и гидротермального метаморфизма, а также дислокационных и импактных явлений, установления глубинности образования пород и месторождений, источников вещества и т.п.

2. Для получения объективных данных об условиях образования минералов, в частности температур и давлений, при которых они возникли и в дальнейшем изменялись, основности—кислотности и состава минералообразующей среды, ее газонасыщенности, окислительно-восстановительной обстановки минералообразования, активности отдельных компонентов. Изучение ряда типоморфных черт, связанных с кристалломорфологией, топографией граней и онтогенезом минералов, позволяет выявить сам способ их возникновения — образовались ли они вследствие явлений кристаллизации, перекристаллизации или метасоматоза; в некоторых случаях удается определить направление движения минералообразующих растворов и решать другие вопросы, важные для восстановления всей картины возникновения и дальнейшего изменения минералов. Преобладающее большинство работ по типоморфизму и касается именно этих генетических вопросов, понимание которых в ряде случаев имеет весьма важное значение для определения направлений геологоразведочных работ.

3. Для решения вопросов, связанных непосредственно с практикой геологоразведочных работ, в частности установления новых минералогических поисковых критериев, выделения перспективных площадей для детальных поисков и составления прогнозных карт, разбраковки открываемых многочисленных аномалий и рудопроявлений, определения принадлежности последних к тем или иным рудным формациям, а следовательно, и их перспективности, прогнозирования поведения рудных тел на глубине и их оценки, а также разработки минералогических методов поисков.

Что же принципиально нового появилось в учении о типоморфизме за последнее десятилетие, прошедшее с момента проведения в 1970 г. Пер-

вого совещания по типоморфизму минералов? Нам представляется, что таким новым является следующее.

1. Широкое использование новых физических методов исследования минералов, в частности дифрактометрических, радиочастотных (ЭПР, ЯГР, ЯКР и др.) методов оптической и люминесцентной спектроскопии, ядерно-физических и др., которые позволяют экспрессно выявлять новые типоморфные признаки.

2. Переход от изучения типоморфизма рудных и сквозных второстепенных, а также акцессорных минералов к исследованию типоморфизма породообразующих минералов, что существенно расширяет перспективы использования типоморфизма минералов для поисков рудных полей и рудных тел.

3. Установление важной роли как типоморфного признака микрогетерогенности минералов. Состав микровключений и их ассоциации, наблюдаемые при электронно-микроскопических исследованиях, как правило, отражают условия образования минералов.

4. Выявление возможности отличий по типоморфным признакам минералов и структурам их агрегатов рудных минеральных образований от сходных по составу безрудных или только слабо минерализованных. Это положение обосновывается тем, что рудообразование протекает обычно на определенных геохимических барьерах при резком изменении физико-химических параметров (температуры, давления, pH растворов, фугитивности летучих, смене состава вмещающих пород и т.п.) и неравновесности процессов минералообразования, что сказывается на некоторых типоморфных особенностях (кристалломорфологии, степени упорядоченности кристаллических структур и распределении катионов по различным структурным позициям, нестехиометричности состава минералов, составе включений, структур минеральных агрегатов и др.).

5. Установление того факта, что даже незначительные изменения физико-химических условий в вертикальных разрезах месторождений сказываются на закономерном изменении некоторых типоморфных черт минералов. Это открывает большие возможности для использования изменений состава и свойств минералов по вертикали для оценки степени эродированности рудных тел, а следовательно, и оценки их перспективности.

6. Выявление возможности установления по типоморфным особенностям минералов масштабы месторождений. Как выявлено в последние годы, наиболее крупные и уникальные эндогенные месторождения чаще всего располагаются в участках пересечения или сопряжения глубинных разломов, в хорошо тектонически проработанных сквозных структурах, отличающихся своеобразным режимом летучих в процессе минералообразования. Последний, естественно, оказывает свое влияние на характер изменения типоморфных свойств некоторых минералов (например флюорита) с глубиной.

Как указывалось, использование типоморфизма минералов, особенно в комплексе с другими исследованиями, может существенным образом повлиять на повышение эффективности в первую очередь поисковых работ. Это особенно важно, в связи с тем что в настоящее время на про-

ведение поисков затрачивается большая часть ассигнований на геолого-разведочные работы.

Таким образом, данные по типоморфизму минералов могут быть использованы в следующих целях.

а. Сами типоморфные минералы или некоторые их особенности могут служить поисковыми признаками, своего рода индикаторами оруденения. Общеизвестно, что алмазонасные кимберлитовые трубки находят по наличию в шлихах пироба. Но разве только алмазы можно искать по минералам-спутникам, индикаторам оруденения?

Известно, например, что многие крупные свинцово-цинковые месторождения представлены стратиформными залежами в древних толщах (месторождения типа Брокен-Хилл, Маунт-Айза и др. в Австралии, Холоднинское в Северном Прибайкалье). Эти месторождения обрамляются и трассируются на поверхности (если они являются слепыми) зонами распространения цинксодержащей шпинели, которая, естественно, накапливается в шлихах. Но кто из геологов при поисках обращает внимание на появление в шлихах шпинели, содержащей цинк?

Известно, например, что турмалины оловорудных месторождений силикатной формации всегда обогащены оловом и по содержанию олова в зонах турмалинизации или в турмалинах из шлихов можно искать оловорудные месторождения. Точно так же появление амфиболов промежуточного состава между рибекитом и арфведсонитом в щелочных гранитах или в полевошпатовых метасоматитах служит признаком возможного появления в этих породах танталового оруденения, а наличие гольмквистита в основных породах — сподуменовых пегматитов. Редкометалльные пегматиты располагаются среди пород эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма, для которой характерными минералами-индикаторами являются андалузит и кордиерит. Эти минералы являются показателями возможности нахождения полей редкометалльных пегматитов, а если кордиерит при этом еще содержит и повышенные количества бериллия, то вероятность нахождения таких пегматитов во много раз возрастает. Подобных примеров можно привести множество. В роли индикатора оруденения часто выступает не один минерал, а определенная ассоциация нескольких минералов. Например, совместное нахождение в россыпях Украины бадделеита и циркелита еще в 1968 г. дало основание утверждать, что на Украине должны существовать карбонатитовые массивы. Прошло всего несколько лет, и карбонатиты на Украинском щите были обнаружены.

б. По типоморфным особенностям минералов, обнаруженных в коренных породах, обломках, свалах, шлихах или протолочках, можно определять генетический и формационный тип, а следовательно, и перспективность месторождений. Для касситерита такая возможность была давно уже установлена, для шеелита и апатита она оригинально решается методами люминесцентной спектроскопии, для алмазов (отличие алмазов из кимберлитов от других образований) — также методом люминесценции. Для определения формационного типа пегматитов могут быть использованы типоморфные особенности полевых шпатов, а для различных пород и руд, содержащих магнетит, — содержания элементов-примесей и их

соотношения ($\text{Ni}:\text{Co}, \text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) в магнетите, а также состав микровключений (Л.В. Чернышева).

в. По типоморфным особенностям породообразующих и акцессорных минералов можно судить о потенциальной рудоносности и продуктивности различных пород, в том числе и о возможности появления в связи с ними определенных типов месторождений полезных ископаемых. Многочисленные примеры подобного подхода даны в работах В.В. Ляховича, Л.В. Таусона, В.В. Матиаса, М.Г. Руб и многих других. Особенно большая информация получается при изучении темноцветных минералов горных пород, в частности биотитов. По биотитам и акцессорным минералам гранитов можно практически безошибочно выделять граниты, с которыми связано танталовое оруденение.

г. Типоморфные особенности породообразующих минералов можно широко использовать для выявления различий региональных метаморфических и метасоматических процессов от локальных изменений пород, развитых в пределах рудных полей, с которыми связывается оруденение. Например, установлены различия региональной микроклинизации, не несущей оруденения, от микроклинизации, развитой локально, в пределах зон разломов и рудных полей, вслед за которой образуется редкометальное оруденение. Эти различия сказываются в изменении соотношений индикаторных элементов в микроклинах (например, $\text{Na}:\text{Rb}$) и их структурных характеристик (различные позиции Si и Al в тетраэдрической координации), а также иной термолюминесценции. По тонким типоморфным особенностям можно различать региональную биотитизацию от рудных биотитовых метасоматитов, региональную серицитизацию — от серицитизации, развитой в пределах полиметаллических и некоторых других гидротермальных месторождений, безрудную турмалинизацию — от турмалинизации, с которой связаны оловорудные, медно-висмутовые и золоторудные месторождения. Особенно актуальна задача установления различных типов пиритов и выделения среди широко развитой региональной пиритизации участков с определенным типом пирита, который может играть роль индикатора полиметаллического или золотого оруденения. Насколько поисковые работы были бы эффективнее, если минералоги вооружили бы геологов-съемщиков и поисковиков этими новыми поисковыми признаками и критериями!

Результаты исследований типоморфизма минералов могут существенно помочь как при разбраковке открываемых рудопроявлений, так и при предварительной разведке и оценке месторождений; при этом решаются две основные задачи.

Первая задача заключается в выделении среди многочисленных открываемых рудопроявлений наиболее перспективных, заслуживающих постановки более детальных работ. Закон действующих масс в приложении к минералообразующим процессам сказывается таким образом, что если возникают в значительных количествах минералы определенного рудогенного элемента, то этот же элемент входит в повышенных количествах и в состав сопутствующих минералов с благоприятной для этого структурой. На данном принципе основаны, например, поиски поллуцитсодержащих пегматитовых тел. Как правило, если тела содержат поллуцит, то и сопро-

вождающие его слюды и полевые шпаты обогащены цезием. Если, например, касситериты пегматитов или редкометальных гранитов обогащены танталом и ниобием и при этом тантал резко преобладает над ниобием, то в таких месторождениях будет выявлена, как правило, танталовая минерализация. Даже разбраковку флюоритовых рудопроявлений и поиски в них бериллиевого оруденения можно вести по наличию следов бериллия во флюоритах. Подобных примеров можно привести множество.

Вторая задача заключается в оценке уровня эрозионного среза и степени вскрытия рудных тел, а следовательно, и их перспективности. При решении этой задачи используется большей частью бурение. Однако минералогические исследования могут в значительной степени облегчить разработку этого вопроса. При этом наметились следующие пути.

а. Уровень среза может быть определен на основании выявления закономерных изменений форм кристаллов одного и того же минерала с глубиной. Работами Н.З. Евзиковой убедительно показано на примере касситеритов Комсомольского рудного узла, насколько эффективен подобный подход. Закономерное изменение форм кристаллов с глубиной выявлено также при изучении некоторых месторождений флюорита, киновари, золота. По-видимому, количество минералов, по морфологии кристаллов которых можно судить об уровне вскрытия месторождения, будет с каждым годом увеличиваться.

б. Определение уровня среза рудных тел может быть проведено по содержаниям элементов-примесей в минералах. Если с глубиной в минерале содержание одних элементов нарастает, а других уменьшается, то соотношение элементов может служить индикатором уровня среза рудных тел. Так, для касситерита таким типоморфным отношением является $(Ta + Nb) : In$, для галенита — $Bi : Sb$ и $Au : Ag$, для полевого шпата — $Ba : Rb$, для биотита — $Sc : Li$ и т.д. Если в вертикальном разрезе происходит изменение содержаний нескольких элементов, то можно пользоваться методикой, предложенной С.В. Григоряном, и рассматривать аддитивные и мультипликативные отношения элементов-примесей в минералах. Более того, вертикальная зональность геохимических ореолов рудных месторождений в значительной степени обусловлена изменением минерального состава ореольных зон и закономерным изменением состава элементов-примесей в породообразующих и акцессорных минералах вмещающих пород.

В вертикальном разрезе рудных тел в минералах меняются содержания большинства элементов-примесей, но их количество настолько незначительно (нередко порядка $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-7}$), что обычными химическими или спектральными методами их определить нельзя, но в то же время они оказывают определенное влияние на некоторые физические свойства минералов. Например, показано, что во флюорите ряда месторождений с глубиной в небольшой степени увеличивается содержание Mn. Поскольку сам флюорит диамагнитен, то появление в нем марганца даже в количествах $n \cdot 10^{-7}\%$ уже сказывается на его магнитных свойствах, что легко фиксируется на осциллографе ЭПР-спектрометра. По интенсивности соответствующего пика можно судить о концентрации Mn, а следовательно, с какой глубины взят образец флюорита. Аналогичное явление

имеет место и в кварце. С глубиной содержание в кварце Al в месторождениях различных типов весьма незначительно увеличивается. Если кварц облучать γ -источником, то методом ЭПР можно определить концентрацию парамагнитных дырочных центров, возникающих за счет замещения Si^{4+} алюминием. Множество таких примеров свидетельствует, что появились новые методы, позволяющие оценивать глубину среза рудных тел.

в. Отличать верхние участки рудных месторождений от корневых частей можно и по концентрации в минералах таких летучих компонентов, как Cl, F, S, As, возможно, ртути и благородных газов, имеющих тенденцию накапливаться в верхних частях. Вследствие этого в вертикальном разрезе изменяются соотношения F : (ОН) в слюдах, апатите, топазе и других подобных минералах, соотношение катион-сера в сульфидах, соотношение мышьяка и серы в арсенопиритах, что сказывается в первую очередь на их физических свойствах (электрических характеристиках, типе проводимости и др.).

г. Наконец, оценить уровень среза рудных тел можно в некоторых случаях и по соотношению $Fe^{+2} : Fe^{+3}$ в минералах. Использование метода ЯГР спектроскопии представляет возможность получить эту новую информацию, отражающую изменение окислительно-восстановительного потенциала в процессе минералообразования.

Несмотря на многообразие природных условий и существование многих факторов, влияющих на перечисленные выше критерии оценки глубины эрозионного среза по типоморфным особенностям минералов-индикаторов, использование их в совокупности, а также анализ парагенетических ассоциаций, также меняющихся с глубиной, позволяют достаточно достоверно оценивать поведение оруденения на глубине. Широкое применение указанных минералогических методов может во много раз сократить расходы на бурение и дать экономию, измеряемую десятками миллионов рублей.

Вряд ли можно сомневаться сегодня, что широко поставленные минералогические исследования, базирующиеся на учении о типоморфизме минералов, позволят геологам открывать новые месторождения. Такие исследования позволят сэкономить значительные средства и существенно повысить эффективность геологоразведочных работ. Почему же этого в действительности не происходит? Почему существует такой громадный разрыв между тем, что минералоги на основе современных методов могут выявлять при проведении поисковых и оценочных работ, и тем, что происходит на практике?

Причины эти, по нашему мнению, заключаются в следующем.

1. Существует явная недооценка роли минералогических исследований. Ее следствием является то, что в вузах страны недостаточно обращается внимание на подготовку квалифицированных кадров минералогов, знающих современные методы исследования. Минералогическая методическая тематика в научно-исследовательских институтах сокращается, общий уровень работы производственных минералогических лабораторий недостаточно высокий. Между тем именно минералоги, работающие в этих первичных лабораториях геологических экспедиций и партий, просматри-

вают основную массу шпихов, протокочек, образцов. От их знаний, квалификации и умения использовать в своей практической работе типоморфные признаки минералов в значительной степени зависит успех поисковых работ.

2. Применение новейших методов исследований резко сдерживается крайне слабой технической оснащённостью большинства научно-исследовательских институтов, геологоразведочных вузов и производственных минералогических лабораторий.

3. Внедрение большинства работ по типоморфизму минералов осуществляется главным образом путем опубликования различных статей и докладов. Хотя литература по типоморфизму минералов весьма обширна и увеличивается с каждым годом, ее использование для практических целей затруднительно. Настало время выделить из всей многочисленной опубликованной неоднозначной и часто противоречивой информации минимум сведений о типоморфных особенностях минералов, который можно было бы сравнительно просто использовать в работе производственных лабораторий. От того, насколько удачно будет решена эта задача, зависит успех практического использования новых поисковых признаков, основанных на типоморфизме минералов и их ассоциаций. Кроме того, необходимо разрабатывать специальные полевые экспресс-методики и приборы, позволяющие быстро получать необходимую информацию о типоморфных особенностях минералов и тем самым максимально приблизить минералогические исследования к работе полевых партий.

4. Минералогические исследования часто не увязаны тесно с геологическими, геохимическими и геофизическими. Необходимо разработать рациональный комплекс методов, включающий геохимические, минералогические и ядерно-физические исследования.

Дальнейшее развитие учения о типоморфизме минералов, усиление минералогических исследований в этом направлении, так же как преодоление указанных выше трудностей, будут успешно содействовать повышению эффективности геологоразведочных работ.

УДК 549.0:519.24/27

Р.М. Константинов

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ТИПОМОРФНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МИНЕРАЛОВ

Применение математической статистики и логико-комбинаторный подход к обработке минералого-геохимической информации позволяют углубить исследования типоморфных особенностей минералов, в первую очередь при решении следующих задач: а) выявлении еще неизвестных типоморфных особенностей минералов; исследования подобного рода, основанные на статистическом анализе, тесно сопрягаются с решением вопросов распознавания генезиса конвергентных минералов; б) получение

нии статистических данных, подтверждающих типоморфное значение особенностей отдельных минералов или минеральных ассоциаций, установленное с помощью других методов.

Самостоятельной областью вопросов, для которых особенно важны математические методы, являются количественные показатели типоморфизма минералов и минеральных ассоциаций, среди которых могут быть следующие: а) относительная степень типичности минерала и его разновидностей для месторождений определенной рудной формации или минерального типа и отличия по этому признаку месторождений других рудных формаций и типов; выводы по этому вопросу базируются на анализе частот встречаемости исследуемых признаков в месторождениях различного генезиса; определяемая мера типичности минерала для данной рудной формации может именоваться степенью его типоморфизма; введением этой меры преследуется цель дальнейшего развития представлений об "устойчивых" минеральных ассоциациях, впервые сформулированных Н.В. Петровской [6] на примере золоторудных месторождений, а затем широко использовавшихся в рудноформационном анализе; б) зависимость присутствия минерала от особенностей вещественного состава рудной формации (например, от величин соотношений других минералов или химических элементов); подобного рода зависимости были изучены на примере минерального состава некоторых оловянно-вольфрамовых и других месторождений комплексных руд; такая зависимость подобна весам геологических признаков, определяемых в процессе логико-информационного анализа многофакторных геологических систем.

Ниже кратко даются решения этих задач при изучении типоморфных особенностей минералов.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ДАННЫХ С ЦЕЛЬЮ ВЫЯВЛЕНИЯ И СТАТИСТИЧЕСКОГО ОБОСНОВАНИЯ ЯВЛЕНИЙ ТИПОМОРФИЗМА

Прежде всего важно бывает решить вопрос: можно ли наблюдающиеся изменения свойств минерала достаточно обоснованно считать связанными с определенными особенностями их образования, т.е. типоморфными. До сих пор этот вопрос решается путем непосредственного просмотра и сопоставления имеющихся материалов. Этот путь позволяет надежно диагностировать лишь некоторые, наиболее явные типоморфные свойства минералов.

Между тем применение сравнительно простых статистических методов позволяет быстро и точно решить, какие из широкого комплекса исследуемых свойств минерала можно статистически обоснованно считать типоморфными.

Для этого на первом этапе может быть применен однофакторный дисперсионный анализ, основная идея которого заключается в том, что сумма квадратов отклонений средних арифметических значений исследуемого свойства между сравниваемыми группами объектов (Q_1) сопоставляется с суммами квадратов отклонений средних арифметических

Таблица 1

Кадмий в сфалерите из месторождений Восточного Забайкалья

Номер	Группа	Среднее	Дисперсия	Среднее квадратичное отклонение
1	Благ	.2856 _ю 0	.6949 _ю -2	.8336 _ю -1
2	Шах	.6135 _ю 0	.3064 _ю -1	-.1750 _ю 0
3	Хапч	.3450 _ю 0	.9885 _ю -2	.9942 _ю -1
4	Акат	.3911 _ю 0	.2553 _ю -1	.1557 _ю 0
5	Сав	.1340 _ю 0	.1580 _ю -2	.3974 _ю -1
6	Мих	.1400 _ю 0	.4000 _ю -2	.6324 _ю -1
7	Возд	.3000 _ю 0	.1000 _ю -1	.1000 _ю 0
8	Цент	.2666 _ю 0	.2333 _ю -3	.1527 _ю -1

Разброс внутри групп меньше, чем между группами $F = .1770_{ю} 2$; $F_1 = 7$; $F_2 = 71$.

значений этого свойства внутри определенных групп (Q_2) по следующим формулам:

$$Q_1 = \sum_{i=1}^m (\bar{x}_i - \bar{x}_2)^2; \quad Q_2 = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2,$$

где \bar{x} — среднее арифметическое; \bar{x}_i — среднее арифметическое для группы; x_{ij} — единичное исследуемое значение; m — число групп; n — число анализов в группе.

Это позволяет вычислить так называемый критерий Фишера (F — критерий):

$$F = \frac{Q_1 / (m-1)}{Q_2 / (n-1)}.$$

Критерий F , вычисленный для одного какого-либо свойства, сравнивается с табличными критериями, имеющими то же количество степеней свободы. Если вычисленный критерий превосходит табличный, то допустима гипотеза о взаимосвязи между средой минералообразования и исследуемым свойством минерала.

Таким путем на ЭВМ, по материалам М.Г. Добровольской, решалась задача (табл. 1) о типоморфизме содержания кадмия в сфалерите из принадлежащих к разным рудным формациям месторождений Забайкалья по данным количественных спектральных анализов.

Результаты показывают, что содержание кадмия в сфалерите подвержено существенным изменениям, позволяющим обоснованно различать исследованные восемь месторождений. Результаты всех анализов согласуются с нормальным законом распределения, разброс данных, полученных для сфалеритов одного месторождения, всегда меньше различий между группами. Вычисленный критерий Фишера равен $F=17,70$

Вариационное	Асии/ Ошибка	Экспресс/ Ошибка	Выборка	Нормальная	Логнормальная
.2918 _{ю 2}	.4370 _{ю 0}	.1046 _{ю 1}	30	Да	Нет
.2853 _{ю 2}	-.1446 _{ю 0}	-.7080 _{ю 0}	17	Да	"
.2881 _{ю 2}	-.7819 _{ю 0}	-.4474 _{ю 0}	8	Да	Да
.4085 _{ю 2}	.3969 _{ю 2}	-.1032 _{ю 1}	9	Да	"
.2966 _{ю 2}	.6740 _{ю 0}	-.6130 _{ю 0}	5	Да	"
.4517 _{ю 2}	-.1936 _{ю 0}	-.8634 _{ю 0}	4	Да	"
.3333 _{ю 2}	0	-.8249 _{ю 0}	3	Да	"
.5728 _{ю 1}	-.1468 _{ю 0}	-.8249 _{ю 0}	3	Да	"

при $F_1 = 7$ и $F_2 = 71$; табличный критерий Фишера для тех же F_1 и F_2 равен 2,087 при уровне значимости $\alpha = 0,05$. В связи с тем что вычисленный критерий преобладает значительно над табличным, типоморфное значение примеси кадмия в сфалерите представляется статистически вполне обоснованным.

Выявив, таким образом, возможные типоморфные элементы, можно провести более полный анализ данных о распределении этих элементов в разных месторождениях для уточнения связей с геологической обстановкой. Для этого производится сравнение поведения каждого выявленного элемента в парах месторождений — объектах исследования. Это сравнение производится путем вычисления двух критериев: уже упоминавшегося критерия Фишера (F) и критерия Стьюдента (t — критерий).

Критерий F определяется следующим отношением:

$$F = \frac{\hat{S}_1^2}{\hat{S}_2^2} \text{ при числе степеней свободы}$$

$$k_1 = (n_1 - 1),$$

$$k_2 = (n_2 - 1),$$

где \hat{S}_1^2 и \hat{S}_2^2 — дисперсии содержаний элемента в первом и втором сравниваемых месторождениях; n_1 и n_2 — количество анализов в сравниваемых объектах.

Критерий t находится с помощью следующего выражения:

$$t = \frac{(\bar{x} - \bar{y})}{\sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \frac{(n_1 - 1)\hat{S}_x^2 + (n_2 - 1)\hat{S}_y^2}{n_1 + n_2 - 2}}}$$

при числе степеней свободы

$$k = n_1 + n_2 - 2,$$

Таблица 2

Соотношения содержаний кадмия в сфалерите из месторождений Восточного Забайкалья

Группа	Группа	Критерий Фишера	Ст. св. F_1	Ст. св. F_2	Кр. Стюд.— Ст. св.	Кр. Стюд.— Ст. св.		
Благ	Шах	.4410 _{ю1}	16	29	.8709 _{ю1}	45	.7268 _{ю1}	20
Благ	Хапч	.1422 _{ю1}	7	29	.1719 _{ю1}	36	.1548 _{ю1}	10
Благ	Акат	.3674 _{ю1}	8	29	.2649 _{ю1}	37	.1903 _{ю1}	9
Благ	Сав	.4398 _{ю1}	29	4	.3956 _{ю1}	33	.6481 _{ю1}	14
Благ	Мих	.1737 _{ю1}	29	3	.3350 _{ю1}	32	.4150 _{ю1}	5
Благ	Возд	.1439 _{ю1}	2	29	.2800 _{ю0}	31	.2400 _{ю0}	2
Благ	Цент	.2978 _{ю2}	29	2	.3887 _{ю0}	31	.1080 _{ю1}	27
Шах	Хапч	.3100 _{ю1}	16	7	.4015 _{ю1}	23	.4871 _{ю1}	24
Шах	Акат	.1200 _{ю1}	16	8	.3171 _{ю1}	24	.3267 _{ю1}	19
Шах	Сав	.1939 _{ю2}	16	4	.5981 _{ю1}	20	.1041 _{ю2}	20
Шах	Мих	.7662 _{ю1}	16	3	.5240 _{ю1}	19	.8944 _{ю1}	18
Шах	Возд	.3064 _{ю1}	16	2	.2973 _{ю1}	18	.4374 _{ю1}	6
Шах	Цент	.1313 _{ю3}	16	2	.3354 _{ю1}	18	.7998 _{ю1}	17
Хапч	Акат	.2583 _{ю1}	8	7	.7027 _{ю0}	15	.7225 _{ю0}	15
Хапч	Сав	.6256 _{ю1}	7	4	.4466 _{ю1}	11	.5356 _{ю1}	10
Хапч	Мих	.2471 _{ю1}	7	3	.3715 _{ю1}	10	.4335 _{ю1}	11
Хапч	Возд	.1011 _{ю1}	2	7	.6676 _{ю0}	9	.6657 _{ю0}	5
Хапч	Цент	.4236 _{ю2}	7	2	.1315 _{ю1}	9	.2161 _{ю1}	8
Акат	Сав	.1616 _{ю2}	8	4	.3479 _{ю1}	12	.4578 _{ю1}	10
Акат	Мих	.6383 _{ю1}	8	3	.2980 _{ю1}	11	.4053 _{ю1}	12
Акат	Возд	.2553 _{ю1}	8	2	.9125 _{ю0}	10	.1159 _{ю1}	8
Акат	Цент	.1094 _{ю3}	8	2	.1304 _{ю1}	10	.2304 _{ю1}	8
Сав	Мих	.2531 _{ю1}	3	4	.1748 _{ю0}	7	.1653 _{ю0}	5
Сав	Возд	.6329 _{ю1}	2	4	.3431 _{ю1}	6	.2747 _{ю1}	2
Сав	Цент	.6771 _{ю1}	4	2	.5401 _{ю1}	6	.6685 _{ю1}	6
Мих	Возд	.2500 _{ю1}	2	3	.2618 _{ю1}	5	.2430 _{ю1}	4
Мих	Цент	.1714 _{ю2}	3	2	.3321 _{ю1}	5	.3758 _{ю1}	3
Возд	Цент	.4285 _{ю2}	2	2	.5707 _{ю0}	4	.5707 _{ю0}	2

где \bar{x} и \bar{y} — средние содержания элементов в сравниваемых объектах; \hat{S}_x^2 и \hat{S}_y^2 — дисперсии x и y ; n_1 и n_2 — количество анализов в сравниваемых объектах.

Эти вычисленные критерии сравниваются с их табличными значениями при определенных уровнях значимости (обычно α принимается 0,05).

Такое исследование было выполнено для примесей кадмия в сфалерите месторождений Забайкалья, обработанных ранее по программе однофакторного дисперсионного анализа (табл. 2).

Как очевидно из табл. 2, высокими содержаниями кадмия в сфалерите резко отличаются Шахтаминское месторождение, затем не различающиеся

между собой Хапчерангинское и Акатуевское; далее группа, в которую входят Воздвиженское, Благодатское и Центральное месторождения; и, наконец, отличающиеся минимальными содержаниями кадмия месторождения Михайловское и Савинское.

Чтобы уточнить различия в поведении элементов-примесей в сфалерите из Дальнегорского месторождения (Приморье) и различных галенит-сфалеритовых месторождений Болгарии была проведена полная статистическая обработка по указанной выше схеме данных количественных спектральных анализов.

В табл. 3 показаны результаты этой обработки: для каждой пары месторождений указаны элементы-примеси в сфалерите, по которым эти пары различаются. Стрелка около символа элемента направлена в сторону объекта, где этот элемент преобладает. Из табл. 3 следует, что статистически обоснованным типоморфным элементом, по которому сфалерит Дальнегорского месторождения надежно отличается от сфалеритов болгарских месторождений, является железо. Оно отчетливо преобладает в сфалерите Дальнегорского месторождения. Другие элементы такого типоморфного значения не имеют. Например, сфалерит Дальнегорского месторождения отличается от сфалерита болгарских месторождений по преобладанию марганца от трех, по преобладанию меди — от двух. Из шести рассмотренных случаев в сфалеритах из болгарских месторождений преобладают: кадмий — в четырех, свинец — в двух, олово, галлий и сурьма — в одном.

Следовательно, синтез статистически обработанных данных позволяет судить об относительной различающей роли каждого элемента-примеси в сравниваемой паре месторождений, а сопоставление этих данных позволяет определить относительное типоморфное значение (или степень типоморфизма) каждого элемента. Таким образом, наибольшую степень типоморфизма имеет в сфалерите примесь железа, на втором месте — кадмий, затем — марганец, далее — медь и свинец, и, наконец, олово, галлий, и сурьма.

Для расшифровки механизма вхождения элементов-примесей в минерал-носитель существенно может помочь метод главных компонент. С помощью этого метода все элементы могут быть объединены в три группы, в каждую из которых входят генетически связанные элементы. В этом отношении интересна работа, выполненная Б.И. Смирновым и В.П. Хихаревой [7] при исследовании характера элементов-примесей в сфалерите из района Дальнегорского месторождения. Применив метод главных компонент для обработки химических анализов сфалерита, автор пришел к выводу, что присутствие большинства элементов определяется механическими примесями галенита, халькопирита и арсенопирита. Из десяти проанализированных элементов лишь марганец и кобальт частично оказались изоморфными примесями.

Факторный анализ был применен В.В. Ждановым и Ю.А. Арестовым [3] для выявления зависимости состава амфиболов от условий их образования. Использование факторного анализа позволило обнаружить в амфиболах группы антагонистических элементов с последовательно уменьшающейся значимостью, обуславливающей как внутренние связи в минерале, так и зависимость концентрации элементов от состава окружающей среды.

Таблица 3

Б-I	Б-I							
Б-II	Cd ↑	Б-II						
Б-III		As ←	Б-III					
Б-IV	Ga, Mn ←, ←	Cd ←	Ga ←	Б-IV				
Б-V	Sb, Pb ↑	As ←	Sb, Ga ↑ In ←	Sb, Ga ↑, Cd ↑	Б-V			
Б-VI	In, Mo, Cd ↑	Cd ↑, Mn ↑	Mo, Fe ←	Ga ↑, Cd ↑	Sn, Cd ↑	Б-VI		
Д	Pb ↑, Cu, Cd ↑, Fe, Mn ←	Cd ↑, Fe ←	Sn ↑, Cu, Fe, Mn ←, ←	Ga ↑, Cd ↑, Fe, Mn ←, ←	Sb ↑, Cd ↑, Fe ←	Fe, Pb ↑	Д	

Примечание. Стрелка около символа элемента указывает на объект, в сфалерите которого этот элемент преобладает.

Однако наибольшее применение для анализа изменения свойств минералов имеет в настоящее время корреляционный анализ, использованный, в частности, В.А. Буряк и др. [1] при исследовании элементов-примесей в пирите из золоторудных полей Сибири. На основании соотношения примесей Ni и Co было высказано предположение, что на одном рудном поле происходило заимствование этих элементов из вмещающих пород в процессе пиритизации, а на другом — возможный их привнос в процессе рудообразования.

Возможно применение и других, более сложных методов выявления комплекса типоморфных признаков, как это было сделано на примере касситеритов Боливии [8]. При исследовании касситеритов оловорудных месторождений Боливии выяснилось, что колебания содержания примесей Nb и Ta в них столь значительны, что противоречат существующему мнению, и вряд ли возможно по Nb и Ta отличить касситерит северных районов от касситерита южных районов. Для разграничения касситеритов разных районов по содержанию в них элементов-примесей был применен критерий однородности Д.А. Родионова. Существенными для разграничения оказались титан, ниобий, цирконий, галлий и индий. По этим элементам удалось разделить группу северных, в основном пегматит-

товых, касситеритовых, касситерит-кварцевых и касситерит-силикатных месторождений, от южных месторождений, представленных преимущественно месторождениями кварц-сульфидно-касситеритовой группы. Это разделение удалось получить, несмотря на значительные колебания содержания элементов (особенно индия), выходящих за рамки допустимых при определении средних содержаний.

Оказалось, что геохимия элементов-примесей в касситерите зависит в первую очередь от формационного типа месторождений и не зависит от возраста и глубины формирования. Различие между формационными группами особенно отчетливо фиксируется по титану, цирконию, галлию и ниобию и менее проявлено по индию. Автор подчеркивает преимущества методов математико-статистической классификации по нескольким признакам, считая общепринятые эмпирические методы крайне субъективными.

ЛОГИКО-ИНФОРМАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ТИПОМОРФИЗМА

Переходим к возможностям обработки минералогической информации о типоморфизме логико-информационными методами.

Не останавливаясь на характеристике этих методов, достаточно подробно освещенных в литературе [5], отметим, что их основные преимущества состоят в следующем: во-первых, нет необходимости в больших количествах исходных данных и, во-вторых, применяемые алгоритмы просты и носят содержательный характер, что позволяет большую часть выводов получить без помощи расчетов на ЭВМ.

Решение геологических, минералогических и других задач сводится здесь к анализу самых общих кибернетических моделей, с помощью которых из тождества функций рассматриваемых объектов выводится тождество отношений в самих объектах. По существу, в них изучается система, в которой известна выходная информация — характеристика исследуемого свойства у эталонных объектов, известно строение системы (наличие или отсутствие того или иного признака), но неясно, какие из них реализуют изучаемую функцию, а также неизвестны взаимоотношения между этими элементами строения системы.

Проблема сводится к нахождению коэффициентов (различающих весов), дающих количественную оценку связи каждого включенного в характеристику признака с исследуемым свойством объектов.

Усовершенствования, внесенные в методику решения таких задач по сравнению с обычными методами распознавания образов заключаются в том, что рассматриваются не два класса эталонных объектов, как это обычно делается в задачах распознавания, а их вариационный ряд, в котором эталонные объекты располагаются в соответствии с монотонным изменением исследуемого свойства. Это позволяет провести предварительный выбор информативных признаков очень простыми способами, когда из 200—250 заложенных исследователем и, по его мнению, оказывающих влияние на изучаемое свойство объектов определяется 15—20 признаков, действительно связанных с этим свойством. Удалось крайне

упростить всю процедуру получения разделяющих весов, выполнить ее в некоторых случаях без помощи ЭВМ [5].

Важным является возможность использовать эти методы для того, чтобы дать дополнительные критерии для оценки явлений типоморфизма: прежде всего количественно охарактеризовать силу связи комплекса типоморфных признаков минерала с изменениями среды минералообразования. Эта сила связи равна получаемому путем математических преобразований разделяющему весу каждого признака.

На примере оловорудных жил Комсомольского рудного района [2] этим путем было определено изменение содержаний элементов-примесей в касситерите в зависимости от глубины образования этого минерала.

Спектральные и химические анализы элементов-примесей в касситерите были представлены в форме таблицы. В ней были отражены шестнадцать элементов, содержания которых разбиты на интервалы. Таким образом в таблице оказалось 28 столбцов-признаков. В каждом столбце наличие определенного содержания отмечалось единицей, отсутствие — нулем.

Таблица состояла из характеристики хорошо изученных (эталон) касситеритов, отобранных из рудных зон, где глубина образования касситерита была также достаточно надежно установлена по геологическим данным — верхней, средней и нижней зонам. Этим данным оказалось достаточно, чтобы установить, что информативными по отношению к глубине образования являются восемь элементов-примесей (Fe, Mn, Be, Sc, Ga, V, Nb, W), и чтобы оценить относительную роль для глубины образования у каждого выделенного интервала содержаний элементов (определить разделяющий вес интервала). Выяснилось, что на изменение глубины образования больше всего реагируют содержания железа (в верхних горизонтах рудных тел его содержание больше 0,5%), затем — марганца, а остальные информативные элементы (бериллий, скандий, ванадий, вольфрам) примерно одинаково связаны с изменением глубинности. В то же время содержания галлия и ниобия более информативны для низких горизонтов.

Оказалось, что судить о глубине образования касситерита можно лишь по всему комплексу элементов-примесей с учетом их разделяющих весов, а не по какому-либо отдельному элементу. В результате по суммам информационных весов содержаний элементов-примесей на основании только девяти хорошо изученных и геологически привязанных образцов удалось четко различать рудные тела верхних и средних горизонтов от нижних.

Таким образом, логико-информационные методы позволяют выявить и оценить типоморфизм для комплекса признаков. При этом каждый отдельный признак (элемент-примесь) не может рассматриваться как типоморфный, а может рассматриваться лишь вся совокупность признаков, что позволяет назвать группу таких признаков комплексным типоморфным признаком. Кроме того, логико-информационные методы позволяют дать количественную характеристику устойчивости типоморфных признаков минералов и минеральных ассоциаций. Это особенно важно, если исследуемые признаки не могут быть выражены в цифрах.

Следует отметить, что устойчивость минеральных ассоциаций впервые была исследована Н.В. Петровской [6] и в дальнейшем эти представления широко применялись в рудноформационном анализе.

В логико-информационном анализе устойчивыми называются признаки, сохраняющие постоянную положительную или отрицательную связь с исследуемым свойством объектов. Количественно устойчивость определяется отношением числа сочетаний объектов, содержащих признак, к общему числу всех возможных их сочетаний. Соответствующие алгоритмы и программа для определения устойчивости были разработаны И.А. Чижовой.

В качестве примера рассмотрим устойчивые минеральные ассоциации, характерные для существенно золотых и для существенно серебряных близповерхностных золото-серебряных месторождений [4].

Было изучено поведение ста десяти минералов на двенадцати эталонных месторождениях. Среди сочетаний объектов были выбраны и изображены на фиг. 1 такие, которые содержали максимумы устойчивых минералов.

На этой фигуре в виде кругов показаны устойчивые минералы, характерные для трех систем существенно золотых и трех систем существенно серебряных месторождений. Наиболее устойчивые минералы показаны на пересечении трех кругов, менее устойчивые — двух и, наконец, наименее устойчивые — в пределах одного круга.

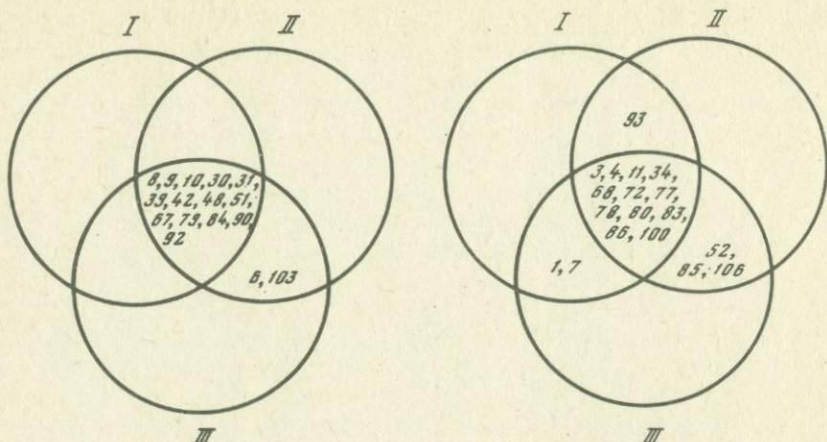
Для существенно золотых месторождений в трех системах эталонов, содержащих максимальное количество устойчивых минералов, типичными оказались минералы группы теллуридов, киноварь, блеклые руды и антимонит. Таким образом, характерной является геохимическая связь существенно золотых близповерхностных месторождений с ассоциацией теллура—серебра—сурьмы (мышьяка).

Среди существенно серебряных месторождений обращают внимание большие геохимические значения марганца и меди, что устанавливается по значительной распространенности и устойчивости таких минералов, как халькопирит, алабандин, родонит, родохрозит. Характерна и повышенная устойчивость станнина, который присутствует в двух из трех изображенных на рисунке наиболее показательных систем эталонов собственно серебряных месторождений.

Возможно, что через серебро проходит геохимический ряд, сближающий рудные формации олова и золота, которые обычно резко разобщаются. Благодаря этому некоторые богатые серебром оловянно-полиметаллические руды Тихоокеанского пояса оказываются обогащенными золотом, а в золото-серебряных месторождениях отмечается наличие оловосодержащих минералов.

С помощью этих методов автором совместно с Р.П. Бадаловой была предпринята попытка выявления минералов, различающих генетически однородные месторождения, часть которых (первая группа) расположена на территории Восточного Узбекистана, а другая (вторая группа) — в Западном Узбекистане и западной части Зеравшанского хребта.

Решение задачи выполнялось в два этапа. На первом этапе определялись устойчивые минералы; т.е. такие, которые постоянно присутствуют или



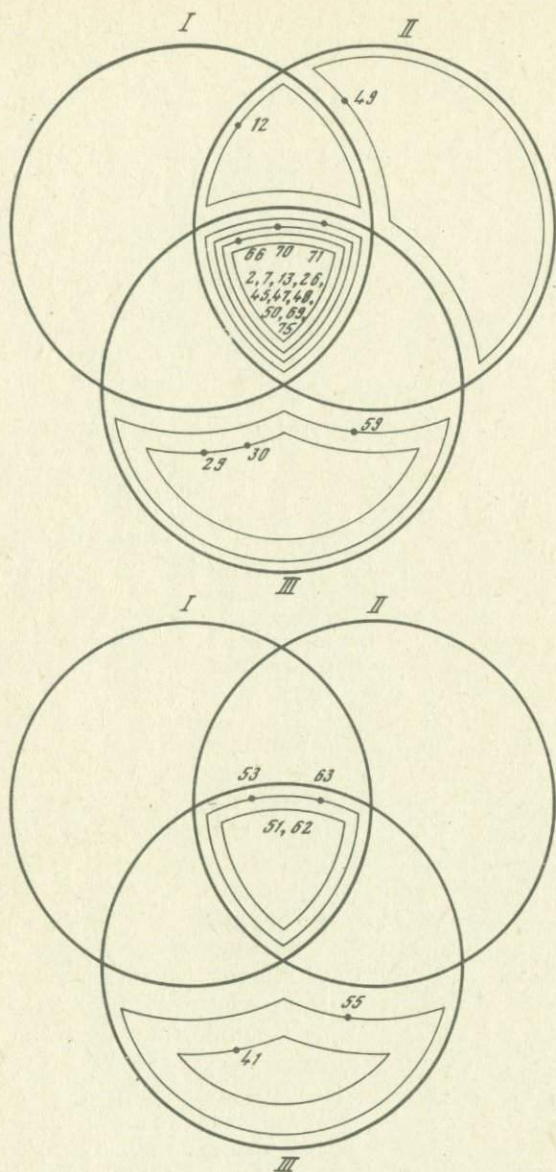
Фиг. 1. Устойчивость минерального состава золото-серебряных месторождений

I, II, III — наиболее представительные группы месторождений; 1 — адуляр; 3 — алабандин; 4 — альбит; 6 — алунит; 7 — ангидрит; 8 — анкерит; 9 — антимонит; 10 — апатит; 11 — аргентит; 30 — гессит; 31 — гидрослюда; 34 — гранат; 39 — золото самородное; 42 — калаверит; 48 — киновар; 51 — креннерит; 52 — кюстелит; 67 — петцит; 68 — пираргирит; 72 — полибазит; 77 — родонит; 78 — родохрозит; 79 — рутил; 80 — серебро самородное; 83 — сидерит; 84 — силванит; 85 — станнин; 86 — стефанит; 90 — теннантит; 92 — тетраэдрит; 93 — турмалин; 100 — халькопирит; 103 — цеолит; 106 — штернберgit

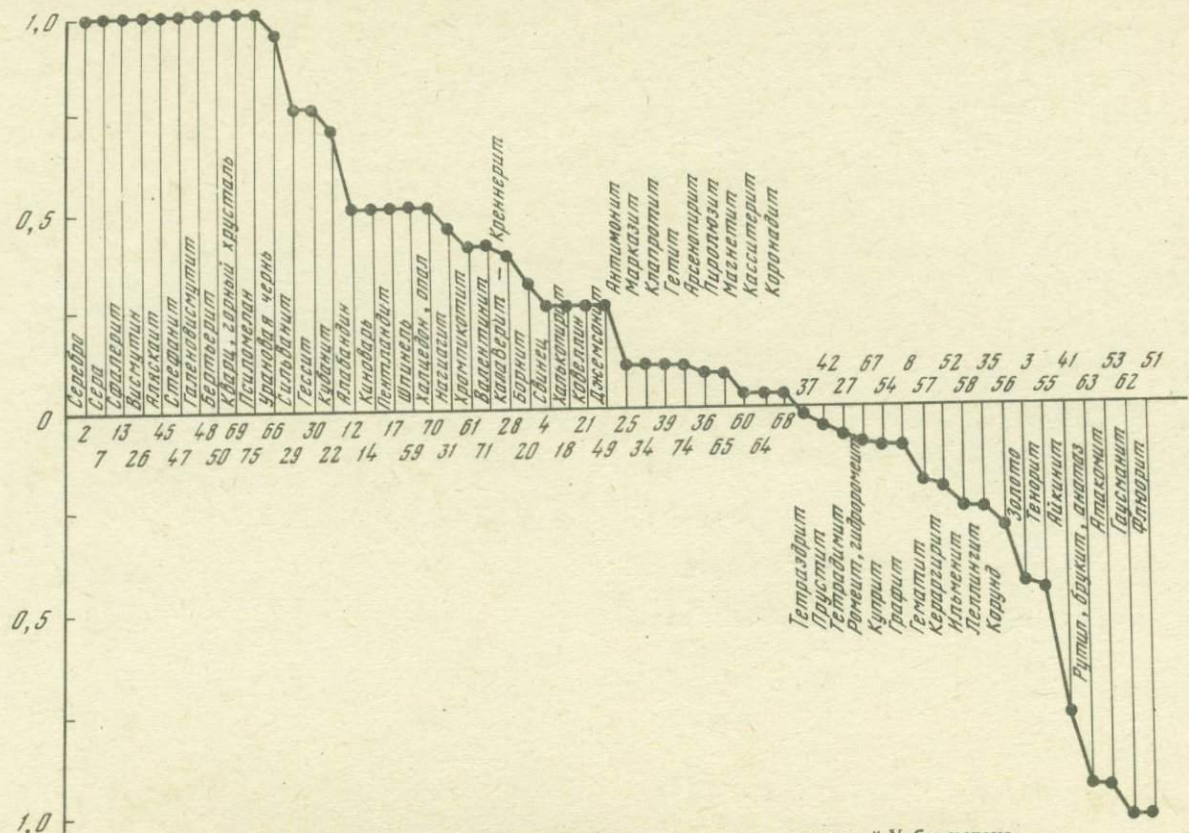
только в месторождениях первой группы, или только среди месторождений второй группы. Информация, полученная на первом этапе исследований, отражена на фиг. 2. На фиг. 2 в виде кругов обозначены минеральные ассоциации, типичные для отдельных сочетаний месторождений первой (слева) и второй (справа) групп. Из всех возможных выбраны и в виде кругов изображены сочетания, содержащие наибольшее количество устойчивых минералов. Три таких сочетания даны для месторождений Восточного и три — для месторождений Западного Узбекистана. Внутри области пересечения трех кругов располагаются наиболее устойчивые минералы, внутри области пересечения двух кругов — менее устойчивые и в пределах одного круга — наименее устойчивые минералы. Номера на фиг. 2 означают минералы и соответствуют номерам на следующем рисунке, на фиг. 3, где дана расшифровка названий минералов.

На втором этапе определялись разделяющие веса устойчивых минералов, т.е. сила их связи с геологическими особенностями месторождений первой и второй групп. Полученные результаты приведены на фиг. 3. На этом рисунке по оси ординат показан разделяющий вес всех трех устойчивых минералов, для которых он составляет величину, заметно отличающуюся от нуля.

Сопоставление фиг. 2 и 3 приводит к следующим выводам: во-первых, наиболее устойчивые минералы не всегда имеют и наибольший разделяющий вес. Например, халцедон и валентинит в месторождениях Восточного Узбекистана, имея высокую устойчивость, лишь незначительно связаны



Фиг. 2. Устойчивость минерального состава месторождений Узбекистана.
Условные обозначения те же, что и на фиг. 1



Фиг. 3. Разделяющие веса устойчивых минералов из месторождений Узбекистана
 Условные обозначения те же, что и на фиг. 1

Таблица 4

Устойчивые ассоциации минералов в месторождениях Восточного и Западного Узбекистана

А	Б	В
Гипогенные минералы		
Серебро, висмутин, сфалерит, галеновисмутит, кварц, сильванит, гессит, халцедон, опал, кальцит, халькопирит, джемсонит, арсенипирит, тетраэдрит, прустит, рутил	Аляскит, стефанит, бертьерит, кубанит, алабадин, киноварь, пентландит, нагиагит, корунд, айкинит, клапротит, леллингит	Шпинель, хромпикотит, антимонит, магнетит, касситерит, ильменит, флюорит
Гипергенные минералы		
Псиломелан, валентинит, борнит, ковеллин, марказит, гетит, пиролюзит, коронадит, кераргирит, атакамит	Сера, ромеит, тенорит, гаусманит	Свинец, куприт
<p>А — устойчивые ассоциации минералов, отражающие особенности месторождений; Б — устойчивые ассоциации минералов, не отражающие особенностей месторождений; В — устойчивые ассоциации минералов, противоречащие установившимся взглядам на особенности минерального состава месторождений.</p>		

с геологическими особенностями локализации месторождений этой территории. Во-вторых, далеко не все устойчивые минералы присутствуют в показанных на фиг. 1 минеральных ассоциациях наиболее представительных сочетаний месторождений. Многие минералы, обладающие значительной связью с геологической обстановкой, в эти сочетания не попали. Это, например, кубанит, киноварь, пентландит и другие для месторождений Западного Узбекистана.

Приведенные (табл. 4) материалы достаточно определенно выявляют специфику месторождений Восточного и Западного Узбекистана. Для месторождений Восточного Узбекистана характерно большее разнообразие минеральных видов, в особенности серебра, сульфидов и сульфосолей свинца, цинка, меди, висмута и др. Судя по составу устойчивых минеральных ассоциаций, здесь эти месторождения формировались в более широком диапазоне физико-химических условий, чем в Западном Узбекистане.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все изложенное позволяет считать, что применение математических методов для изучения явлений типоморфизма минералов и минеральных ассоциаций должно быть комплексным. Методы математической статистики могут быть с успехом использованы при обработке полуколичественных и количественных спектральных анализов и других аналитических данных. С их помощью могут быть выявлены и статистически обоснова-

ны группы типоморфных элементов-примесей и иных свойств минералов. Они позволяют различать эти свойства по их относительному типоморфному значению. Еще более интересные перспективы открываются при использовании логико-информационных методов. С их помощью может быть определена сила связи различных свойств минерала с изменениями среды минералообразования, выявлены устойчивые минеральные ассоциации, а среди последних найдены группы постоянных и переменных минералов.

Применение математических методов поднимает на новый, более высокий уровень возможности расшифровки заложенной в минералы генетической информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Буряк, Т.П. Волюнец, А.П. Гладких, Т.И. Елизарьева, А.И. Черненко. Распределение никеля и кобальта в пиритах и вмещающих породах Ленского золотоносного района. — В кн.: Математические модели в геологии и геостатистика. М.: Наука, 1973.
2. В.Н. Дубровский, И.Д. Савинский, С.В. Сиротинская. Опыт определения уровня эрозионного среза сульфидно-касситеритовых рудных тел по комплексу элементов-примесей в касситерите. — В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1974.
3. В.В. Жданов, Ю.А. Арестов. Зависимость состава амфибола от условий образования и состава вмещающих пород. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, вып. 6.
4. М.М. Константинова, Р.М. Константинов, И.А. Чижова. Геологические и минералого-геохимические факторы, связанные с изменением золото-серебряного отношения в рудах золото-серебряных месторождений (в печати).
5. Логико-информационные методы оценки рудных месторождений. М.: Наука, 1977.
6. Н.В. Петровская. Характер золотоносных минеральных ассоциаций и формаций золотых руд в СССР. — В кн.: Генетические проблемы руд. М.: Гостеолтехиздат, 1960.
7. Б.И. Смирнов, В.П. Жихарева. О возможности использования факторного анализа при исследовании характера элементов-примесей в сфалерите. — Минерал. сб. Львов. ун-та, 1975, № 29, вып. 4.
8. D. Wolf, E. Espso. Zur geochemie bolivianischer kassiterite Reitsch angewandte geol., 1972, Bd. 18, N. 10.

ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ РУД И ПОРОД

УДК 549.283 : 549.82

Н.В. Петровская

СОВРЕМЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТИПОМОРФИЗМА САМОРОДНОГО ЗОЛОТА

В настоящее время степень изученности золота значительно выше, чем в первые десятилетия XX в. Теперь нет уже необходимости (с которой мы сталкивались в первые годы своих работ) доказывать важность исследований состава, свойств и форм выделений золота; такие доказательства приведены во многих публикациях, и количество их умножается. За последние 7–10 лет вышли из печати десятки статей и серия книг, посвященных самородному золоту [11, 20, 24, 28]. Новые данные по минералогии и геохимии золота обсуждались на симпозиуме в 1974 г. во Владивостоке и на втором совещании по общей проблеме типоморфизма минералов в 1977 г. в Москве. Выявленные типоморфные признаки золота все шире используются при поисках и оценке золоторудных проявлений.

Революционизирующую роль в развитии исследований самородного золота, как и многих других минералов, сыграли методы локальных рентгеноспектрального и лазерного спектрального анализов, электронной микроскопии, а также высокочувствительные спектрохимические, нейтронноактивационные методы. Возможность изучать и анализировать частицы, измеряемые микронами, существенно уменьшила трудность, которую обычно испытывали минералоги при получении образцов самородного золота. Следствием явилось резкое увеличение объема получаемых данных, позволяющих полнее, чем ранее, характеризовать зависимость варьирующих особенностей золота от влияний различных факторов.

Благоприятная в своих общих чертах ситуация все же не может считаться оптимальной; наши знания о природе выявляемых различий золота пополняются пока еще медленно. Наряду с известными причинами такого положения, не раз обсуждавшимися в литературе (трудности методического характера и др.), сказывается, как мы полагаем, известная "инерционность" выбора установившихся направлений работ и трактовки получаемых данных. Это можно видеть из приводимого ниже обзора публикуемых материалов.

Потребность оценки современного состояния рассматриваемых вопросов и важность обсуждения путей дальнейшей их разработки побуди-

ли нас предпринять попытку критического анализа современных работ по типоморфизму самородного золота. Основное внимание уделяется материалам, представленным на совещании 1977 г. и содержащимися в публикациях за период 1971–1978 гг. Поскольку в этот же период вышла в свет наша монография по золоту [27], ее положения учитываются при сопоставлении материалов и выводов разных исследователей.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЭНДОГЕННЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ ЗОЛОТА

Особенности состава самородного золота, в первую очередь его пробности, являются главными объектами интереса исследователей, изучающих этот минерал. Выше нами отмечалось, что применение локальных методов анализа привело к весьма значительному возрастанию количества сведений о вариациях рассматриваемых особенностей. Накоплены данные, характеризующие состав сотен и даже тысяч золотинок, а также отдельных участков зерен золота.

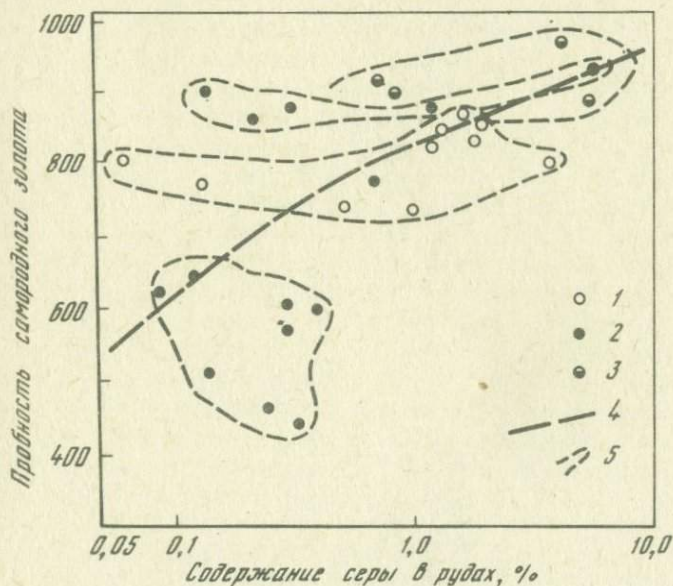
Интерпретация имеющихся материалов обычно базируется на идеях, возникших в конце шестидесятых – начале семидесятых годов и частично – в более раннее время.

Индикаторы формационной принадлежности месторождений. Исследователей не перестает волновать старый вопрос о зависимости пробности золота от генетического типа его месторождений. Этот вопрос остается главной темой многих публикаций и докладов по золоту на упомянутых выше конференциях. В большинстве случаев подтверждается и конкретизируется вывод о понижении пробности золота в ряду от глубинных месторождений к близповерхностным, высказанный еще в начале века В. Линдгеном, В.В. Вернадским и другими учеными. Новые обширные материалы согласуются с высказанной нами мыслью о возрастании в указанном ряду дисперсии величин пробности золота [27, 28].

Обоснования упомянутых положений приводятся в книгах В.Г. Моисеенко, в докладах и публикациях Р.П. Бадаловой, Л.А. Николаевой и других авторов. Варьируют лишь указываемые пределы колебаний сравниваемых величин. Так, для "малоглубинного" золота характерны диапазоны пробности: по В.Г. Моисеенко 640–860 (в отдельных случаях свыше 900); по Л.А. Николаевой – 590–650, причем отмечается и золото пробности 750– до 900; по Р.П. Бадаловой – 750–600 и ниже. Также неодинаковы показатели дисперсии пробности золота среднеглубинных и глубинных месторождений. Вероятно, эти расхождения отражают различия состава золота разных регионов, в большей или меньшей мере представленного в сериях проанализированных образцов. Такие различия мы характеризовали в одной из публикаций 1969 г.

Диапазоны вариаций пробности золота по новым данным оказываются более широкими, чем отмечавшиеся ранее. Мы хотели бы возразить лишь против включения в общие характеристики таких экстремальных для малоглубинного золота величин пробности, как 900 и выше. Столь высокая проба золота, вероятно, являлась следствием его гипергенных преобразований.

К сожалению, обоснованных суждений о природе рассматриваемых закономерностей мало; повторение известных положений, даже при их конкретизации, уже не может нас удовлетворять. В этой связи интерес представляет попытка В.А. Амузинского и его соавторов [2] объяснить вариации дисперсии величин пробности золота их зависимостью от содержания в рудах серебра, концентрация которого возрастает в близповерхностных образованиях. Изучая золото месторождений Якутии и восточных районов СССР, исследователи установили, что при содержании в рудах 1–10 г/т Ag величина пробности золота колеблется в пределах 100–200, а в рудах с большим содержанием серебра эта величина выше на 300–400 единиц. Развивается также мысль о роли содержания серы. В отличие от подобных заключений, высказывавшихся ранее в общей форме [3], якутские исследователи приводят некоторые расчеты и построения (фиг. 1). Однако легко заметить, что связи между содержаниями S в рудах и Ag в самородном золоте не выявляются в полях сингулярных точек, относящихся к рудам одной формации, а сказываются в различии позиций таких полей в целом. Очевидно, что рассматриваемые зависимости не могут быть прямыми, а отражают влияние какого-то фактора, общего для сравниваемых показателей. Исходя из принятых нами основ систематики золоторудных формаций, таким фактором следует считать



Фиг. 1. Соотношение пробности самородного золота и концентрации серы в рудах месторождений Якутии; данные В.А. Амузинского и др. [13] по различным месторождениям

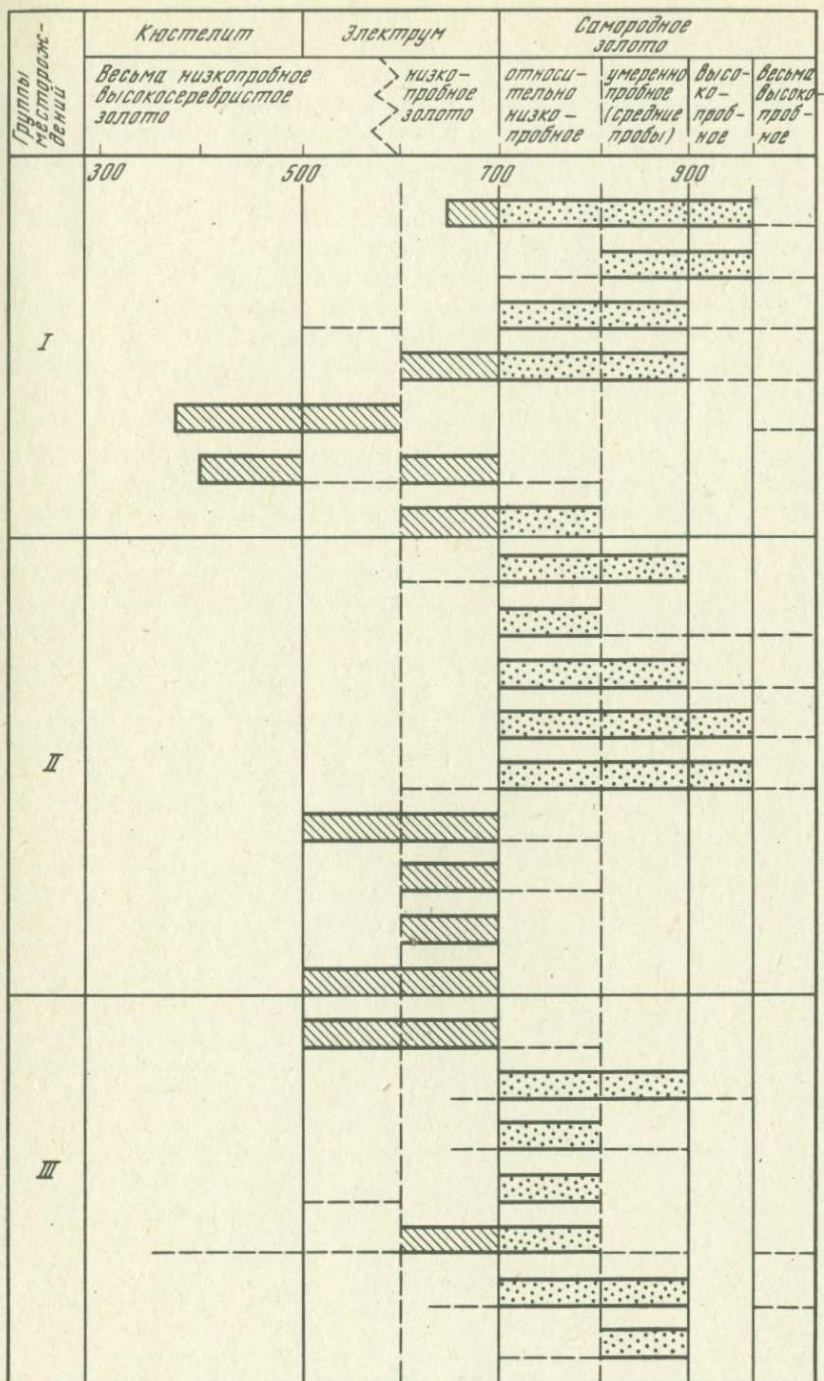
1 — сульфидно-золото-кварцевые; 2 — сульфидно-золото-антимонитовые; 3 — убогосульфидные золото-серебряные; 4 — средняя кривая, по В.А. Амузинскому; 5 — контуры полей фигуративных точек, относящихся к золоту разнотипных месторождений

глубинность рудообразования, предопределившую особенности режима серы, кремнезема и, очевидно, серебра в рудном процессе. Вхождение серебра в кристаллическую решетку самородного золота, как мы полагаем [28], зависело не только от общей концентрации этого элемента в растворах, но и от окислительно-восстановительного режима минералообразования. Это положение получило веское подтверждение в результатах экспериментов М.А. Сахаровой, показавшей, что с увеличением Eh проба кристаллизующегося золота понижается. Интересно, что увеличение кислотности раствора вызывает обратный эффект.

На природу различий пробности золота высказываются и другие точки зрения. Смелая трактовка таких различий была предложена, в частности, Р.О. Берзоном и Г.М. Левитаном [6]. Анализируя пробность золота из разнотипных месторождений Урала, эти исследователи пришли к выводу о главном влиянии характера источников рудного вещества. По их представлениям, золото относительно низкой пробы (784—980) типично для месторождений, связанных с глубинным базальтоидным магматизмом (колчеданных, скарновых, частично сульфидных и сульфидно-кварцевых), а высокопробное — для месторождений, "сопряженных с палингенными коровыми гранитоидами". Опубликованные данные [6], конечно, не исчерпывают всего материала, позволившего сформулировать упомянутый вывод, но то, с чем знакомится читатель, производит впечатление упрощенного подхода к весьма сложному вопросу о признаках различий источников вещества разнотипных месторождений и о возможном месте среди них типоморфных особенностей состава самородного золота. Средние величины пробности золота по выделенным Р.О. Берзоном и Г.М. Левитаном группам месторождений оказались близкими; все они выше 900 (943, 919 и 989 — по 250 определениям). Таким различиям, по нашему мнению, придается неоправданно большое значение.

Привлекают внимание факты, показывающие, что в некоторой части однотипных месторождений присутствует золото резко различной пробности. Р.П. Бадалова [5] убедительно показала это на примерах месторождений Узбекистана (фиг. 2). По ее мнению, количественное соотношение электрума (проба 500 и ниже) и высокопробного золота может служить критерием группировки месторождений и показателем глубинности их формирования. С этим выводом трудно согласиться, поскольку в выделяемые группы отнесены, насколько нам известно, разнотипные по генезису образования. Вместе с тем материалы Р.П. Бадаловой несомненно ценны. Выявленные ею вариации могут указывать на пространственную совмещенность разноглубинного оруденения или на неравномерное развитие гипогенного и гипергенного "облагораживания" самородного золота отдельных месторождений. Однако в каждом конкретном случае для подобных выводов нужны особые доказательства.

Фиг. 2. Распространенность золота разной пробы, по данным Р.П. Бадаловой, в месторождениях Узбекистана
глубинные (группа I), среднеглубинные (группа II) и малоглубинные (группа III)



Основным результатом рассматриваемого раздела исследований явилось уточнение возможности распознавать золото, типоморфное для конкретных рудных формаций. Попутно отметим, что нет необходимости заменять это определение недостаточно четким понятием "генетический тип самородного золота". Не случайно, что Л.А. Николаева [23], предложившая это понятие, в последнее время его почти не использует [24].

Медленно пополняются характеристики малых примесей в золоте, могущих служить показателями генетических типов и формаций золоторудных месторождений. Имеющиеся сведения в большей части разноречивы. Исследователи сходятся на признании типичности примесей: для "малоглубинного" золота — Sb, Te, Mn, "среднеглубинного" — Bi, "глубинного" — Ti; сквозное распространение, по общему мнению, имеют Fe, Cu, Pb.

Значение других примесей оценивается далеко не одинаково (таблица). Так, например, золото с примесями Sn и Pt в более ранних публикациях [35] уверенно считалось типичным для "высокотемпературных" глубинных месторождений, а В.Г. Моисеенко [20] установил распространенность этих примесей в золоте из малоглубинных руд; одновременно в золоте, отложенном на относительно больших глубинах, были обнаружены, казалось бы, несвойственные этим условиям концентрации ртути. Было бы интересным проверить наше предположение об эпигенетическом заражении золота ртутью [28], показав на конкретных примерах распределение ртутьсодержащего золота по отношению к зонам поздних тектонических нарушений. В золоте среднеглубинных месторождений чаще, чем это считалось ранее, фиксируется примесь Sb, Mn, Ti, Cr, а в малоглубинном золоте — Bi, Ni, As [18].

Пока еще неясно, означают ли приведенные данные недостаточную корректность первых оценок типоморфизма малых примесей в золоте или отклонения от таких оценок обусловлены далеко не равным представительством (в сравниваемых совокупностях) образцов золота из разных рудных провинций, обладающих геохимической спецификой. Более надежны приведенные Л.А. Николаевой [24] сведения, относящиеся к одной структурно-фациальной зоне. Здесь в золоте из среднеглубинных и глубинных месторождений содержания Pb и Cu на порядок ниже, а Bi и Cr на порядок выше, чем в образцах золота из малоглубинных месторождений. Ценность этих сведений несколько снижается из-за отсутствия указаний на принадлежность анализированных образцов к ранней или поздней генерации золота, обычно имеющих разный состав.

Признаки геохимической специфики рудных провинций. Большое значение региональных различий состава золота, установленное в предыдущий период [27, 35], в настоящее время подтверждается многими сотнями анализов, в основном количественных спектральных. В полной мере наследуется идея о зараженности золота комплексами металлов, образующими самостоятельные месторождения. Уточняется значение примесей в золоте таких элементов, которые не образуют в данном районе собственных месторождений; многие из них концентрируются в золоте месторождений одной формации, расположенных в разных областях.

Золото разноглубинных месторождений				Литературный источник
малоглубинных	среднеглубинных	глубинных	"сквозных элементов"	
Sb, Hg, As, Te, Se, Mn	Bi, Sn, Ti	Ti, Cr, Ni, Co	Fe, Cu, Pb, Zn	[28]
Sb, Pb, Zn, Mn	Bi -Ti, Sb	Ti, Pb	Fe, Cu, Pb	[18]
Sb, Te, Mn (Ni, Co, Pb, Zn, Bi, As)	Bi	Ti, Pb	Fe, Cu, Pb	[24]
Sb, Sn, Mn (Pt, As, Hg)	Sn, Cr, Ti, Bi, Sb, Zn	Te, Hg	Fe, Cu, Hg, Te, Se	[20]

Ранее мы отмечали регионально изменчивые содержания серебра в "малоглубинном" золоте [27]. Столь же изменчивым оказывается содержание в подобном золоте теллура: в образцах из Забайкалья оно достигает 0, n%, а из Приамурья почти не превышает величины 0,00 n-0,000 n%. Повышенные концентрации селена устанавливаются в золоте отдельных малоглубинных месторождений Востока СССР. В последнее время низкопробное золото с 1,2-1,4% Se обнаружено в Средней Азии (исследования Ю.А. Волкова, Г.М. Чеботарева, И.Х. Хамрабаева и др.).

Выразительны показатели повсеместного заражения золота висмутом в некоторых восточных районах СССР [9], в Забайкалье, Восточном Узбекистане (данные автора, М.И. Новгородовой, Р.П. Бадаловой и др.); во всех этих областях распространена висмутовая минерализация. Примеси As, Cu, Sn, W появляются в самородном золоте там, где золоторудные месторождения ассоциируются с рудопроявлениями указанных металлов. Подобные примеры далеко не единичны.

Причины, определившие региональные различия состава золота, по существу, еще не обсуждались. Исследователями сороковых годов [35] высказано предположение, что ассоциация Au-Hg-Sb явилась следствием общности источника этих элементов. Такое объяснение вероятно, если допустить, что в один и тот же этап возникали разобщенные месторождения разных металлов с широкими перекрывающимися друг друга ореолами их рассеяния. Может быть выдвинута иная гипотеза, согласно которой примеси в золоте в какой-то мере отражают контаминацию золотоносных растворов веществом ранее сформированных руд. Была бы интересной проверка этих допущений при анализе материалов картирования полей рассеяния интересующих нас металлов, а также при моделировании явлений контаминации металлоносных растворов и осаждения из них золота: Полученные данные могли бы служить основой прогнозов, относящихся к наличию на глубине руд определенного состава, соседствованию участков разнотипных руд и т.д.

Показатели зональности месторождений. Зональное распределение золота разного состава в рудных полях было замечено сравнительно давно

[34], но до сих пор изучается фрагментарно, лишь в немногих районах. Общих закономерностей такого распределения пока еще не установлено. В одних районах, например на Чукотке [11], в Алтае-Саянской области и Забайкалье [16], проба золота с глубиной всюду повышается и подсчитывается даже градиент ее повышения — до 10–12 единиц пробыности на 100 м; в других областях, таких, как рудные провинции Казахстана, имеются рудные поля с тенденциями как повышения, так и понижения пробы золота на глубоких горизонтах [10] с преобладанием первой тенденции [21]. Известны многие примеры проявления обратной картины [11, 21 и др.]. В некоторых рудных полях восточных районов СССР распределение золота разной пробы описывается полимодальными кривыми [12].

Значительно меньше сведений о горизонтальной зональности распределения золота разного состава. Так, в золото-сульфидных месторождениях Восточного Саяна А.Ф. Коробейников и его соавторы [16] отмечают факты снижения пробы золота (от 958 до 868 и даже 688) по мере удаления от контактовой зоны интрузива, причем в этом же направлении наблюдается смена типов руд. Не останавливаясь на других примерах, отметим, что критическое замечание вызывает обычно недостаточный анализ рассматриваемых материалов, особенно в связи с общими закономерностями зонального строения рудных полей. Такой анализ нередко заменяется общими упоминаниями о влиянии меняющихся физико-химических условий рудообразования, что мало проясняет вопрос.

Различия генераций золота и их зависимость от состава минеральных ассоциаций. Многочисленные исследования выявили неодинаковый характер таких различий в разных рудных полях. В отдельных работах последних лет приводятся подтверждения известного вывода А.Е. Ферсмана о закономерном "очищении" самородного золота от примесей на поздних стадиях рудообразования [24 и др.]. Вместе с тем все больше выявляется примеров, показывающих обратную картину. Относительно низкая проба характеризует позднее золото месторождений Северо-Востока СССР, Алдана [17], некоторых районов Узбекистана [8].

Причины указанных различий заслуживают особого исследования. В изученных нами случаях [29] повышение содержаний серебра в позднем золоте можно было уверенно связывать с поздней деятельностью богатых серебром растворов; низкопробное золото нарастало на корродированные поверхности ранее образованных агрегатов золота и проникало в них по межзерновым промежуткам. Аналогичные соотношения наблюдались Л.А. Николаевой [24].

Различия малых примесей в одновременных выделениях золота из месторождений Якутии отмечены Н.С. Игумновой и З.П. Приходько [13]. По их данным, ранняя генерация золота содержит Fe, Te, Hg, поздняя, более низкопробная (35% Ag и более) — Cu и Pb; сквозными являются примеси Bi и Mn. В.Г. Моисеенко [20] показал, что в малоглубинных месторождениях Приамурья и некоторых восточных районов СССР от ранних генераций к поздним возрастает содержание в золоте примесей не только Ag, но и Hg, Sb, Sn. Интересно, что одновременно уменьшаются величины отношения $Te : (Te + Se) \cdot 100$ и $As : (As + Sb) \cdot 100$: первое — от 89,5 до 66,7, второе — от 91,7 до 55,0.

Таким образом, минералоги получают еще один показатель типоморфизма генераций самородного золота, может быть, более надежный, чем содержание серебра. Однако использование этого показателя затрудняется из-за малых содержаний примесей и недостаточной чувствительности массовых методов определения их количеств.

Хотелось бы обратить внимание исследователей на необходимость строгой аргументации выводов о принадлежности исследуемых частиц золота к той или иной генерации; такая аргументация, к сожалению, нередко опускается, что снижает убедительность выводов о типоморфизме одновременных выделений золота.

Давно установлено и подтверждается новыми данными влияние состава минеральных ассоциаций на характер и концентрацию примесей в самородном золоте. Г.Н. Гамянин и его соавторы [9] по результатам анализов 102 образцов из месторождений Якутии показали, что выделения золота, извлеченные из арсенопирита, обогащены мышьяком (0,01 — 0,1%), из галенита — свинцом (до 0,08%), из антимонита — сурьмой (до 0,05%). Включения упомянутых минералов в пробах золота не обнаружены, хотя нельзя отрицать возможности их присутствия в виде тонкодисперсной вкрапленности. Не исключается и влияние диффузионного обмена металлами между контактирующими зернами минералов, что было ранее указано М.С. Сахаровой [31].

В ряде случаев концентрация примесей в золоте не обнаруживает прямой зависимости от состава вмещающих минералов. Например, в месторождениях Казахстана выделения самородного золота, ассоциирующиеся с халькопиритом, пиритом или теллуридами, содержат почти одинаковые количества меди (от 0,30 до 0,35%) и теллура (от 0,04 до 0,07%) [33].

Признаки эндогенных преобразований руд. Исследования В.Г. Моисеенко [19], убедительно показавшие, что состав самородного золота существенно меняется при термических воздействиях на руды, в большой мере стимулировали внимание минералогов к признакам метаморфизма золоторудных образований. В новых публикациях В.Г. Моисеенко [20] излагает результаты продолжающихся им экспериментальных исследований, обосновывающих вывод о диффузионной подвижности примесей в золоте в условиях повышенных температур. Доказывается также возможность диффузионной перегруппировки золота в рудах даже при относительно низких температурах — 100–300°C.

Заслуживают внимания работы якутских минералогов, установивших, что проба золота резко повышается не только в пределах экзоконтактных ореолов интрузивов, но и там, где на золотокварцевое оруденение была наложена поздняя сурьмяная минерализация [9, 12 и др.]. Установлено, что в метаморфизованных рудах восточных районов СССР, сформировавшихся в "добатолитовый" период, золото сохраняет примеси сурьмы и меди. Если не допускать возможности последующего заражения золота этими элементами, следует признать, что тенденция очищения его от примесей при метаморфизме руд проявляется не повсеместно. Неполное очищение золота может быть связано с блокированием примесей границами блоков мозаики, зерен или другими скоплениями дислокационного характера.

Создается впечатление, что интерес минералогов к вопросам морфологии золота в последние годы несколько ослабевает; в печати они освещались редко и мало были затронуты на последнем совещании по проблеме типоморфизма минералов. Вместе с тем мы убеждены, что морфологическое направление исследований, одно из древнейших в изучении золота, далеко не исчерпало своих возможностей.

В наших публикациях сороковых—пятидесятых годов и монографии 1973 г. были намечены лишь общие пути раскрытия природы вариаций форм золотин и самородков. Трудно согласиться с Л.А. Николаевой [24], полагающей, что упомянутые публикации делают излишним последующий анализ морфологических особенностей золота; исследования самой Л.А. Николаевой, как и ряда других минералогов, дают новые интересные материалы для такого анализа.

Формы разновременных выделений золота и их зависимость от минеральной среды. Характеристика такой зависимости являлась темой многих сообщений на упомянутом выше совещании. Исследователи Якутии [9] отметили, что в изученных ими месторождениях Востока СССР удлиненные кристаллы золота и их сростки чаще встречаются в арсенопирите и в сульфоантимонитах, видимо, подчиняясь ослабленным направлениям в их зернах, а каркасные — в агрегатах галенита и сфалерита. Примечательны округлые, частью полигональные формы включений золота в антимоните, отмеченные в сообщении А.Я. Жданова на том же совещании. Если учесть возможные явления регенерации золота в период поздней сурьмяной минерализации, то такие включения могут быть отнесены к метаморфогенным (доращение реликтовых частиц в процессе переотложения золота).

На многих примерах доказывается, что ранняя генерация золота представлена преимущественно каплевидными и амебообразными частицами (мельчайшие из них, по нашим данным, — монокристалльные), а поздние его выделения — чаще ксеноморфные, неправильных очертаний (материалы Н.М. Давиденко, В.Г. Моисеенко, Ю.С. Бермана, А.И. Игумновой и др.). Эти данные, известные и в предыдущий период исследований, дополняются конкретными материалами наблюдений, преимущественно по восточным районам СССР. Подобные материалы сохраняют свое значение при суждениях о времени и условиях кристаллизации золота.

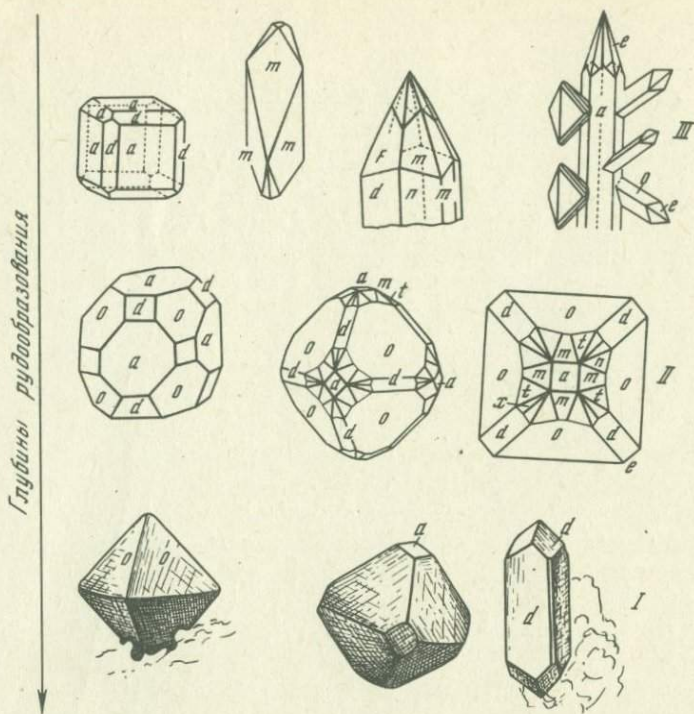
Особенности форм кристаллов золота как генетические признаки. Описания ограненных индивидов золота, многочисленные в литературе XVIII и начале XX в., появляются в печати все реже. Это связано, с одной стороны, с резким уменьшением частоты встречаемости относительно крупных кристаллов золота, наиболее характерных, как мы полагаем, для верхних частей рудных столб в (во многих месторождениях уже отработанных), а с другой — с трудностями кристаллографического изучения мелких и ультрамелких кристаллов, которыми представлена главная масса тонкодисперсного золота. Есть основания предполагать, что изучение морфологии микрочастиц золота, несомненно изменчивой в за-

висимости от минеральной среды и условий образования центров кристаллизации золота, откроет новую страницу в исследованиях золотоносных образований. В этой связи интерес представляют суждения Р.А. Амосова и В.Ф. Гуреева [1] о способах зарождения индивидов золота на поверхностях зерен других минералов и в телах таких зерен, в местах дефектов их структуры. Выводы базируются на известных представлениях о дислокационном механизме подобных явлений, и хотя аналогии, например с кристаллами SiC и CdI, кажутся слишком далекими, постановка вопроса в этом плане вполне оправдана. Интересной и практически важной представляется задача изучения зависимостей форм и расположения микрорекристаллов золота от характера и топологии дефектов кристаллических структур "матрицы".

Сведения о формах относительно крупных кристаллов золота при всей их ограниченности представляют большую ценность. Вышли в свет статьи, посвященные искаженным формам роста и растворения кристаллов золота [7, 25], характеристикам кристаллов золота из Украины [15 и др.]. Прекрасные фотографии и детальное описание сростков кристаллов и дендритов золота из восточных районов СССР содержатся в книгах Н.М. Давиденко [11], В.Г. Моисеенко [20]. Большинство кристаллов, судя по опубликованным изображениям, относится к гемиидиоморфным индивидам, вероятно, росшим в неоднородной среде или в полостях интратрудного выщелачивания. Нам посчастливилось обнаружить признаки расщепленного роста кристаллов золота [27]; впоследствии они наблюдались также Л.А. Николаевой [24] и другими исследователями. Что касается форм скелетного роста, описанных некогда Р. Хелмхаккером, А. Купфером, а в последние десятилетия нами, то их характеристики практически не пополняются.

Данные об условиях нахождения кристаллов в общем согласуются с ранее намеченными закономерностями усложнения гранных форм индивидов золота и увеличения роли дендритных и дендритоидных выделений по мере перехода от глубинных месторождений к малоглубинным, а в пределах месторождений — от ранних продуктивных ассоциаций к поздним [27, 28] (фиг. 3). Однако остается неясным, какие же условия предопределили вариации таких форм в пределах одних и тех же месторождений и даже в одних и тех же друзах кристаллов золота? Исследования конвергентности кристалломорфологических особенностей золота остаются задачей будущего.

В рассматриваемом плане многообещающим представляется начало работ Н.З. Евзиковой. Ею совместно с Р.П. Бадаловой изучены многочисленные кристаллы золота (свыше 1000 из 200 проб) из месторождений Узбекистана и показано кристалломорфологическое различие золота Западного и Восточного Узбекистана (развитие соответственно октаэдрических или кубических граней). Эти особенности исследователи объясняют разным геологическим строением регионов [4]. Упомянутые зависимости, очевидно, не непосредственные; можно полагать, что они проявляются в связи с господством в сравниваемых провинциях разных золототрудных формаций, развитие которых осуществлялось при неодинаковых физико-химических параметрах рудообразования. Мы склонны с осто-

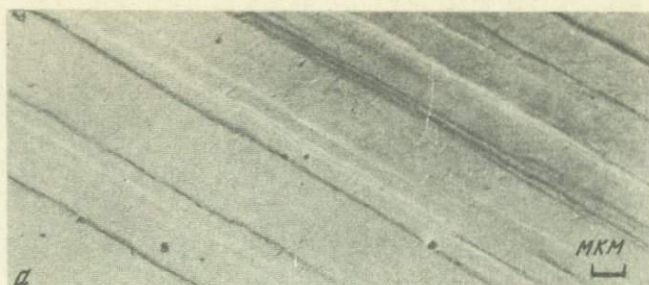


Фиг. 3. Тенденция усложнения гранных форм индивидов самородного золота по мере перехода от глубинных (группа I) к малоглубинным (группа II) месторождениям

рожностью относиться и к предположению этих авторов о тенденции смены кубических форм октаэдрическими в продуктивных зонах месторождений. Основания для такого предположения (более позднее развитие граней {100} и соответствие октаэдрического габитуса кристаллов "закону Браве") пока еще недостаточны. Материалы наших наблюдений показывают, что в продуктивных зонах рудных полей встречаются изменчивые сочетания кристаллов золота, гранные формы которых более сложны, чем за пределами этих зон.

Можно надеяться, что дальнейшие исследования Н.З. Евзиковой уточнят намечающиеся закономерности.

Индикаторные значения рельефа поверхности золотин. Важнейшей особенностью характеризуемых поверхностей является развитие на них ступенчатости — то грубой, видимой в лупу, то обнаруживаемой лишь на электронно-микроскопическом уровне. Первые характеристики ступенчатого рельефа граней кристаллов золота были опубликованы еще в прошлом веке Г. Ратом, В. Левисом, П.В. Еремеевым. Позже ступенчатые скульптуры были обнаружены нами на поверхности золотин неправильной формы, заключенных в кварце. Зависимость ориентировки ступеней от кристаллографических направлений основных индивидов золота и сохра-



Фиг. 4. Тончайший рельеф поверхности кристаллических зерен золота

а — впадины на выходах плоскостей скольжения, разделяющие системы линейных ступеней роста; угольно-желатиновая реплика, увел. 4000; *б* — дендритовые автэпитаксические наросты золота на поверхности деформированной золотины с сетью плоскостей скольжения; целлюлозно-угольная реплика, увел. 4000; электронномикроскопические снимки К.Е. Фроловой

нение их форм при соприкосновении с различно ориентированными зернами кварца позволили отнести их к скульптурам дорастания зерен золота в узких полостях, образованных при опережающем выщелачивании ранее возникших минералов. Отсюда следует, что ступенчатая скульптура далеко не всегда может рассматриваться как признак индукционных поверхностей индивидов золота в эпитаксических сростках их с другими минералами.

Особенности микрорельефа поверхности кристаллов и зерен золота заслуживают детального изучения как возможные показатели степени пересыщения растворов (высота ступеней роста) и синминерализационных напряжений (выходы плоскостей скольжения по (111) индивидов золота, часто фиксируемые впадинами между ступенями роста) (фиг. 4,а). В ряде случаев нам удалось обнаружить мельчайшие автоэпитаксические наросты позднего золота на поверхности деформированных золотин; они имели вид пленок, кристаллов или плоских дендритов, закономерно ориентированных (фиг. 4,б). Это позволило подчеркнуть значение автоэпитаксии при отложении или переотложении золота [27, 28]. Отдельные общие высказывания в этом плане встречаются в литературе последних лет, но материалы новых наблюдений, к сожалению, не приводятся.

ТИПОМОРФИЗМ СТРУКТУР И СУБСТРУКТУР ВЫДЕЛЕНИЙ ЗОЛОТА

Типоморфное значение структур индивидов и агрегатов самородного золота в докладах, представленных на упомянутых выше совещаниях, почти не рассматривалось. Авторы ограничивались общими упоминаниями о проведенном ими изучении таких структур [6] или указанием на однородную зернистость выделений золота [13]. Более широко структуры агрегатов золота исследовались Л.А. Николаевой и Н.Б. Бархударян; основные их положения содержатся в книге Л.А. Николаевой [24].

Рассматриваемым вопросам посвящены специальные главы нашей монографии 1973 г. и ряд статей, написанных нами совместно с М.И. Новгородовой; известное внимание им уделяли в своих публикациях Р.П. Бадалова, В.Г. Моисеенко, Г.С. Попенко и др.

Структуры агрегатов и индивидов золота как индикаторы условий рудообразования. Новые данные в основном подтверждают ранее намеченные нами закономерности расположения зерен, растущих от границ с зернами других минералов, зависимости величины индивидов золота от общего размера золотин и самородков, возрастание контрастности зонального строения кристаллов по мере перехода от глубинных месторождений к малоглубинным. Общие высказывания в этом плане и дополнительные фактические материалы имеются в книгах Л.А. Николаевой и В.Г. Моисеенко, а также в статьях других исследователей самородного золота. Попытка углубленного анализа дислокационного механизма роста индивидов золота содержится в упоминавшейся выше работе Р.А. Амосова и В.Ф. Гуреева, но она не сопровождается детальным изучением структуры таких индивидов.

Очевидно и этот вопрос, как и ряд других, указанных выше, должен служить предметом исследований на следующем этапе изучения типоморфизма золота. Важна при этом постановка экспериментов по росту кристаллов золота, начатых еще в начале века и пока не нашедших своего продолжения. Остается неясным типоморфное значение двойников золота, по нашему мнению, имеющих разное происхождение — рос-

товое и деформационное ("механические" двойники). Л.А. Николаева, признавая это положение, отмечает преобладание двойников второго типа, но обоснования такого вывода пока недостаточны.

Мозаичные субструктуры и слоистость индивидов золота, описанные в ряде наших публикаций [27, 29 и др.], продолжают исследоваться лишь в коллективе ИГЕМ АН СССР. Новые данные, полученные нами совместно с М.И. Новгородовой, выявили различия конфигурации фронтальных частей слоев и их неоднородность, однако значение таких различий еще не установлено.

Структуры и субструктуры выделений золота как показатели эпигенетических процессов. В последнее десятилетие стали уверенно развиваться представления об интра- и пострудных изменениях структуры золотин при динамических и термических воздействиях на руды. Первые доказательства существования природных структур рекристаллизации деформированного золота, полученные нами и А.И. Фасталовичем в период 1941—1951 гг. [29 и др.], были пополнены затем С.В. Яблоковой, Л.А. Николаевой, Г.С. Попенко и др. Эксперименты В.Г. Моисеенко [19, 20] и Н.А. Калиткиной [14] выявили признаки дезинтеграции зерен при их прогревании и показали тенденцию удаления из них легкоподвижных примесей.

В нашей монографии 1973 г. развивается мысль, согласно которой современные структуры золотин и самородков в большой мере явились результатами их эпикристаллизационных преобразований: полигонизации или укрупнения индивидов, диффузионного перераспределения в них примесей, развальцевания блоков мозаики, возникших в процессе роста кристаллов, перекристаллизации и т.д. Распространенность этих явлений подтверждается также результатами исследований Л.А. Николаевой [23, 24]. Указываемые признаки преобразований золота во многом согласуются с отмеченными нами; это двойники прорастания, изгибы двойников, "линии скольжения" и появление в связи с ними новых зерен, исчезновение зон роста и границ зерен, периферические зоны скопления Ag в золотилах и т.д. Используются также известные положения о рекристаллизации как о причине развития полиэдрически-зернистых структур. Приводимые Л.А. Николаевой материалы несомненно интересны. Впечатление от них снижается лишь из-за формулировок выводов, в известной мере декларативных. Это относится, в частности, к заключениям о "многофазности" выделений золота и о структурах распада в них. С удовлетворением отмечая, что Л.А. Николаева присоединяется к развиваемой нами концепции природного "старения" золото-серебряных твердых растворов, мы хотели бы напомнить, что наши заключения высказывались в осторожной форме, в виде гипотезы [27, 28] и лишь в последнее время подтверждены некоторыми данными, в частности обнаруженными М.И. Новгородовой типичными решетчатыми структурами распада в золотилах. Уверенность, с которой Л.А. Николаева относит к продуктам распада каплевидные, дендритовидные и даже угловатые включения одного золота в другом, представляется нам неоправданной, а суждения о новообразованиях разных фаз при распаде несколько упрощенными.

Данные о диагностике фаз Л.А. Николаевой не приводятся, если не считать указаний на высокую пробу "включений". Такие указания в совокупности с приводимыми микрофотографиями наводят на мысль о гипергенной природе новообразованных фаз высокопробного золота. В изученных нами случаях фазы выделения были существенно обогащены серебром. Большие материалы наблюдений, накопленные Л.А. Николаевой при изучении самородного золота, не нашли должного отражения в обоснованиях выводов, по-видимому из-за ограниченности объема книги, при стремлении ее автора возможно шире охватить вопросы типоморфизма метаморфогенных структур золота; однако это — не лучшее решение вопроса.

Несомненно интересны попытки Л.А. Николаевой установить признаки многократных повторений процессов преобразования структур золотин, в частности по реликтовым включениям одного золота в другом. Обнаруженные ею факты развития межзерновых полостей в агрегатах золота и наличие зон промежуточного состава около поздних выделений низкопробного золота в высокопробном должны войти в комплекс индикаторов метаморфизма золотых руд. Эти данные, насколько нам известно, уже нашли практическое применение. Л.А. Николаевой выполнены эксперименты, воспроизводящие некоторые метаморфогенные структуры золота при относительно низкой температуре (380°C) в короткий период (72 часа) при давлении 700—1000 бар. При этом выявились различные, часто противоположные друг другу эффекты: в одних случаях первичные зерна сохранились, но приобрели одинаковую ориентировку (о которой автор судит лишь по равномерному протравливанию срезов зерен, что вряд ли достаточно), а границы их стали более четкими, в других — зерна укрупнились, в третьих — произошла их грануляция. Беглые описания опытов и иллюстрирующие их, к сожалению, очень нечеткие микрофотографии структур золота не дают оснований судить о справедливости выводов исследователя и тем более понять причины столь различных результатов.

Индикаторное значение включений в золоте. Наиболее важны данные, позволяющие судить о природе существенно газовых включений в зернах и агрегатах золота. Такие включения, впервые обнаруженные Л.А. Николаевой [22] в золотилах из россыпей и позднее неоднократно наблюдавшиеся нами, В.Г. Моисеенко и другими минералогами в "рудном" золоте, могут служить главными показателями состава минералообразующих сред в период кристаллизации самородного золота. По нашему мнению, в избирательном накоплении в капсулах газов, в основном CO_2 , "повинны" гидрофобность поверхностей растущих индивидов золота и прочность адгезии на них газов, выделяющихся из металлоносных растворов. Наличие в многофазных включениях петрогенных элементов, обнаруженных нами и нашими соавторами при помощи электронного микроскопа, было объяснено контаминацией растворов реликтовым веществом пород, на границе с которыми обычно концентрируется золото в рудах [30].

Детальное исследование многофазных включений в золоте было проведено В.Г. Моисеенко, показавшим, что растворы, капсулированные в

индивидах "малоглубинного" золота, отличались от таковых в золоте, отложенном на более значительных глубинах: высоким содержанием калия, наличием фтора, меньшей величиной рН, более высоким окислительно-восстановительным потенциалом. Интересны также сведения В.Г. Моисеенко о наличии ультрамелких включений кварца в золоте, однако природа их еще недостаточно ясна.

В целом при изучении типоморфизма включений в золоте сделаны лишь первые шаги, однако они уже дают обнадеживающие результаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные данные далеко не полностью характеризуют современные представления о типоморфизме самородного золота, освещая лишь отдельные фрагменты их общей картины. Мы сознательно не касались результатов исследований золота в зоне гипергенеза, обсуждавшихся в докладах на специальных совещаниях по проблемам кор выветривания и зон окисления рудных месторождений. Не рассматривались типоморфные физические свойства самородного золота, поскольку область их исследований остается почти "целинной" (если не считать отдельных работ по микротвердости этого минерала), типоморфизм золотоносных минеральных парагенезисов и другие, не менее важные вопросы, заслуживающие особого анализа.

Ограничивая рамки обзора материалами, изложенными на совещании по типоморфизму минералов, проведенном в 1977 г., и основными публикациями близкого характера, мы сосредоточили внимание на работах, определяющих индикаторное значение особенностей состава, форм и структур выделений золота в рудах. Основные выводы, вытекающие из их анализа, заключаются в следующем.

1. Современный период исследований типоморфизма самородного золота характеризуется резким увеличением объемов фактических материалов, особенно относящихся к пробе золота, в несколько меньшей мере — к малым примесям в нем.

2. Выявленные эмпирические закономерности в совокупности с геологическими данными позволяют судить: о формационной принадлежности месторождений; о геохимической специфике регионов и возможной близости месторождений золота к зонам инородной минерализации; о зональности и уровне эрозионного среза отдельных рудных полей (в которых выявлена закономерная изменчивость золота с глубиной); о составе золотоносных растворов и влиянии среды осаждения золота; о посткристаллизационных преобразованиях, перегруппировке золота и метаморфизме руд.

Возможности использования типоморфных особенностей золота для генетических построений и прогнозных оценок рудоносных территорий с каждым годом возрастают.

3. Анализ полученных данных ограничивается установлением преимущественно эмпирических закономерностей (степени типичности тех или иных особенностей золота для рассматриваемых условий). Более углуб-

ленное исследование зависимостей таких особенностей от влияния конкретных факторов минералообразования во многом остается задачей будущего, причем одной из первоочередных в минералогии золота. Ее осуществление будет связано с развитием экспериментальных и теоретических работ по условиям кристаллизации и преобразования золота.

4. Продолжает сохранять свое значение задача накопления фактических данных, характеризующих особенности самородного золота в конкретных месторождениях, рудных полях и районах. Учитывая то, что на условия кристаллизации и эпикристаллизационные преобразования рудного вещества влиял ряд факторов, необходимо анализировать сопоставимые данные, т.е. сравнивать особенности золота одной генерации из однотипных минеральных агрегатов, в зонах, занимающих сходное положение в рудных полях, и т.д. Без этого выводы об индикаторном значении золота могут быть лишь весьма приближенными. Очевидно, что материалы минералогических наблюдений должны интерпретироваться в тесной связи с геологическими построениями и данными по геохимии регионов.

Основной целью исследований продолжает оставаться создание системы знаний о зависимостях варьирующих особенностей золота от генезиса руд, характера среды, металлогении регионов, которые могли бы лечь в основу разработки новых критериев для поисков и оценки месторождений золота.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р.А. Амосов, В.Ф. Гуреев.* К онтогении самородного золота. — Труды ЦНИГРИ, 1971, вып. 96, ч. 1.
2. *В.А. Амузинский, Г.С. Анисимова* и др. Зависимость пробы самородного золота от состава руд. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций. М., 1977.
3. *Р.П. Бадалова, С.Т. Бадалов.* О генетическом значении пробности золота в золоторудных месторождениях Узбекистана. — Узб. геол. журн., 1964, № 5.
4. *Р.П. Бадалова, Н.З. Евзикова.* Первый опыт кристалломорфологического анализа золота из месторождений Узбекистана. — Зап. Узб. отд. Всес. минерал. о-ва, 1978, вып. 31.
5. *Р.П. Бадалова.* Пробность золота как признак глубины формирования месторождений Узбекистана. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций. М., 1977.
6. *Р.О. Берзон, Г.М. Левитан.* Некоторые типоморфные особенности золота уральских месторождений. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций. М., 1977.
7. *Г.П. Волярович, С.С. Николаев, Г.А. Хамидулин.* Необычные формы кристаллов золота. — В кн.: Генетические особенности и общие закономерности развития золотой минерализации Дальнего Востока. М.: Наука, 1966.
8. *А.М. Гаврилов.* О времени выделения золота на одном из месторождений Западного Узбекистана. — Труды ЦНИГРИ, 1968, вып. 79.
9. *Г.Н. Гамянин, Н.И. Петрова.* Состав и морфология самородного золота как отражение условий рудоотложения. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций. М., 1977.
10. *В.М. Гришин, Е.А. Косяк.* О причинах колебания пробности золота. — В кн.: Геология, геохимия и минералогия золоторудных районов Казахстана, 1968.
11. *Н.М. Давиденко.* Минеральные ассоциации и условия формирования золотоносных кварцевых жил Западной Чукотки. Новосибирск: Наука, 1975.

12. Ю.А. Жданов, В.М. Суплецов, З.П. Приходько. Вариации пробности золота Сентачанского рудного узла. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций. М., 1977.
13. Н.С. Игумнова, З.П. Приходько. Типоморфные особенности золота из первичных и окисленных руд месторождения Лебединского. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций. М., 1977.
14. Н.А. Калиткина. Изучение процессов укрупнения и дезинтеграции золота в пирите и арсенопирите. — Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология, 1971, № 5.
15. В.Н. Квасница, Ю.А. Кузнецов, И.К. Лытыш. Кристалломорфология самородного золота из некоторых рудных районов Украины. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 8.
16. А.Ф. Коробейников, А.Д. Миков, И.П. Ланцев. Типоморфные особенности золота. — В кн.: Проблемы генетической информации в минералогии. Сыктывкар, 1976.
17. А.А. Ким, И.П. Ланцев. О химическом составе золота из месторождений Центрального Алдана. — В кн.: Минералогия золота. Владивосток, 1974.
18. И.П. Ланцев и др. К вопросу о распределении элементов-примесей в самородном золоте из различных месторождений. — Труды ЦНИГРИ, 1971, вып. 96, ч. 1.
19. В.Г. Моисеенко. Метаморфизм золота месторождений Приамурья. Хабаровск, 1965.
20. В.Г. Моисеенко. Геохимия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока. М.: Наука, 1977.
21. В.А. Нарсеев. Зональность распределения золота различной пробности на некоторых месторождениях Казахстана. — В кн.: Минералогия и геохимия месторождений благородных металлов Казахстана. Алма-Ата, 1969.
22. Л.А. Николаева. Газовые включения в самородном золоте. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1954, ч. 83, вып. 4.
23. Л.А. Николаева. О понятии "генетический тип" и "генетическая разновидность" самородного золота. — Труды ЦНИГРИ, 1967, вып. 32.
24. Л.А. Николаева. Генетические особенности самородного золота как критерии при поисках и оценке руд и россыпей. М.: Недра, 1978.
25. М.И. Новгородова, Г.И. Неронский. Об искаженных формах кристаллов золота из россыпей Приамурья. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 3.
26. Н.В. Петровская. Морфологические и структурные особенности самородного золота. — В кн.: Материалы по геологии золота и платины. М.: ОНТИ, 1947.
27. Н.В. Петровская. Типоморфизм и некоторые черты генезиса самородного золота в убогосульфидных рудах формации малых глубин. — В кн.: Типоморфизм минералов. М.: Наука, 1969.
28. Н.В. Петровская. Самородное золото. М.: Наука, 1973.
29. Н.В. Петровская, В.А. Новиков и др. Особенности самородного золота как показатели генезиса близповерхностных третичных месторождений Приамурья. — Геол. рудн. месторожд., 1971, № 1.
30. Н.В. Петровская, М.И. Новгородова, А.И. Целин. О химическом составе реликтов минералообразующей среды в самородном золоте. — Геол. рудн. месторожд., 1975, № 5.
31. М.С. Сахарова. Изучение состава самородного золота методом рентгеноспектрального микроанализа. — Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 2.
32. М.С. Сахарова, Ю.А. Батракова, С.К. Ряховская. Типоморфизм минералов ряда золото-серебро в свете экспериментальных данных. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций. М., 1977.
33. Э.М. Спиридонов, Н.Ф. Соколова, Н.Г. Шумкова. Новые типы минеральных ассоциаций самородного золота Северо-Казахстанской провинции. — В кн.: Минералогия золота. Владивосток, 1974.
34. N.C. Gay. A review of the geochemical characteristics of gold in ore Deposits. — Econ. geol. Research unit. Inf. circ. N-12 (70 p.), 1963.
35. H.V. Warren, R.M. Thompson. Minor elements in gold. — Econ. geol., 1977, vol. 39, N 7.

*М.И. Новгородова, Г.Н. Гамянин, А.И. Цепин,
Р.В. Кортман, И.А. Чижова*

ТИПОМОРФИЗМ ЗОЛОТОНОСНЫХ СУЛЬФИДОВ И ИХ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ

Среди золотоносных сульфидов, содержащих тонкодисперсное золото, наиболее распространены пирит и арсенопирит. Средние концентрации золота в других сульфидах (сфалерите, халькопирите, антимоните, блеклой руде и др.) невысоки, а повышенные концентрации почти всегда связаны с присутствием включений относительно крупного (и, как правило, эпигенетичного по отношению к сульфидам) золота. В настоящей работе типоморфизм золотоносных сульфидов рассматривается лишь на примере пирита и арсенопирита. Используются материалы II Совещания по типоморфизму минералов (декабрь 1977 г., Москва), литературные сведения и новые данные авторов.

О ВРЕМЕНИ И МЕСТЕ ОБРАЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ ЗОЛОТОНОСНЫХ СУЛЬФИДОВ В РУДНОМ ПРОЦЕССЕ

Во всех типах золоторудных месторождений большая часть золотоносных пирита и арсенопирита связана с ранними минеральными ассоциациями. К их числу относятся как ассоциации сульфидов в околожильно измененных породах, так и в рудных жилах. Количественные соотношения ранних минеральных ассоциаций и поздних (как правило, более сложного минерального состава, с относительно крупными выделениями самородного золота) определяются формационной принадлежностью месторождений, за основу систематики которых приняты представления Н.В. Петровской [8].

Наиболее интенсивно развиты ранние золотоносные минеральные ассоциации в глубинных месторождениях. В последних известна группа золото-сульфидных месторождений, в которых тонкодисперсное золото, сконцентрированное в сульфидах, составляет основную часть всего золота месторождений. Золотоносные сульфиды насыщают зеленые сланцы, содержащие то или иное количество углистого и графитистого материала, а также линзовидные и прожилковые обособления карбоната и кварца. Наряду с пиритом и арсенопиритом присутствуют пирротин, магнетит, гематит; характерны рутил, лейкоксен, иногда сфен. Количества окислов железа и титана в некоторых глубинных месторождениях составляют 5–10% от общей массы прожилково-вкрапленных руд, определяя специфичный Au–Fe–Ti геохимический профиль ранних ассоциаций. На долю сульфидов в околорудных ореолах приходится 70–80% рассеянного золота, и при значительном содержании сульфидов такие ореолы могут входить в контуры промышленных рудных тел.

Предрудные, нередко зональные метасоматиты, сложенные кварцем, серицитом, альбитом, карбонатом и хлоритом с вкрапленностью пирита и арсенопирита первых генераций, составляют своего рода минеральный "фон" месторождений, на котором обычно выделяются локальные зоны повышенной сульфидной минерализации (руды прожилково-вкрапленного типа) или серии жильных тел с повышенными концентрациями золота (руды кварцево-жильного типа). В составе минеральных ассоциаций, участвующих в сложении таких рудных тел, присутствуют высокзолотоносные пирит и арсенопирит вторых генераций. По времени образования к ним наиболее близки железо-магнезиальные карбонаты (анкерит, реже доломит и сидерит). В ряде месторождений Сибири, Южного Урала и Западного Узбекистана удается выделить кварц-анкерит-пиритовую и кварц-анкерит-пирит-арсенопиритовую минеральные ассоциации, наложенные на предрудные метасоматиты. При повсеместном сонахождении золотоносных сульфидов и железо-магнезиальных карбонатов наблюдаются признаки несколько более позднего образования сульфидов, а иногда и прямого замещения ими карбонатов. Последнее свидетельствует о не строго равновесных соотношениях между этими минералами и возможном заимствовании части железа сульфидов из вещества карбонатов. При минералогическом картировании участки распространения этих рудных ассоциаций картируются в виде линейных зон, приуроченных к системам тектонических нарушений.

В наиболее золотоносных участках месторождений Западного Узбекистана и Алтая арсенопирит в составе ранних ассоциаций резко преобладает над пиритом. Однако известны и обратные соотношения (некоторые участки рудных полей Алтая и Сибири). Учитывая близкое по времени отложение обоих минералов и, следовательно, близкие физико-химические параметры кристаллизации, вариации их количественных соотношений можно объяснить в основном изменчивостью химического потенциала мышьяка в рудном процессе. Иногда удается установить зависимость таких вариаций от степени железистости вмещающих пород и большей или меньшей концентрации в них железистых и железо-магнезиальных карбонатов. По материалам В.Н. Сорокина, 1971 г., в одном из рудных полей Алтая количество пирита в минерализованных аргиллитах с обильными линзовидными прослоями сидеритов составляло 3,6%, арсенопирита — 1,8%, тогда как в туфогенно-осадочных породах того же рудного поля арсенопирита было в два раза больше, чем пирита.

В малоглубинных месторождениях золото-кварцевого типа, обычно содержащих малые количества сульфидов, золотоносны также ранние генерации последних. В месторождениях Восточного Узбекистана золотоносен пирит, входящий в состав предрудных кварц-гидрослюдистых аргиллитов, тогда как пирит из зон пропилитизации практически не содержит золота [12]. Пирит характерен и для кварц-гидрослюдистых и кварц-адуляровых метасоматитов Охотско-Чукотского вулканогенного пояса и Забайкалья. Количественные содержания золотоносного пирита в рудах малоглубинной формации колеблются в широких пределах, арсенопирит в ассоциации с ранним пиритом встречается крайне редко.

Таким образом, во всех разноглубинных месторождениях непременно спутниками золотоносных сульфидов ранних генераций являются нерудные минералы: березит-лиственитовой фации — для глубинных и кварц-гидрослюдистых аргиллитов — для малоглубинных месторождений. По мере развития рудного процесса они сменяются ассоциацией золотоносных сульфидов с кварцем карбонатами, а местами с альбитом. Детальные минералогические наблюдения показывают, что ультрамелкие вкрапления самородного золота, заключенные в зернах сульфидов, не всегда являются мономинеральными. Довольно часто обнаруживаются мельчайшие сростки микронных частиц золота, сульфидов и теллуридов Cu, Pb, Zn, Hg, Bi, Sb. Состав такого рода микроассоциаций различен в месторождениях разных минеральных типов и, как правило, повторяет состав более поздних минеральных ассоциаций золотых руд (материалы М.И. Новгородовой, 1970 г.). Это обстоятельство позволяет рассматривать состав микроассоциаций тонкодисперсного золота как типоморфный признак руд разных минеральных типов.

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЗОЛОТОНОСНЫХ СУЛЬФИДОВ

Материалы авторов и литературные данные свидетельствуют об изменении свойств пирита и арсенопирита в зависимости от золотоносности этих минералов, причем такие изменения неодинаковы в месторождениях различных формационных типов.

Размеры и морфология зерен золотоносных сульфидов. Как показывает гранулометрический анализ, наиболее золотоносными оказываются мелкозернистые разновидности как пирита, так и арсенопирита. В ряде случаев этот факт объясняется тем, что нередко более крупнозернистые выделения относятся к продуктам перекристаллизации ранних генераций сульфидов, и обедненность их золотом можно объяснить явлением автолизии. Однако подобная же закономерность отмечена и для зерен сульфидов одних и тех же генераций, что, видимо, зависит от кинетики процесса кристаллизации золотоносных сульфидов и, возможно, связано со степенью пересыщения растворов, наибольшей на ранних стадиях кристаллизации. Это допущение подтверждается характером распределения примеси золота в сульфидах; наибольшие концентрации золота тяготеют к центральным частям зерен, что подтверждается как результатами электронно-зондового сканирования, так и опытами по селективному растворению золотоносных сульфидов [3].

Обычными являются признаки усложнения форм кристаллов пирита по мере увеличения в них содержания Au: от простых кубических форм к сложным комбинациям куба, пентагондодэкаэдра и реже октаэдра. Закономерная смена габитуса кристаллов пирита от $\{100\}$ к $\{100\} + \{210\}$ и $\{210\}$ устанавливается для руд месторождений как малых глубин [12], так и глубинных [14]. Золотоносный арсенопирит образует мелкие длинноугольчатые кристаллы, вытянутые по оси с; наиболее обычна габитусная форма $\{210\}$; распространены двойниковые сростки по $\{100\}$ и $\{001\}$.

Для золотосодержащих пирита и арсенипирита характерна тонкая внутренняя зональность зерен. Наблюдения показывают, что микронные включения частиц самородного золота приурочены к тем палеоповерхностям роста кристаллов, которые маркируют изменение рисунка тонкой зональности. При изучении срезов кристаллов пирита, например, нередко наблюдаются неровные, с изъеденными коррозионными границами контуры "захороненных" граней куба, свидетельствующие о существовании кратковременных периодов растворения в процессе роста кристаллов. Эти особенности внутреннего строения кристаллов золотосодержащих сульфидов связаны, видимо, с изменениями условий кристаллизации в период образования на поверхности растущих граней кристаллов сульфидов частиц самородного золота. По сравнению с золотосодержащими сульфидными выделениями тех же минералов, не несущих повышенных концентраций золота, характеризуются наличием широких прямолинейных зон роста или отсутствием какой-либо зональности.

Состав золотосодержащих сульфидов. Типоморфным признаком золотосодержащих сульфидов следует считать постоянно обнаруживаемую нестехиометричность их состава. Она выражается в отклонении от идеального как соотношения As/S в арсенипирите, так и соотношения $Fe/S + As$ в арсенипирите и пирите. В большинстве случаев "мышьяковистый" арсенипирит ($As/S \geq 1$) свойствен рудам золото-кварцевой малосульфидной формации больших глубин, тогда как "сернистый" ($As/S \leq 1$) распространен в месторождениях формации средних глубин в рудах как кварцево-жильного, так и прожилково-вкрапленного типа. В подавляющем большинстве образцов золотосодержащего арсенипирита соотношение $Fe/As + S \geq 0,5$, что свидетельствует об избытке железа (или дефиците в анионной части) в формуле этого минерала; то же относится и к золотосодержащему пириту (табл. 1). На примере одного из месторождений Якутии прослеживается тенденция уменьшения сернистости и возрастания железистости арсенипиритов от ранних его генераций в околорудных ореолах к более поздним генерациям, распространенным в сульфидно-кварцевых жилах. Интересно, что в зональных кристаллах арсенипирита из околорудно-измененных пород внутренние зоны более сернистые, чем внешние (табл. 2). Различия в стехиометрических соотношениях Fe , As и S в разных зонах одного и того же кристалла, устанавливаемые путем рентгеноспектрального зондирования, по-видимому, явились следствием локальных изменений концентрации этих элементов в растворах вблизи поверхности растущих граней. Наблюдения показывают, что микронные частицы золота располагаются на границе зон, отличающихся характером дефектности.

Качественный состав и количество элементов-примесей в золотосодержащих сульфидах закономерно варьируют в месторождениях различных генетических типов. Для сравнения использованы материалы авторов, собранные на месторождениях Южного Урала (формация больших глубин), Западного Узбекистана и Центрального Таджикистана (формация средних глубин прожилково-вкрапленный тип оруденения), Якутии, Кавказа и Южного Урала (формация средних глубин кварцевожильный тип оруденения), Восточного Узбекистана (формация малых глубин). Всего проанализиро-

Таблица 1

Химический состав золотоносных сульфидов по данным рентгеноспектрального

Формационная принадлежность месторождений	Тип руд	Fe	As	S
Пирит				
Больших глубин	Кварцево-жильный	45,68	—	53,97
		45,55	1,55	50,73
Средних глубин	Прожилково-вкрапленный в зонах минерализации	45,72	1,28	51,68
Малых глубин	Кварцево-жильный	45,97	0,59	49,50
		47,16	0,42	50,05
Арсенопирит				
Больших глубин	Кварцево-жильный	34,37	46,92	19,68
		34,19	46,14	19,43
		34,34	47,80	19,36
Средних глубин	Прожилково-вкрапленный в зонах минерализации	35,41	41,29	22,60
		34,45	44,27	21,99
		36,66	42,76	20,15
		34,44	45,98	19,67
		34,29	45,54	19,37
		34,65	45,43	19,87
		34,80	44,99	19,96
		34,44	45,06	19,92
		34,64	44,09	20,04
		35,14	44,48	22,02
	35,05	44,81	21,32	
	Кварцево-жильный	34,80	44,99	19,96
		34,44	45,06	19,92
		34,64	44,09	20,04
		35,14	44,48	22,02
		35,05	44,81	21,32

вано 168 мономинеральных проб пирита и арсенопирита (табл. 3). Анализы выполнены Р.В. Кортман количественным спектральным методом комплексного определения элементов-примесей сульфидных минералов. Количества Au и Ag определены Г.Е. Белоусовым спектрохимическим методом. Полученные результаты обработаны статистически И.А. Чижовой при помощи множественно-регрессионного анализа.

Мышьяк, сурьма и висмут. Все золотоносные выделения пирита обнаруживают присутствие примеси мышьяка, средние содержания которого в пирите возрастают от глубинных месторождений к малоглубинным. Следует отметить, что одновременно возрастает величина дисперсии содержаний As. В рудах малоглубинной формации нередко обнаруживаются сростки зерен пирита как безмышьяковистых, так и содержащих мышьяк в количестве до 3%.

анализа

Сумма	Формула	Fe/S + As	As/S
Пирит			
99,67	$Fe_{0,98}S_{2,02}$	0,485	—
97,83	$Fe_{1,012}As_{0,026}S_{1,963}$	0,508	—
98,68	$Fe_{1,003}As_{0,021}S_{1,976}$	0,502	—
96,09	$Fe_{1,04}As_{0,01}S_{1,96}$	0,528	
97,70	$Fe_{1,05}As_{0,01}S_{1,92}$	0,544	
Арсенопирит			
100,97	$Fe_{1,00}As_{1,00}S_{0,99}$	0,502	1,010
99,76	$Fe_{0,99}As_{1,03}S_{0,97}$	0,495	1,062
101,50	$Fe_{1,00}As_{1,01}S_{0,99}$	0,500	1,020
99,60	$Fe_{1,00}As_{0,87}S_{1,12}$	0,502	0,777
100,71	$Fe_{0,977}As_{0,936}S_{1,087}$	0,502	0,861
99,57	$Fe_{1,061}As_{0,923}S_{1,016}$	0,547	0,908
100,12	$Fe_{1,01}Fe_{0,98}S_{1,00}$	0,510	0,980
99,21	$Fe_{1,01}As_{0,99}S_{0,99}$	0,510	1,000
99,95	$Fe_{1,01}As_{0,98}S_{1,00}$	0,510	0,980
99,76	$Fe_{1,01}As_{0,87}S_{1,12}$	0,507	0,776
99,43	$Fe_{1,00}As_{0,98}S_{1,01}$	0,502	0,970
98,78	$Fe_{1,01}As_{0,96}S_{1,02}$	0,510	0,941
101,64	$Fe_{0,98}As_{0,93}S_{1,08}$	0,487	0,861
101,19	$Fe_{0,99}As_{0,95}S_{1,06}$	0,497	0,896

Распределение мышьяка в кристаллах пирита крайне неравномерно: пятнистое, зональное, с тонкими, четко очерченными зонами, или полосоидное, с постепенными переходами от участков с низкими концентрациями мышьяка к повышенным. Нередко наблюдается обогащение мышьяком краевых частей зерен. Сопоставление содержаний этой примеси в пирите разных генераций приводит к выводу о возрастании ее количества в поздних пиритах из руд месторождений малоглубинной формации [13]. Подобная тенденция отмечается и у золоторудных месторождений золотокварцевой формации средних глубин Восточной Якутии и Урала [4, 14].

По данным М.С. Сахаровой [10], в золото-сульфидных месторождениях Забайкалья повышенные концентрации мышьяка (0, n% до n%) также свойственны пириту, входящему в состав ранней кварц-

Таблица 2

Вариации химического состава арсенопиритов и пиритов разных генераций (среднеглубинное месторождение золотокварцевого типа)

Генерации	Формула	Fe/As + S	As/S
Арсенопирит I	$Fe_{0,999}As_{0,903}S_{1,097}$	0,499	0,823
Пирит I	$Fe_{0,908}As_{0,04}S_{2,052}$	0,434	—
Арсенопирит I (внутренняя зона)	$Fe_{0,958}As_{0,936}S_{1,106}$	0,469	0,846
Арсенопирит I	$Fe_{0,980}As_{0,908}S_{1,112}$	0,485	0,816
Арсенопирит I (внешняя зона)	$Fe_{1,002}As_{0,965}S_{1,033}$	0,501	0,934
	$Fe_{1,001}As_{0,947}S_{1,053}$	0,500	0,899
Арсенопирит II	$Fe_{0,995}As_{0,967}S_{1,041}$	0,499	0,928
	$Fe_{0,981}As_{0,956}S_{1,064}$	0,485	0,898
Арсенопирит III	$Fe_{0,988}As_{0,947}S_{1,067}$	0,490	0,887
	$Fe_{0,983}As_{0,943}S_{1,074}$	0,487	0,878

пиритовой ассоциации. Однако эта тенденция не выдерживается в ряде глубинных месторождений (Южный Урал), где обогащенным мышьяком оказывается лишь пирит, развитый в околорудных ореолах.

Для золотоносных сульфидов примесь сурьмы столь же характерна, что и примесь мышьяка. По нашим данным, исключение составляет лишь золотоносный пирит одного из глубинных месторождений Южного Урала. Частота встречаемости обогащенных сурьмой выделений пирита в этом месторождении очень низка (10%), тогда как в пирите месторождений всех других типов она составляет 50–75%. Максимальные величины содержаний с большой их дисперсией установлены в пирите малоглубинных месторождений. Средние содержания сурьмы в арсенопирите более чем вдвое превышают таковые в пирите.

По существующим представлениям As и Sb изоморфно входят в структуру пирита, замещая серу; в подобном типе ограниченных анионных замещений гантели $[S_2]^{2-}$ преобразуются в сложные группировки Sb^{3-} и As^{3-} с одновременным появлением вакансий и соответствующим увеличением степени дефектности структуры пирита; по расчетным данным [15] и материалам минералогических исследований [1], предельные содержания As в пирите составляют около 8%, Sb ~ 3%; максимальное насыщение пирита этими примесями реализуется в условиях низкотемпературного (не выше 100°C) минералообразования, тогда как при повышении температур кристаллизации изоморфизм S — (As, Sb) становится крайне ограниченным. Максимальные содержания As и Sb в пирите изученных золоторудных месторождений составляют 3 и 0,3% соответственно, что не исключает изоморфного их вхождения в структуру пирита в условиях среднетемпературных (200–300°C) процессов формирования месторождений средних и малых глубин.

Сурьма изоморфно входит в структуру арсенопирита, замещая мышьяк; по минералогическим данным смесимость в ряду арсенопирит—гудмундит отсутствует, несмотря на изоструктурность этих минера-

лов, что указывает на ограниченный изоморфизм As—Sb в структуре этих минералов. Максимальное содержание Sb в арсенопирите золоторудных месторождений составляет 0,5%.

В отличие от Sb и As примесь Bi не характерна для золотоносных сульфидов месторождений средних глубин; она устанавливается почти в половине проб пиритов из глубинных месторождений и почти во всех пробах этого минерала из малоглубинных руд. Большая дисперсия содержаний не исключает механической природы этой примеси.

Свинец, цинк, медь. Примеси этих элементов присутствуют во всех проанализированных пробах пирита и арсенопирита. Максимальные содержания Pb и Zn установлены в сульфидах месторождений средних глубин; в рудах кварцево-жильного типа распространены поздние минеральные ассоциации со сфалеритом и галенитом; возможно, что указанные примеси связаны с микровключениями собственных минералов. Вместе с тем в известных месторождениях той же формации прожилково-вкрапленного типа поздняя полиметаллическая ассоциация проявлена крайне скудно, и объяснить повышенные содержания Pb и Zn механическими примесями их сульфидов затруднительно. Однако не исключено, что собственные минералы Pb и Zn присутствуют в золотоносных сульфидах в виде крайне мелких частиц в составе микроассоциаций тонкодисперсного золота, упомянутых выше. В отличие от Pb и Zn средние содержания примеси Cu в золотоносных сульфидах закономерно возрастают от глубинных месторождений к малоглубинным.

Титан, ванадий, хром, марганец. Так же как и элементы-примеси предыдущей группы, Ti, V, Mn обнаруживают в подавляющем большинстве (80—100%) проб анализируемых сульфидов. Частота встречаемости примеси Cr значительно ниже; она возрастает вместе с возрастанием средних содержаний этого элемента от месторождений формации больших глубин к месторождениям малых глубин (табл. 3). Средние содержания Ti, V, Mn заметно выше по сравнению с таковыми других типов месторождений в прожилково-вкрапленных рудах формации средних глубин. Этот факт хорошо соответствует минералогическим наблюдениям, свидетельствующим о существенной роли железо-титановых окислов в ранних золотоносных минеральных ассоциациях руд этого типа.

Кобальт и никель. Эти примеси установлены в абсолютно всех пробах сульфидов. Максимальные содержания Co (0,026%) и Ni (0,029%) присутствуют в пирите руд кварцево-жильного типа месторождений формации средних глубин. Отношение Co/Ni возрастает по мере уменьшения глубины формирования руд; оно очень низко в пирите из руд глубинных формаций, в которых содержания Ni почти в два раза выше, чем содержания Co. В малоглубинных рудах содержания Ni в пиритах заметно ниже, а отношение $Co/Ni \geq 1$. Широко известный изоморфизм Fe — (Co, Ni) в сульфидах и их аналогах дает основание утверждать, что малые примеси Co и Ni и в золотоносных сульфидах изоморфно входят в их структуру.

Молибден и олово. Примесь молибдена присутствует во всех проанализированных пробах сульфидов; содержания молибдена редко составляют более 0,005—0,002%. Дисперсия величин содержаний, так же как

Таблица 3

Средние содержания элементов-примесей в золотоносных сульфидах месторождений различных формационных типов

Формационный тип месторождений	Больших глубин	Средних глубин				Малых глубин
		прожилково-вкрапленного типа		кварцево-жильного типа		
Анализируемый минерал	пирит (15)*	пирит (21)	арсенопирит (23)	пирит (45)	арсенопирит (52)	пирит (12)
As	91(100)** 200-65	486(100) 1540-200	-	460(100) 3000-10	-	640(100) 1600-10
Sb	10(5) 10	19(50) 20-1	84(100) 500-2	14(75) 100-2	35(100) 50-2	111(75) 300-5
Bi	4,7(45) 10-2	-	-	23(20) 100-3	200(5) 200	12(90) 30-5
Pb	9,6(100) 50-2	11(100) 200-2	7(100) 20-5	42,5(90) 300-0,7	2,4(100) 3-2	10(100) 20-3
Zn	32(100) 200-7	33(100) 50-5	24(100) 100-5,1	19,2(100) 80-2	13(100) 30-7	19,4(100) 50-7
Cu	19(100) 100-3	17(100) 30-5	24(100) 20-8	34(100) 700-3	58(100) 80-5	146(100) 500-20
Ag	0,1-(100) 0,3-0,09	0,625(100) 1,0-0,4	0,558(100) 7,1-0,04	0,364(100) 1,0-0,1	0,235(100) 12,4-0,01	12,7(100) 30-01
Au	0,8(100) 15-0,5	4,24(100) 6,3-0,3	2,86(100) 3,7-0,2	2,26(100) 5,1-0,1	9,38(100) 12,7-0,3	13,0(100) 50-1
Au/Ag	800	7,07	5,12	6,20	39,9	1,02
Co	16(100) 50-5	8(100) 20-2	9,8(100) 20-2	26(100) 500-1	7,7(100) 20-3	8,2(100) 10-5
Ni	37(100) 70-5	18(100) 30-5	29(100) 100-5	29(100) 50-7	10(100) 40-1	5,6(100) 8-2
Co/Ni	0,43	0,44	0,34	0,89	0,77	1,46
Ti	31(100) 50-8	83(100) 100-70	83(100) 100-20	98(80) 100-3	23(100) 200-1	25,6(100) 50-8
V	2,3(100) 3-2	3,2(100) 5-2	7,2(100) 10-3	2,9(100) 5-2	2,8(80) 3-2	2,0(100) 2-1
Cr	2,5(15) 3-2	2,0(20) 2-1	5(20) 7-3	4,5(30) 20-1	2,6(10) 5-1	20(40) 50-10
Mn	7,1(100) 10-5	17,9(100) 20-3	18(100) 30-2	5(100) 50-0,8	4(100) 25-0,3	4(100) 7-2
Mo	2,4(100) 3-2	3,0(100) 5-3	2,4(100) 5-1	2,5(100) 5-3	2,4(100) 5-2	7,2(100) 20-3
Sn	10(10) 10	-	1(10) 1	3,9(70) 20-8	1,6(20) 3-1	4,2(30) 8-0,5
Ga	0,4(12) 0,5-0,3	0,5(100) 0,5	1,3(100) 2-0,5	0,5(80) 0,7-0,3	0,5(100) 0,6-0,5	0,4(90) 0,5-0,3

*Количество анализов.

** В числителе - среднее содержание в $n \cdot 10^{-3}\%$; в скобках - частота встречаемости значимых содержаний (в%); в знаменателе - пределы колебания значимых содержаний в $n \cdot 10^{-3}\%$; относительная ошибка определений $\pm 15\%$.

и средние их значения, наиболее высока у пирита в малоглубинных рудах. Отмечаются несколько повышенные средние содержания Mo в пирите прожилково-вкрапленных руд месторождений средних глубин. В отличие от частоты встречаемости Mo, частота встречаемости примеси Sn незначительна; чаще, чем в других типах руд, Sn устанавливается в пирите среднеглубинных месторождений кварцево-жильного типа. Большая дисперсия содержаний Sn в этом последнем случае, так же как и единичные находки обогащенных Sn сульфидов во всех других типах руд, свидетельствует о механической пиродности этой примеси, обусловленной, вероятно, микровключениями собственных минералов Sn.

Галлий. Содержания галлия постоянны во всех проанализированных пробах сульфидов; эти содержания лишь незначительно выше средних содержаний этого элемента в земной коре.

Золото и серебро. Как видно из табл. 3, в составе золотоносных пиритов и арсенопиритов примеси золота преобладают над примесями серебра. Как правило, в пробах сульфидов из глубинных месторождений Au/Ag отношение изменяется в узких пределах и составляет 5–8, за исключением арсенопирита из среднеглубинных месторождений кварцево-жильного типа, в котором Au/Ag отношение резко повышено. В малоглубинных рудах в отличие от глубинных Au/Ag отношение в золотоносном пирите близко к 1. Средние содержания этих примесей закономерно возрастают от руд глубинных формаций к малоглубинным. Приведенные данные отражают широко известное положение о повышении концентрации серебра в рудах малоглубинных месторождений [8]. Относительно постоянные высокие значения Au/Ag отношения в сульфидах из глубинных руд подтверждают сформулированный ранее вывод о высокопробности тонкодисперсного золота [7]. Для выяснения корреляционных взаимосвязей Au и Ag с другими элементами-примесями, присутствующими в золотоносных сульфидах, выполнен множественный линейный регрессионный анализ их содержаний на ЭВМ МИР-2 [9]. Для статистических расчетов использована представительная выборка данных анализа сульфидов из месторождений формации средних глубин. Имеющихся в нашем распоряжении материалов по другим типам месторождений, к сожалению, оказалось недостаточно для достоверной статистической обработки.

Уравнения множественного линейного регрессионного анализа (табл. 4) показывают, что Au и Ag связаны устойчивой положительной корреляционной связью только в пирите, тогда как в арсенопирите эти примеси ведут себя независимо друг от друга. Несходным оказался и набор элементов-примесей, статистически связанных с Au и Ag. Как в пирите, так и арсенопирите Au связано обратной корреляцией с Zn и прямой — с Sb. В дополнение к этому, в пирите золото связано прямой корреляцией с Co и обратной — с Ni, а в арсенопирите — с Ti (прямая корреляция) и Mo (обратная корреляция). Для серебра установлены прямые корреляции с Zn и Mo (в пирите), Pb, Mn (в арсенопирите), и обратная корреляция — с Mo (в арсенопирите).

В общем случае обратные корреляционные связи элементов в составе минерала указывают на возможные изоморфные замещения, а прямые —

Таблица 4

Уравнения множественного линейного регрессионного анализа

Минерал	Уравнения
Пирит	$Au = 23,95 + 0,84Ag - 7,255 + 6,445Co - 2,228Ni + 0,632Sb$ $Ag = -32,582 + 0,613Au + 4,073Zn + 6,93Mo$
Арсенопирит	$Au = 91,036 - 35,723Mo + 0,613Ti - 3,714Zn + 0,361Sb$ $Ag = 1,489 + 0,105Pb + 1,556Mn - 1,371Mo$ $Sb = -45,105 + 2,08Ni + 16,536Mn + 15,03Mo - 1,996Co$

Примечание. Порядок написания элементов, связанных с Au, Ag или Sb значимой корреляцией, соответствует убывающей силе такой корреляционной связи; уравнения составлены для 95% уровня значимости.

на образование ассоциативных группировок в структуре вплоть до включений самостоятельных минеральных видов. Рассмотренные выше примеси, в том числе Au и Ag, содержатся в пирите и арсенопирите в количестве сотых и тысячных долей процента; при таких содержаниях практически все эти примеси могут растворяться в твердой фазе [6]. Существенную роль при этом играют не столько факторы изоморфизма, управляющие размещением атомов в правильной системе точек, сколько характер дефектности структуры сульфидов.

Как было уже показано, все пробы золотоносного пирита в том или ином количестве содержат примеси мышьяка, изоморфно замещающего серу; при таком замещении возникают дефекты структуры за счет анионных вакансий и искажений октаэдрического окружения атомов Fe. Тот факт, что ни Au, ни Ag корреляционно не связаны с содержаниями As в составе пирита, говорит об опосредственном влиянии мышьяковистости пирита на способность его к концентрации золота. Вероятно, решающими становятся возникающие при этом дефекты структуры. Последние могут стабилизировать ассоциативные группировки атомов (Au, Ag, Co, Sb) и (Ag, Au, Zn, Mo); можно предположить, что при дальнейшей сегрегации примесей и обособлении их в субмикроскопических участках будут возникать тонкодисперсные частицы золота с примесями Ag, Co, Sb и серебра с примесями Au, Zn, Mo либо полиминеральные сростки ультрамелких частиц, фиксируемых "микроассоциациями" тонкодисперсного золота; не исключено присутствие соединений золота, в частности аурустибита. Обратные коррелятивные связи Au с Zn и Ni, казалось бы, указывают на возможность их изоморфных замещений, однако до сих пор не существует доказательств вхождения золота или серебра в октаэдрические позиции структуры пирита.

Рассмотрение корреляционных связей Au и Ag с сопутствующими элементами-примесями в арсенопирите (см. табл. 4) приводит к выводу о возможном присутствии ассоциативных группировок (Au, Ti, Sb) и (Ag, Pb, Mn). Попытки объяснить отрицательные корреляционные связи Au с Zn и Mo, а Ag с Mo в арсенопирите встречают те же трудности, что и при объяснении обратных корреляционных связей тех же элементов-при-

месей для пирита. Ограничившись обсуждением геохимических ассоциаций золота и серебра на уровне констатации полученных нами фактов, особо подчеркнем, что для более уверенных суждений о форме нахождения тонкодисперсного золота необходимы прецизионные методы исследования примесных атомов в структурах пирита и арсенопирита.

Физические свойства. В литературе имеется достаточное количество данных, свидетельствующих об изменении физических свойств пирита и арсенопирита в зависимости от их золотонности. Сообщалось, что коэффициенты отражения золотонного пирита уменьшены по сравнению с таковыми незолотонного пирита на 6%, что твердость пирита и арсенопирита уменьшается с увеличением золотонности этих минералов, а параметры элементарных ячеек возрастают [5, 11].

Однако имеющиеся в нашем распоряжении материалы не позволяют сделать однозначных выводов относительно прямого влияния примесей золота на физические свойства сульфидов. Дисперсия величин, характеризующих микротвердость, отражение, электрические свойства пирита и арсенопирита, достаточно велика, и в большинстве случаев устанавливаемые зависимости определяются стехиометрическими соотношениями основных компонентов в составе пирита и арсенопирита.

ВЫВОДЫ

Исследование типоморфизма золотонных сульфидов и их минеральных ассоциаций, распространенных в месторождениях различных формаций и типов, приводит к следующим выводам.

1. Пирит и арсенопирит, обогащенные тонкодисперсным золотом, входят в состав ранних минеральных ассоциаций предрудных метасоматитов березит-лиственитовой фации среднеглубинных месторождений; по мере развития рудного процесса они сменяются ассоциацией золотонных сульфидов с кварцем и железо-магнетитовыми карбонатами. Последние распространены в участках повышенной золотонности и приобретают, таким образом, значение одного из индикаторов продуктивности руд.

2. Типоморфным признаком золотонных сульфидов является нестехиометричность их состава, выражающаяся в отклонении от теоретических значений отношения $Fe/S + As \geq 0,5$ и $As/S \leq 1$. Непостоянство соотношений катионной и анионной частей в составе пирита и арсенопирита обуславливает дефектность структур этих минералов, имеющую существенное значение для концентрации примесей, в том числе Au и Ag.

3. Золотонный пирит месторождений формации больших глубин отличается повышенным содержанием Ni, в рудах среднеглубинных месторождений пирит и арсенопирит обогащены Co, Ti, Mn, V, Pb, Zn, а в рудах малоглубинных — As, Sb, Cu, Cr.

4. В пирите из руд среднеглубинных месторождений выявлены ассоциативные группировки примесей (Au, Ag, Co, Sb) и (Ag, Au, Zn, Mo), в арсенопирите — (Au, Ti, Sb) и (Ag, Pb, Mn). В каждой из этих группировок примеси объединяются устойчивыми положительными корреляцион-

ными связями. Установлены обратные корреляционные соотношения Au с Zn и Ni для пирита и Au — с Zn и Ni, а Ag — с Mo для арсенопирита.

5. Золото и серебро связаны устойчивой положительной корреляционной связью только в пирите, тогда как в арсенопирите эти примеси ведут себя независимо друг от друга. По-видимому, примеси серебра, по крайней мере частично, присутствуют в золотоносных сульфидах в собственной минеральной форме, отличной от формы нахождения примеси золота. Можно предположить, что, помимо ультрамельких частиц высокопробного золота, рассеянных в сульфидах, присутствуют также мельчайшие выделения ауристобита, поскольку как в пирите, так и в арсенопирите корреляционные связи в паре Au—Sb сохраняются постоянно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.С. Бородаев, Н.Н. Мозгова. Об изоморфном замещении серы в пирите мышьяком и сурьмой. — В кн.: Парагенезисы рудных минералов. М.: Наука, 1974.
2. В.Н. Войцеховский, Б.П. Берковский, О.А. Яцуржинская, Л.В. Чугеев, Т.В. Никитин. К вопросу о форме нахождения "невидимого" золота в арсенопирите и пирите. — Цветная металлургия, 1975, № 3.
3. А.М. Гаврилов. О сингенетичном с сульфидами характере тонкодисперсного золота на золоторудном месторождении Бакрчик (Восточный Казахстан). — Труды ЦНИГРИ, 1971, вып. 96, ч. 1.
4. Г.Н. Гамянин, З.Г. Домбровская, Ю.Я. Жданов, Н.Н. Олейников, Л.С. Сукнева, В.М. Сутлецов. Типоморфные особенности состава пирита и арсенопирита золоторудных месторождений (в пределах Верхояно-Колымской складчатой области). — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций. М., 1977.
5. А.Г. Каймирасова. Тонкодисперсное золото в сульфидах. Алма-Ата, 1975.
6. А.Ю. Малевский. Зависимость состава сульфидов от температуры минералообразования (по экспериментальным данным). — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972.
7. М.И. Новгородова, Н.В. Петровская, К.Е. Фролова. О тонкодисперсном золоте в эндогенных рудах. — В кн.: Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М.: Наука, 1977.
8. Н.В. Петровская. Самородное золото. М.: Наука, 1973.
9. Программы для решения геологических задач статистическими и логико-информационными методами на ЭВМ Мир-2. М., 1977.
10. М.С. Сахарова. Типоморфные особенности пиритов золотосульфидных месторождений. — Труды Минерал. музея им. Ферсмана, 1968, вып. 18.
11. М.М. Старова. Микротвердость пиритов золоторудных месторождений Южного Алтая. — В кн.: Геология, геохимия и минералогия золоторудных районов и месторождений Казахстана. Алма-Ата, 1972.
12. М.Д. Увадеев. Некоторые типоморфные особенности пирита приповерхностных месторождений золота Приташкентского района. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций. М., 1977.
13. Г.М. Чеботарев, Ю.А. Волков, Р.И. Конев, Г.Н. Чеботарев. Типоморфное значение примеси мышьяка в пирите золоторудных месторождений. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций. М., 1977.
14. Б.В. Чесноков, В.И. Попова. Кристалломорфология пирита Березовского золоторудного месторождения на Урале. — В кн.: Минералогия и минералогическая кристаллография. Свердловск, 1971.
15. А. Neuhaus. Über die Arsenführung der dichten Schwefelkiese (Melnikowit — Pyrite, gelpyrite) von Wiesloch (Baden) und Deutsch — Bleischorley (O.S.). Metall. und Erz, 1942, Ht. 9.

Н.И. Андрусенко

**ГАЗОВО-ЖИДКИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ
КАК ПОКАЗАТЕЛИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ
ФОРМИРОВАНИЯ МАЛОГЛУБИННЫХ ЗОЛОТОРУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

В результате изучения газово-жидких включений в минералах многочисленных (свыше 20) малоглубинных месторождений и рудопроявлений автором пополнены данные по типоморфизму включений, отражающие специфику термобарогеохимических условий формирования данного типа оруденения в различных регионах. При исследованиях автором были использованы каменные материалы и схемы минералогических построений Л.И. Бочек, С.С. Вартамяна, Т.Н. Косовец, М.М. Константинова, А.Н. Некрасовой, И.С. Раевской, Ю.М. Щепотьева и др.

Геология и минералогия изучавшихся объектов освещена в трудах Г.П. Воляровича, А.В. Казаринова, И.С. Рожкова, А.А. Сидорова, Н.В. Петровской и др. Эти объекты относятся к малоглубинной рудной формации [9], по особенностям вещественного состава руд — к различным минеральным типам [12], а по величине золото-серебрянного отношения в рудах подразделены на три геохимических типа: золото-теллуристый, золотой и золото-серебряный [4].

Газово-жидкие включения изучались методом гомогенизации не только в кварце, но и в других жильных минералах, связанных с золото-серебряной минерализацией: в кальците, флюорите, адуляре, родоните, родохрозите, гельвине, сфалерите. Непрозрачные рудные минералы — галенит, пирит, халькопирит, молибденит и другие исследовались методом декрепитации. При определении первичных и первично-вторичных включений, по которым оценивались параметры растворов, учитывались их зональное расположение и приуроченность к залеченным микротрещинам, не пересекающим межзерновые границы в агрегатах жильного кварца. Температурные поправки на давление не вводились, учитывая малоглубинные условия минералообразования. Химический состав растворов оценивался по анализам содержимого включений методом водных и газовых вытяжек. Впервые для данных месторождений был определен изотопный состав аргона во включениях по разработанной ранее методике [2], а также определены содержания золота и серебра в растворах водных вытяжек атомно-абсорбционным методом. Для уточнения содержаний углекислоты и воды во включениях препараты кварца, подготовленные для гомогенизации, параллельно изучались методом ИК-спектроскопии.

Характеристика газово-жидких включений. Особенности морфологии, фазового состава и агрегатных превращений газово-жидких включений типоморфны для кварца дорудных, продуктивных и послерудных ассоциаций.

Жидко-газовые (ЖГ) включения с содержанием газовой фазы 50—75% (фиг. 1, а) характерны не только для кварца, участвующего в продуктивных минеральных ассоциациях, замещающего цемент эксплозив-



Фиг. 1. Включения в золоторудном кварце малоглубинных месторождений.

a – газообразные растворы в раннем кварце допродуктивной ассоциации, увел. 600; *б* – водносолевые включения в гребенчатом кварце поздней генерации, увел. 360; *в* – включения с углекислой и твердой фазой в кварце продуктивной ассоциации, увел. 600

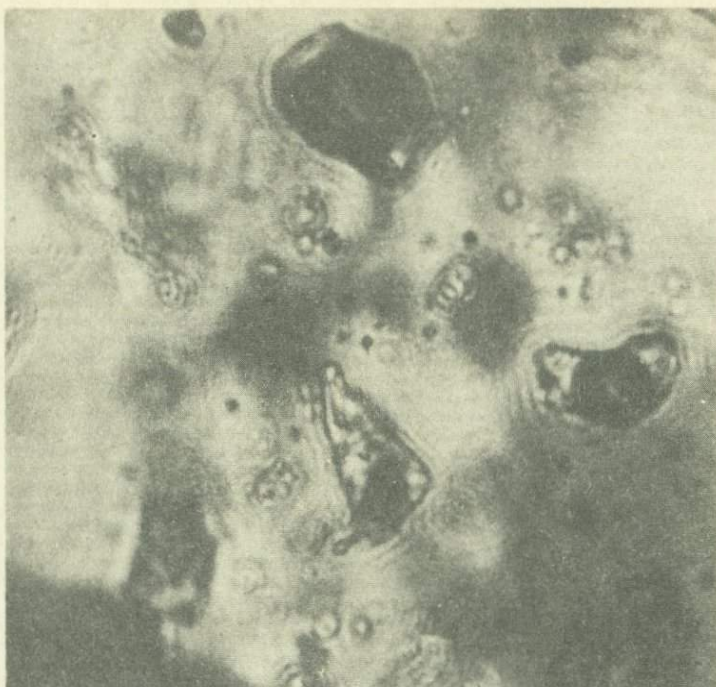
ных брекчий, развитого в ороговикованных вулканитах и метасоматитах пропиловых фаций, но и для кварца гранодиоритов и гранитов, вмещающих некоторые месторождения. Жидко-газовые включения чаще всего составляют сотые доли миллиметра и имеют форму изометричных и отрицательных кристаллов. Эти включения гомогенизируются в газовую фазу или с признаками критического состояния растворов при 520–420°C для пороодообразующего кварца и кварца метасоматитов и при 490–380°C — для жильного кварца дорудных стадий. Включения этой группы возникали и в кварце поздних рудных стадий в случаях, когда они отделялись от предыдущих развитием скарнов или развивались вблизи активно действовавших палеовулканов [13], а также в телах остывавших интрузивов.

Многофазовые включения (ЖГТв) типичны для кварца ранних продуктивных ассоциаций, особенно из участков, где золото-серебряная минерализация совмещена с медно-молибденовой или полиметаллической. Помимо жидкости и газа, они содержат до пяти микроминералов-узников, занимающих до 30% от объема вакуолей. Твердые фазы представлены кубическими кристаллами хлоридов, пластинками спекулярита и другими недиагностированными минералами (фиг. 1, б). Такие включения имеют разнообразную форму: от изометричной с элементами негативного огранения до неправильной — и размеры: от сотых до тысячных долей миллиметра. Растворы в них высококонцентрированные (соленость составляет до 30%); именно этим обусловлена высокая температура гомогенизации — до 490°C и более [10].

Включения, содержащие углекислоту ($\text{ГЖ}+\text{CO}_2$), ранее считавшиеся [11] нетипичными для малоуглубинных месторождений, наблюдались нами часто, особенно в золотоносном кварце из месторождений золото-теллурического и отчасти собственно золотого типов. Углекислота как в газовой, так и в самостоятельной жидкой фазах составляет 10–80% от объема вакуолей (фиг. 1, в). При содержании CO_2 , составляющем около 50%, в них на пороге гомогенизации по эффекту кипения при 328–330 и 405–450°C изредка наблюдалось критическое состояние растворов. Полный интервал температур гомогенизации углекисловодных включений составляет 410–420°C. Наблюдавшиеся нами близкие температуры гомогенизации рассматриваемых включений то в фазу CO_2 , то в жидкость при 360, 320, 290 и реже 260–240°C регистрировали случаи вскипания рудообразующих золотоносных растворов (фиг. 2), причем пробы с такими включениями были отобраны из обогащенных участков.

Разновидностью двух последних групп являются смешанные включения, в которых наряду с углекислотой и водным раствором присутствуют кубические кристаллики хлоридов; они встречались в кварце поздних продуктивных ассоциаций месторождений золото-теллурического типа. Температура их гомогенизации составляет 310–320°C. Подобные включения — наглядное свидетельство возможности растворения углекислоты в природных высококонцентрированных растворах хлоридного состава.

Газово-жидкие двухфазовые (с преобладанием жидкой фазы) включения (ГЖ) (фиг. 1, б) наиболее распространены во всех выделениях



Фиг. 2. Группа сингенетичных разнонаполненных включений в кварце с близкими температурами гомогенизации как показатели вскипания рудообразующих растворов, увел. 600

жильного кварца и в других минералах. В кварце продуктивных минеральных ассоциаций они весьма мелкие (0,00п, реже 0,0п мм) и несколько укрупняются в агрегатах кварца шестоватой и гребенчатой текстур. Форма включений преимущественно неправильная, иногда трубчатая, амёбовидная, каплевидная и т.п. Количество газа в них варьирует от 15–45% в кварце продуктивных ассоциаций до 5–30% в кварце послепродуктивных. Гомогенизация газовой-жидких включений происходила в интервале температур 420–50°С. Разновидностью газовой-жидких включений являются своеобразные включения с утолщенными контурами газовых пузырьков и невидимыми при обычной температуре очертаниями контуров вакуолей, которые постепенно проявляются лишь при нагревании выше 100°С.

В других исследованных жильных минералах наблюдались аналогичные преимущественно газовой-жидкие включения, по которым получены следующие интервалы температур гомогенизации: 325–240°С (сфалерит) и 240–180°С (клеюфан), 265–50°С (кальцит); 160–90°С (флюорит); 375–260°С (адуляр); 430–365°С (гельвин); 520_п–380°С (гранат); 125–50°С (гипс). Декрепитация мономинеральных фракций галенита, пирита и халькопирита показала температуры начала массовых импульсов взрывания: включений – 300–320°С, для молибденита – 365°С.

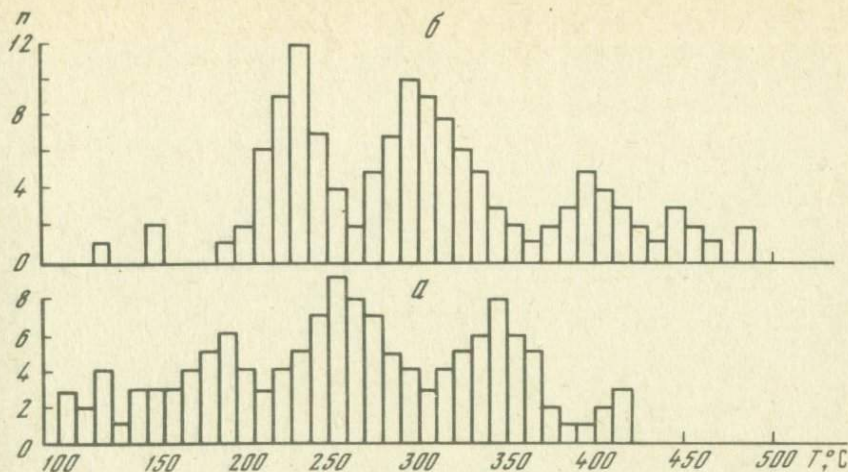
Особенности температурного режима минералообразования. Анализ полученных нами данных (свыше 1000 термометрических определений) показал, что большинство рассматриваемых месторождений формировалось в широком интервале температур — от 420° (в отдельных случаях от 530 или 450°C при образовании минеральных ассоциаций дорудных стадий) до 50°C . Высокие температуры ранних газообразных растворов косвенно свидетельствуют об относительно небольшом разрыве во времени между магматической и гидротермально-метасоматической деятельностью.

Конденсация газообразных растворов, судя по признакам критических явлений во включениях, происходила при $480\text{--}430^{\circ}\text{C}$, реже при $450\text{--}400^{\circ}\text{C}$.

Развитие продуктивных стадий происходило из существенно гидротермальных растворов в более узком интервале температур — $420\text{--}100^{\circ}\text{C}$ с неоднократным выделением золотоносных минеральных ассоциаций при разных температурах: ранние (золото-кварцевая, золото-кварц-арсенопиритовая, золото-кварц-полиметаллическая) — в интервале $420\text{--}300^{\circ}\text{C}$, а наиболее поздние (золото-сурьмяно-ртутная) — при $220\text{--}110^{\circ}\text{C}$. На отдельных месторождениях золото-серебряного и золотого типов наблюдается повышение температуры рудообразования поздних стадий (золото-кварц-родонит-родохрозитовой, золото-амethyst-сульфидной) до $420\text{--}200^{\circ}\text{C}$, что объясняется разогревом за счет внутрирудных магматических внедрений. Основная масса руд золото-теллурического и золото-серебряного типов отлагалась в интервале $360\text{--}220^{\circ}\text{C}$ (золото-адуляри-кварцевая, золото-агиларит-адуляри-кварцевая, золото-гессит-аргентитовая, золото-калаверитовая, золото-сульфоантимонит-кварцевая и др. минеральные ассоциации). Оруденение собственно золотого геохимического типа развивалось в несколько более низком температурном интервале — $300\text{--}100^{\circ}$, иногда $250\text{--}200^{\circ}\text{C}$.

Произведенное нами сравнение температурных условий формирования малоглубинных и среднеглубинных золоторудных месторождений показало сходство температурных интервалов продуктивной стадии рудного процесса не только для одних и тех же, но и для различных регионов (фиг. 3), что можно объяснить существованием на разных глубинах сходных барических условий в момент развития однотипных продуктивных парагенезисов.

Характерными особенностями температурного режима на отдельных месторождениях являются: а) резкие межстадийные и внутривстадийные инверсии с величиной температурных скачков до 200°C ; б) устойчивость начальных температур выделения нескольких последовательных золотоносных минеральных ассоциаций на протяжении всего рудного процесса; в) признаки частого вскипания рудообразующих растворов. Впервые установленные Ю.В. Ляховым по включениям признаки вскипания растворов в период рудоотложения наблюдались и нами в интервале температур $360\text{--}240^{\circ}\text{C}$, чаще всего — при изучении кварцев из участков рудных столбов. Как показали многие исследователи, начиная с В. Линдгрена, механизм разгрузки рудоносных растворов связан со вскипаниями, сопровождающимися выделением летучих компонентов и изменением



Фиг. 3. График частот встречаемости температур формирования продуктивных минеральных ассоциаций на разноглубинных месторождениях золота

их кислотно-щелочных свойств, что приводит к выделению металлов из комплексных соединений. Поэтому установленные при термометрических определениях температуры вскипания (наиболее частые, по нашим данным, 360, 320, 290°C) могут приобретать оценочное значение и рассматриваться как оптимальные температуры продуктивного рудообразования; г) повышение температур в поздние рудные стадии, приводящее на отдельных объектах к переотложению рудных компонентов с укрупнением золота и серебра [8].

Специфичность температурных условий рудообразования на мало-глубинных золоторудных месторождениях обусловлена высокой тектонической подвижностью рудных полей, периодической активизацией магматических очагов, большим тепловым потенциалом сферы рудоотложения и т.п. факторами.

Особенности химического состава растворов. Исследованиями Ю.В. Ляхова, В.И. Гончарова, В.Г. Моисеенко и нашими было установлено, что формирование мало-глубинных золоторудных месторождений было связано с деятельностью гидротерм преимущественно бикарбонатного кальций-магниевого или калий-натриевого состава, имевших умеренную соленость при близкой к нейтральной и слабощелочной реакции.

Полученные нами дополнительные данные позволяют охарактеризовать особенности состава растворов, капсюлированных в кварце различных ассоциаций в месторождениях трех геохимических типов (табл. 1).

Для первого золото-теллурического типа оруденения (существенная роль теллуридов золота и серебра, Au : Ag отношение составляет 10 : 1 — 1 : 1, высокопробное мелкое и крупное самородное золото) характерен сульфатно-бикарбонатный профиль анионной части минералообразующих растворов. Соотношение $SO_4:HCO_3:Cl$ в среднем составляет 2:4:1; в

Таблица 1

Химический состав золотоносных растворов из капсулированных в кварце люк, ВСЕГЕИ)

Геохимический тип оруденения, объект обследования	Минеральная ассоциация	рН растворов водных вытяжек	Концентрация растворов водных вытяжек, вес. %		
				$\frac{Na + K}{Ca + Mg}$	
Золото-теллуристый					
объект 1	Допродуктивная пирит-халькопиритовая (1)*	7,0	0,3	1:1,7	
	Продуктивная золото-кварцевая (3)	7,1	1,2	2,6:1	
объект 2	Продуктивная кварц-арсенопиритовая (2)	7,2	3,7	1:1	
	Продуктивная кварц-антимонитовая (3)	7,2	11,8	1:10	
Золотой					
объект 1	Допродуктивная кварц-турмалиновая (1)	7,8	9,8	1:1	
	Продуктивная кварц-адуляр-полибазит-буланжеритовая (7)	7,3-8,5	2,4-9,9	1:1 до 1:2	
Золото-серебряный					
объект 1	Послепродуктивная кварц-флюоритовая (1)	7,7	3,6	-	
Золото-серебряный					
объект 1	Допродуктивная кварц-пиритовая (2)	6,9-7,1	1,2-2,0	1,3:1	
	Продуктивная золото-кварц-адуляр-стефанитовая (2)	7-7,4	0,3-12,1	1,2:1	
	Послепродуктивная кварц-карбонатная (1)	6,7	5,4	2:1	
объект 2	Допродуктивная кварц-пирит-молибденитовая (2)	7,0-7,2	0,8-8,1	2:1	
	Продуктивная золото-кварц-полиметаллическая (2)	7,0	0,6-6,6	3:1	

* В скобках здесь и далее в таблицах — количество анализов.

малоглубинных месторождениях, анализы водных вытяжек (аналитик А.А. Моска-

Соотношение главных компонентов				Второстепенные компоненты растворов
$\frac{Na : K}{Ca : Mg}$	$\frac{HCO_3^-}{Cl + F}$	$\frac{SO_4}{Cl + F}$	$\frac{HCO_3^-}{SO_4}$	
-/5:1	1:1	-	1,5:1	SiO ₂ , NH ₄ ⁺
1:1/2:1	3,7:1	2:1	2:1	-
6:1/1:2	3:1	5:1	1:2	SiO ₂ , B ³⁺
3:1/1:2,5	-	24:1	-	
1,2:1/1:9	1:4	-	-	HSiO ₃ ¹⁻
3:1/2,3:1	4:1	1:3	-	F ¹⁻ > Cl ¹⁻
2,2:1/-	1:2	-	-	Li ²⁺
1:2/1:2,5	3:1	10:1	4:1	B ³⁺ , F ¹⁻
2:1/1:2	3:1	3,3:1	1:1	B ³⁺ , F ¹⁻
1,7:1/1:2	1:4	1:1	1:5	B ³⁺ , SiO ₂
15:1/1,5:2	1:5	1:5	1:1	B ³⁺ , SiO ₂
3:1/12:1	3:1 до 1:10	1:8	2,5:1	F ¹⁻ , SiO ₂

катионной части отмечаются широкие вариации соотношения щелочных и щелочно-земельных компонентов. В составе включений в кварце из отдельных месторождений ведущую роль играет натрий, а уголекислота является характерным компонентом [1]. В растворах включений в кварце продуктивной стадии оруденения на других месторождениях заметно возрастает потенциал калия, а уголекислота доминирует в газовой фазе [13].

Для второго, собственно золотого, типа месторождений (низкопробное золото, Au : Ag отношение составляет 1:1 — 1:20), характерен кварц с включениями хлоридно-бикарбонатных или существенно хлоридных (иногда с фтором) растворов. Величина $SO_4 : HCO_3 : Cl$ отношения варьирует от 1:1:10 до 1:10:10; $Na > K$. Большое содержание гидросиликатного иона и щелочно-земельных элементов отмечено в образцах отдельных месторождений, в которых фиксируется и аксессуарный литий.

Для третьего типа, золото-серебряного, Au : Ag отношение составляет менее 1:20, высокое содержание арсенопирита определяет существенно сульфатный состав рудоносных растворов с резким преобладанием калия над натрием, кальцием и магнием; $SO_4 : HCO_3 : Cl$ отношение составляет в среднем 5:1:1, а $K : Na : Ca + Mg$ — 4:1:1. В образцах из некоторых объектов отмечается необычно высокое содержание NH_4 -иона (до 25% экв., в среднем 5—7% экв.) при аномально высокой солености растворов (в отдельных анализах до 30—45% вес.).

В характеризуемых растворах концентрации солей умеренные. Для первого типа месторождений соленость составляет 0,3—11,8%, для второго — 0,3—12,1%, для третьего — 3,6—32%. Отмечается локальное повышение концентрации солей в растворах, содержащихся в кварце продуктивных стадий.

В растворах водных вытяжек из кварцев атомно-абсорбционным методом для одного из детально изученных месторождений золото-серебряного типа определены содержания золота и серебра, составляющие соответственно 0,004—2,1 и 1,1—55,5 мг/л. Намечается прямая пропорциональная зависимость между соотношением золота и серебра в растворах и в рудах в целом, а также между золотом, калием и сульфат-ионом, с одной стороны, и серебром, натрием и хлором — с другой (табл. 2, см. вкл.).

Летучие компоненты минералообразующих растворов по данным анализов валовых и индивидуальных включений представлены в основном уголекислым газом (до 88—95 объемн. %, в среднем 60—75 объемн. %). В меньшей мере содержатся азот (в сумме с редкими газами), кислые газы (H_2S , HF, HCl), водород, кислород, иногда метан. Наличие водорода и кислорода, зафиксированное хроматографическими анализами в составе газов для того же детально изучавшегося месторождения, отражает локально проявлявшиеся восстановительные условия при рудообразовании. Постоянное присутствие в анализах кислорода с азотом в соотношении, близком к их соотношению в воздухе, говорит о широком участии метеорных вод в гидротермальных растворах, что подтверждается и полученными нами данными по содержанию изотопов аргона в составе включений; эти данные показывают преобладание легкого изотопа аргона в составе как низкотемпературной, так и высокотемпературной группы (табл. 3).

Таблица 3

Результаты определения количества и изотопного состава аргона в газожидких включениях кварцев месторождений золото-серебряного типа

Минеральная ассоциация, место отбора	Температура начала декрепитации, °С	Интервал температур отбора фракций газа на анализ, °С	Количество аргона, $n \cdot 10^{-4}$ мм ³ /г	Ar _{возд} , %
Кварц-адуляровая, шт. 4	280	60-260	25,22	100
		260-500	28,54	96,4
		500-600	12,74	40,4
Кварц-полиметаллическая, шт. 6	340	80-280	6,38	100
		280-440	6,62	93,7
		440-600	13,53	55,7
То же	340	60-260	15,00	97,8
		260-500	12,34	90,7
		500-600	17,16	41,1
Манганокальцитовая с поздними сульфидами, шт. 7-бис	240	500-600	9,61	37,7
		60-230	16,49	99,5
		280-500	17,23	83,4
Мелкозернистая галенит-сфалерит-халькопиритовая, шт. 1	320	60-280	3,15	100
		260-500	12,34	100
		500-600	9,26	86,6
Кварц-адуляр-сульфидная с видимым серебром, шт. 6	320	80-220	8,91	100
		320-420	6,01	100
		420-600	22,36	67,6
Кварц-гесситовая	280	60-280	9,81	100
		280-500	4,64	100
		500-600	4,82	100
То же	То же	60-280	3,76	100
		280-500	5,10	100
		500-600	5,77	99,4

По нашим данным, общая газонасыщенность рудообразующих растворов невелика и составляет порядка 3-5 см³/кг; в отдельных случаях с глубиной отмечается увеличение общей газонасыщенности — до 25 см³/кг.

Для двух месторождений золото-серебряного типа выявились признаки пространственной изменчивости состава минералообразующих растворов. На одном из них с глубиной и к периферии рудного поля растворы меняются от щелочно-бикарбонатных, с преобладанием натрия над калием, до щелочно-галогенных с преобладанием фтора над хлором и кальция над суммой натрия и калия, что, как мы предполагаем, связано с влиянием вмещающих пород: золотоносные кварцевые жилы на верхних

Таблица 4

Давление минералообразования на близповерхностных золоторудных месторождениях*

Объект, минеральная ассоциация	Температурный интервал, °С			Давление, бар	
	полной гомогенизации	растворения твердой фазы	вскипания	P	перепады P
Центральная Камчатка					
Объект 1					
допродуктивная	294–290	365–340		640–450	190
продуктивная	382–250	405–315		420–190	230
Объект 2					
допродуктивная			410	690–680	10
продуктивная I			360	480	–
продуктивная II			290	85	–
Северная Камчатка					
Объект 1					
продуктивная I	240–195				
продуктивная II				150–30	120
Закавказье					
Объект 1					
допродуктивная	305	415		1150	–
продуктивная	380–285	405–310		450–170	280
Объект 2					
допродуктивная	300			850	–
продуктивная	275			540	–
Северо-Восток СССР					
Объект 1					
продуктивная I	380–225	450–255		580–350	230
продуктивная II	360–220		365–330	460–260	200
продуктивная III	410–180		320–300	240–170	70
Объект 2					
допродуктивная	300		245	540	

* По барометрическим расчетам включений. Данные автора.

горизонтах секут осадочные породы, а на глубине – граниты. На другом месторождении в верхней части зоны оруденения отмечаются признаки устойчивого в течение всего рудного процесса соотношения ведущих компонентов ($SO_4 > HCO_3 > Cl$). С глубиной роль бикарбонатной составляющей и щелочноземельных элементов увеличивается, что особенно заметно при анализе включений в кварце поздних рудных стадий. Наблюдавшиеся вариации химизма содержимого включений, отражающие локальные изменения состава растворов, в ряде случаев соответствуют установленной на месторождениях стадийной зональности или зональности отложения.

Таким образом, проведенные исследования химического состава включений показали, что на основании содержания ведущих компонентов отчетливо определяются два крайних и один смешанный типы растворов:

Таблица 5

Давление минералообразования на близповерхностных месторождениях золота по литературным данным

Регион, объект исследования, исследователь	Минеральные ассоциации	Интервалы значений давления, бар	Перепады давления, бар	
Восточное Забайкалье	Объект 1* ¹	Продуктивная	30-1	30
	Объект 1* ²	Допродуктивная	2000-900	1100
		Продуктивная	950-700	250
Западная Чукотка* ³	Объект 1	Допродуктивная	1210-1030	180
		Продуктивная	350	-
Бурятия	Объект 1* ⁴	"	1000-400	600
		"	800-250	550
Алдан, объект 1* ⁵		"	850-560	290
Казахстан, объект 1* ⁶		Допродуктивная	600-380	220
		Продуктивная	200-30	170
		Послепродуктивная	900-650	250
		Продуктивная	280-30	90-20
Яно-Колыма, объект 1* ⁷		Допродуктивная	180-30	155-5
		Продуктивная	250-5	225-80
		Послепродуктивная		
Северо-Восток* ⁸ (пять объектов)				

*¹ Ю.В. Ляхов, 1965 г.*² С.М. Ивасив, 1974 г.*³ И.Г. Давиденко, 1969 г.*⁴ И.С. Попивняк, 1973 г.*⁵ Б.А. Дороговин, 1973 г.*⁶ Е.В. Баханова, 1977 г.*⁷ Н.Я. Болотова, 1976 г.*⁸ В.И. Гончаров, 1973 г.

бикарбонатно-натриевый — для золото-теллурического оруденения, сульфатно-калиевый — для золото-серебряного и хлоридно-сульфатно-бикарбонатный с преобладанием щелочно-земельных компонентов — для собственно золотого типа. Представляет интерес повышенное содержание углекислоты при образовании месторождений первого и третьего типов. Углекислота могла поступать из ювенильных источников и генерироваться при изменении вмещающих пород. Как показывают экспериментальные данные [3], эти явления возможны в вулканогенных областях и на небольшой глубине. Частое присутствие в растворах хлора, фтора, бора, иногда лития, определяемых по анализам включений, может, по нашему мнению, косвенно указывать на парагенетическую связь оруденения с интрузивным магматизмом.

Наши материалы подтвердили ранее намеченную [6, 7] зависимость катионного состава золотоносных растворов от состава вмещающих пород. Путем сопоставления (по треугольным диаграммам) катионного состава водных вытяжек и рудовмещающих вулканитов было показано [5], что для месторождений золото-серебряного типа, залегающих в

богатых калием кислых вулканогенных породах, повышенные содержания калия в растворах обусловлены его захватом из боковых пород. Для месторождений собственно золотого типа, наоборот, отмечается привнос калия в породы из растворов.

Особенности барических условий. Определение давления минералообразующих растворов по включениям в минералах малоглубинных золоторудных месторождений затруднительно из-за сложности измерения фазовых соотношений в мелких включениях с углекислотой и микрокристаллами галита, небольшим числом таких включений с подходящим для расчета давлений фазовым составом. Поэтому полученные нами материалы (табл. 4) еще мало представительны.

Судя по этим данным, давления минералообразующих растворов при формировании малоглубинных месторождений варьировали в допродуктивные стадии в интервале 1150–450 бар, а в продуктивные — 580–30 бар. Перепады давления составляли соответственно 10–190 и 70–280 бар. По литературным данным, существуют еще более резкие колебания и более высокие значения давления и его перепадов при образовании месторождений различных районов (табл. 5). Вычисленные по включениям величины давления в большинстве случаев превышают литостатическую нагрузку и не соответствуют гидростатическим. Так, в одном из рудных районов золото-теллуридового типа месторождений, где по степени эрозионного среза глубина образования руд (300–400 м) определена относительно достоверно [13], давление в растворах, по данным включений, в 2–3 раза превышает возможную нагрузку вышележащих пород. Причиной вызывающих удивление высоких значений давления растворов, действовавших на рассматриваемых месторождениях в условиях небольших глубин, может быть напор флюидов под влиянием тектонических напряжений в период формирования вулканических структур. Характерные для некоторых месторождений микроэксплозии с инъекциями рудного вещества во вмещающие породы и взрывные явления могли также обеспечивать локальные условия сильного повышения давления в отдельные моменты минералообразования в кратковременно замкнутых объемах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Типоморфизм газовой-жидких включений определяется в первую очередь зависимостью особенностей этих включений от температур минералообразования.

Для минералов ранних допродуктивных стадий характерны жидкогазовые включения, свидетельствующие, что в начальный период на малоглубинных месторождениях существовали высокотемпературные условия минералообразования (420–450 до 520°C) из газообразных растворов, или растворов критического состояния.

Судя по особенностям газовой-жидких включений преобладающих в минералах продуктивных ассоциаций и данным их термометрии, развитие продуктивного оруденения на данных месторождениях происходило

в гидротермальных условиях от высоких (420–300°) до средних (360–200°) и низких (220–100°C) температур, с неоднократным для многих месторождений выделением на этих уровнях золота и серебра. Оптимальным для выделения основных концентраций является среднетемпературный интервал. Температурный режим рудообразования был беспокойный, с инверсионными скачками (до 200°), подъемом температуры к поздним рудным стадиям, изотермичностью начала развития каждой из последующих продуктивных стадий. Весьма характерны постоянно фиксировавшиеся по включениям вскипания растворов, чаще всего при температурах 360, 320, 290°C.

2. К типоморфным признакам относится состав газовой и жидкой фаз включений. Наличие в составе газовой фазы кислорода и легкого изотопа аргона служит показателем смещения вадозных вод с глубинными рудообразующими растворами. Для включений в кварце из месторождений золото-теллуридового типа и отчасти золото-серебряного характерно обилие углекислоты в жидкой фазе, играющей важную роль в механизме разгрузки гидротерм. Примеси водорода и метана свидетельствуют о восстановительных условиях рудообразования. Типоморфным показателем может служить и повышенное на некоторых месторождениях содержание аммония в растворах включений. Намечается соответствие между составом катионной части растворов и составом вмещающих пород. Для разнотипных по геохимическому признаку вулканогенных месторождений характерен определенный тип рудообразующих растворов: бикарбонатно-натриевый для золото-теллуридового, сульфатно-калиевый — для золото-серебряного и хлоридно-бикарбонатный — для собственно золотого типа оруденения.

3. Расчеты показали, что давления минералообразующих растворов во включениях колеблются в интервале 11–505 бар; характерные резкие перепады давления (до нескольких сотен бар) обусловлены высокой тектонической подвижностью рудных полей.

4. Типоморфные особенности включений в минералах как индикаторы физико-химических условий образования малоглубинных золоторудных месторождений могут учитываться при разработке поисковых критериев. Оценочными факторами могут служить закономерности температурной изменчивости, фазовой дифференциации, степени гетерогенизации растворов, оптимальные температуры образования продуктивных минеральных ассоциаций, морфогенетические особенности самих включений и их химический состав.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н.И. Андрусенко, Т.Н. Косовец, М.М. Константинов.* Роль углекислоты в формировании близповерхностных и среднеглубинных месторождений золота. — В кн.: Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования. Львов, 1975.
2. *В.Г. Боголепов, В.М. Найденов, Э.Я. Польшянный.* Изотопный состав аргона в газовой-жидких включениях кварца некоторых месторождений Казахстана и его генетическое значение. — Труды ВНИИСИМС, 1971, т. 14.

3. И.Г. Киссин, С.И. Пахомов. К геохимии углекислоты в глубинных зонах подземной гидросферы. — Геохимия, 1969, № 4.
4. М.М. Константинов. Геохимические типы золотого оруденения в месторождениях вулканогенных областей. — Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 1.
5. М.М. Константинов, Н.И. Андрусенко, А.А. Москалюк. Особенности состава минералообразующих растворов для различных типов золото-серебряного оруденения. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования. Новосибирск, 1977, т. 2.
6. А.Ф. Коробейников. К геохимии гидротермальных растворов золоторудных месторождений (по данным газовой-жидкой включений в минералах). — Труды Сиб. НИИ геол., геоф., и минеральн. сырья, вып. 144, 1974.
7. В.Г. Моисеенко. Геохимия и минералогия золота рудных районов Дальнего Востока. М.: Наука, 1977.
8. Н.В. Петровская. Типоморфизм золота. М.: Наука, 1976.
9. Н.В. Петровская, С.Д. Шер, Ю.Г. Сафонов. Формации золоторудных месторождений. — В кн.: Рудные формации эндогенных месторождений. М.: Наука, 1976, т. 2.
10. Л.А. Самойлович, Л.Н. Хетчиков. Зависимость температуры исчезновения газовой фазы в замкнутых объемах от концентрации нелетучего компонента в растворах некоторых электролитов. — Труды ВНИИСИМС, 1971, т. 14.
11. А.А. Сидоров, В.И. Гончаров, В.И. Найборodin. К особенностям вулканогенного гидротермального рудообразования. — Докл. АН СССР, 1976, т. 225, № 6.
12. Д.А. Тимофеевский. О формационной классификации, минеральных типах и золотоносных минеральных ассоциациях золоторудных месторождений СССР. — Труды ЦНИГРИ, 1971, ч. 1, вып. 96.
13. Ю.М. Шепотьев, Н.И. Андрусенко. Генетические особенности золотых и ртутных месторождений Камчатки. — Сов. геол., 1976, № 6.

УДК 549.283.+549.514.51

Л.А. Николаева, Н.Б. Бархударян

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ САМОРОДНОГО ЗОЛОТА И КВАРЦА КАК ПОКАЗАТЕЛИ УСЛОВИЙ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Исследования кварца как наиболее распространенного минерала золоторудных месторождений и самородного золота, основного ценного компонента руд, представляют несомненный интерес. Особенности этих минералов могут быть использованы как показатели условий рудообразования.

Особенности золота изучались более чем на 2000 монтированных аншлифов, заключающих до 20 частиц золота в каждом, связанных с поздними рудными стадиями минералообразования. Образцы золота и кварца были взяты из месторождений различных формаций и разного возраста.

Внутреннее строение золота выявлялось травлением царской водкой, раствором хромового ангидрида в соляной кислоте и азотной кислотой. Состав отдельных участков неоднородных выделений золота определялся с помощью микрозонда, атомно-абсорбционной спектрофотометрии и пробирных игл.

Установлено, что для мезокайнозойских малоглубинных месторождений характерна наиболее контрастная зональность роста индивидов и зерен в агрегатах низкопробного, высокосеребристого золота (кюстелита). Наиболее четко она проявлена в верхних горизонтах рудных тел. Здесь в ряде случаев в зональных зернах наблюдаются два-три (отдельных ритма, каждый из которых представлен несколькими зонами. Границы между зонами одного ритма более расплывчатые, а между соседними зонами, относящимися к разным ритмам, — четкие. В пределах одного ритма содержание серебра характеризуется закономерным изменением: уменьшаются или увеличиваются от центра к периферии зерна. Соседние зоны различаются по содержанию серебра на 4—8%. При смене ритмов происходит резкое повышение или понижение (на 15—20%) содержания серебра, которое опять сменяется однонаправленным, более постепенным изменением.

Подобное строение, судя по существующим представлениям, можно объяснить пульсирующим изменением Eh—pH растворов в продолжение одной стадии рудообразования [8, 9].

В участках совместного развития нескольких золотоносных ассоциаций, входящих в состав одностадийного минерального комплекса, встречаются обособленные зерна золота, имеющие различный состав, и сростки от двух до четырех фаз (разновидностей) золота, имеющих между собой значимые различия пробы. В отдельных случаях наблюдались структуры обрастания одного золота другим и коррозионные границы между ними.

В участках, где известны признаки наложения более поздней золотой минерализации на раннюю, широко распространены реликтовые структуры, цементация раннего золота поздним и выделение последнего по зонам роста и в местах эпигенетических деформаций в раннем золоте.

Строение раннего золота в таких сростках становится неяснозональным, зоны прерывистые или отсутствуют [7]. Контрастная зональность сохраняется только у золота поздней генерации.

Отмечены структуры, напоминающие структуры распада твердого раствора.

В малоглубинных месторождениях позднегерцинского возраста даже в верхних частях рудных тел зоны роста индивидов и зерен в агрегатах низкопробного и высокосеребристого золота малочисленны и менее контрастны; различия содержания серебра в соседних зонах порядка 0,5—2%. В местах наложения более поздних рудных ассоциаций зональность роста и выделений золота отсутствует. Отложение позднего золота по зонам роста раннего не характерно; реликтовые структуры развиты менее широко.

Структуры рекристаллизации и дезинтеграции агрегатов золота наиболее распространены в малоглубинных месторождениях, хотя встречаются в месторождениях различных формаций и разного возраста.

В месторождениях средних глубин частицы золота, имеющего пробу ниже 800, преимущественно незональные. Структуры роста с разными границами и небольшим числом зон встречены в 20—40% золотинок из месторождений киммерийского, 5—10% — позднегерцинского и 1,5% — герцинского возраста.

В участках совместного развития минеральных ассоциаций двух и более золотоносных стадий раннее золото лишено признаков зональности.

В догерцинских месторождениях формации больших глубин выделения золота независимо от его пробы присуще относительно гомогенное строение. Самое древнее из изученного нами золота (из сборов Т.П. Жадновой) имело возраст 1800–2200 тыс. лет. Породы, вмещающие оруденение, представлены глубинными фациями. Отдельные высокосеребристые частицы золота обнаруживают слабоуловимые признаки гетерогенности: пятнистость, эмульсионные структуры, следы зон роста. Несколько чаще наблюдаются тонкие малоконтрастные эпигенетические зоны с пониженным содержанием серебра (на 0,5–1% по сравнению с ядром зерна) по периферии золотин. Такие зоны развиты и на зернах золота низкой и средней пробы.

Отдельные наблюдения приводят к выводу, что изменения структуры золотин в рассматриваемом древнем рудопроявлении могли быть вызваны влиянием термодинамической обстановки. Так, на дендритах золота пробы 250 встречены тонкие прерывистые пленки тонкозонального, еще более низкопробного кюстелита. Отчетливая зональность указывает на изменчивые (возможно, даже малоглубинные) условия кристаллизации золота; сохранность этого строения позволяет допустить относительно более позднее время отложения золота. На кристалле золота из этого же рудопроявления обнаружена пленка высокопробного золота, по контакту с которым структура кристалла пятнисто-неоднородная. Сравнительно широкое развитие высокосеребристого золота, признаки эндогенных преобразований, зональные выделения кюстелита не позволяют однозначно решать вопрос о глубинности и времени формирования оруденения.

В целом в догерцинских месторождениях формации больших глубин контрастная неоднородность золота наблюдалась только при срастании золота разных генераций. Реликтовые структуры редки. В участках с признаками гидротермальной переработки и динамометаморфизма руд типичны крупнозернистые структуры золота с формой зерен, характерной для структур рекристаллизации — полиэдрической, неправильной многоугольной с обрывающимися двойниками.

Изучение золота из разновозрастных месторождений показало, что при прочих равных условиях (глубинности, стадийности, метаморфизма) чем более древним является золото, тем менее оно гетерогенно по структуре и составу примесей. Наименьшая гетерогенность наблюдалась и при изучении кварца протерозойских и особенно архейских месторождений и рудопроявлений (сборы Д.А. Дорофеева, Г.В. Писемского, Т.П. Жадновой). Возможно, уменьшение гетерогенности кварца и увеличение его кристалличности вызваны многократным проявлением регионального метаморфизма в процессе образования складчатых систем.

Методом ИК-спектроскопии было исследовано полторы тысячи пластинок кварца, из которых в каждой изучалось от трех участков и более (в зависимости от степени неоднородности пластины).

Содержание рудных и прозрачных минералов в кварце (которые можно рассматривать как механическую примесь) зависит для закрытых

систем главным образом от градиента температуры [6], а для неполностью закрытых и открытых обусловлено, вероятно, мгновенным увеличением объема системы вследствие приоткрывания трещин, которое приводит к изменению и других параметров минералообразования [5, 10].

Содержания воды (в виде конституционной — группы OH^{-1} и молекулярной H_2O) и углекислоты в жильном кварце также реагируют на изменения условий рудоотложения. Содержание указанных примесей определялось по интенсивностям полос поглощения 3460 см^{-1} (вода) и 2350 см^{-1} (углекислота) с помощью метода ИК-спектроскопии и затем выражалось через относительные оптические плотности D_I и D_{II} указанных полос [1].

Результаты исследования показывают, что среднеарифметическое значение D_I^1 (воды) для кварца малоглубинных месторождений гораздо выше, чем среднеарифметическое значение D_I , относящееся к кварцу глубинных образований [2]. Наибольшее количество воды содержит кварц золото-теллуридных ($D_I = 12-16$) и золото-серебряных ($D_I = 5-11$) мезокайнозойских месторождений, а кварц верхнепалеозойских золоторудных и золото-серебряных месторождений насыщен водой меньше ($D_I = 4-5$). При этом среднеквадратичная ошибка от найденных значений D_I для малоглубинных месторождений составляет не более $0,5-1,0$ для 95%-ного доверительного интервала. Для глубинных мезозойских и палеозойских месторождений D_I имеет значение $2-5$ в зависимости от минерального типа месторождения. В этом случае среднеквадратичная ошибка $< 0,5$ для 95%-ного доверительного интервала. Минимальные значения $D_I < 1$ наблюдались для кварца докембрийского золото-теллуридного месторождения.

Для углекислоты наблюдалась иная тенденция. В кварце малоглубинных как мезозойских, так и верхнепалеозойских месторождений установлены незначительные количества углекислоты ($D_{II} = 0,1-0,3$), что, видимо, связано с дегазацией системы в условиях резкого падения давления вследствие трещинообразования на малых глубинах. Повышенные количества CO_2 отмечены лишь в мелкозернистых агрегатах кварца в зонах наиболее продуктивной минерализации и при условии проявления на месторождении признаков более позднего гидротермального метаморфизма. Кварц глубинных месторождений и рудопроявлений (формирующихся в условиях значительной растворимости углекислоты при высоких давлениях в минералообразующей системе) содержит жидкую углекислоту во включениях. Для такого кварца характерны значения параметра D_{II} (среднеарифм.) $> 0,4$.

В некоторых месторождениях кварц продуктивных ассоциаций [1, 3] имеет аномально высокие содержания углекислоты ($D_{II} > 2$).

В пределах месторождения агрегаты кварца отдельных участков в рудных телах, различающиеся по окраске, насыщенности газовой-жидкими включениями и по ассоциации с другими минералами, имеют и различ-

¹ Среднеарифметическое значение определялось из значений, полученных для нескольких участков на пластинах кварца.

ные значения D_1 (вода). Наиболее четко текстурно-структурные особенности и значительные колебания значения D_1 наблюдаются для малоглубинных и особенно близповерхностных месторождений наиболее молодого возраста, не подвергшихся значительным преобразованиям. В золото-серебряных и золото-теллуридных месторождениях расхождение значений D_1 для зон мутного халцедоновидного и тонкозернистого кварца, ассоциирующего с сульфидами и минералами серебра, и зон крупношестоватого прозрачного неокрашенного или окрашенного кварца составляет 1–2 порядка (D_1 изменяется в пределах 0,2–40). Известно, что процессы метаморфизма приводят к ослаблению текстурно-структурных различий, укрупнению зерен, увеличению прозрачности, изменению окраски, вызванной механической примесью. Так, кварц верхнепалеозойских малоглубинных месторождений уже несет в себе черты некоторого нивелирования текстурно-структурных признаков. Значения D_1 для наиболее контрастных по перечисленным выше особенностям участков кварца изменяются от 0,1–0,2 до 6–10 ед. Различия в значениях D_1 и визуально наблюдаемых признаков кварца глубинных месторождений герцинского и палеозойского возраста еще меньше. Кварц древних докембрийских золото-кварцевых и золото-сульфидных рудопроявлений является наиболее однородным по зернистости и прозрачности; вероятно, вследствие проявления регионального метаморфизма, приводящего в условиях высоких температур и давлений к преобразованию минералов с "отгоном" воды и к "обезвоживанию" кварца, устанавливаемому по аномально низким значениям D_1 (0,1–0,7).

Различия кварцевых агрегатов по размерам зерен, окраске последних, форме и насыщенности их примесями, в частности водой и углекислотой, зависят, как известно [11], от пересыщения минералообразующих растворов и скорости кристаллизации, обусловленных степенью неравновесности системы минералообразования. Количество воды, содержащейся в исследуемом участке пластины кварца, определяется вкладом OH^{-1} групп (конституционная примесь) [13] и воды газовой-жидких и коллоидно-дисперсных включений маточного раствора [12, 14]. Содержание конституционных OH^{-1} групп и воды в составе газовой-жидких включений возрастает с падением температуры минералообразования [13]. Число коллоидно-дисперсных включений определяется скоростью кристаллизации и зависит от степени неравновесности термодинамической системы в период формирования кварцевых агрегатов [12]. Следовательно, мелкозернистые агрегаты, образовавшиеся в более неравновесной обстановке, чем крупнозернистые, содержат большие количества коллоидно-дисперсных включений.

При изучении кварца глубинных месторождений в пределах одного этапа минералообразования установлено увеличение параметра D_1 от ранних, наиболее высокотемпературных генераций относительно крупнозернистого кварца и, как правило, участвующих в непродуктивных минеральных ассоциациях, к более низкотемпературным, связанным с самородным золотом, и далее к поздним, отложившимся в холодноводных условиях в заключительные стадии процесса. Экспериментальные данные находят свое объяснение в возрастании конституционной при-

Значения D_1 полосы поглощения 3460 см^{-1} для кварца золото-серебряного близ-поверхностного месторождения мезокайнозойского возраста*

Комплекс	Сфалерит-галенит-кварцевый (1)		Золото-агвиларит-адуляр-кварцевый (2)			Золото-адуляр-кварцевый (3)
	Сфалерит-галенитовая	Кварц-адуляр-вая	Золото-агвиларитовая	Золото-полибазитовая	Золото-пирсеитовая	Золото-адуляр-кварцевая
Значение D_1	$5 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,5$	$12 \pm 1,0$	$4 \pm 0,6$	$6 \pm 2,4$	$15,6 \pm 1,5$

*Комплексы и ассоциации выделены Л.И. Бочек на основе минералогического анализа собранного ею материала. Значение D_1 для комплекса (1) в целом равно $3,5 \pm 0,4$; для комплекса (2) — $8 \pm 0,8$. По комплексу (3) данных нет.

меси воды (OH^- группы) при понижении температуры минералообразования, а также вследствие увеличения числа низкотемпературных вторичных, более "водных" включений. Для кварца глубинных месторождений установлена тенденция увеличения параметра D_1 в направлении снижения температуры в соответствии с появлением низкотемпературных ассоциаций. В этом же направлении происходит увеличение параметра D_{11} . Выявленная закономерность находится в согласии с предложенной И.Г. Ганеевым [4] схемой стадийности и вытекающей из нее зональности отложения ассоциаций.

Для малоглубинных месторождений золото-серебряного и золото-теллуридного типа, не испытавших заметного воздействия метаморфизма, в пределах одностадийного минерального комплекса наблюдалось снижение величин D_1 от кварца ранних, наиболее продуктивных относительно высокотемпературных ассоциаций минералов к последующим, менее продуктивным и низкотемпературным (таблица). Именно снижение, а не возрастание (как это характерно для глубинных месторождений) величин параметра D_1 в зависимости от падения температуры указывает на существенный вклад коллоидно-дисперсных включений в суммарное количество воды в образце, причем тем больший, чем выше скорость кристаллизации и меньше зернистость кварца, т.е. чем неравновеснее были условия минералоотложения. Формирование последующих продуктивных ассоциаций происходит при следующем нарушении термодинамического равновесия. Периоды относительного равновесия фиксируются образованием более крупнозернистых агрегатов кварца, характеризующегося меньшими величинами D_1 , чем кварц наиболее продуктивных ассоциаций.

В участках пострудных и внутрирудных интрузий содержание воды в кварце из рудных тел, подвергшихся интенсивному термическому воздействию (малые величины D_1), снижается, по-видимому, вследствие ее "отгона" в периферийные, более низкотемпературные зоны. Насыщен-

ность кварца углекислотой становится более неравномерной. Таким образом, в отличие от регионального метаморфизма, сглаживающего текстурные различия кварцевых выделений и снижающего величины D_I и D_{II} , контактовый метаморфизм неравномерно изменяет кварц и ведет к перераспределению содержащихся в нем примесей, усиливая его гетерогенность.

ВЫВОДЫ

Приведенные выше данные позволяют выделить ряд признаков внутренней структуры золота и кварца, которые можно использовать при анализе их конвергентных особенностей как показателей глубины формирования руд и возраста оруденения.

1. Для золота и кварца месторождений малых глубин типична контрастная гетерогенность структуры, обусловленная как особенностями роста, так и внутрирудными преобразованиями.

Неоднородности, возникшие при кристаллизации золота в составе минеральных ассоциаций одностадийного минерального комплекса, связаны не только с образованием зон при постепенном или пульсирующем изменении содержания серебра в пределах зерна, но и со срастанием нескольких золото-серебряных фаз при совместном развитии нескольких золотоносных минеральных ассоциаций.

Широко распространены приуроченные к участкам развития минеральных ассоциаций нескольких рудных стадий реликтовые структуры золота, цементация реликтов и дезинтегрированных зерен раннего золота поздним, выделение последнего по зонам в раннем золоте. Для таких участков характерны неясная зональность, прерывистая зональность или то, что следы зональности у раннего золота отсутствуют.

Значительная неоднородность кварца по количеству содержащейся воды (D_I) и однородность (при малых содержаниях) по величинам примеси углекислоты (D_{II}) составляют особенность кварца месторождений малых глубин и вызваны спецификой условий минералоотложения. Характерно снижение величин D_I от кварца ранних, наиболее продуктивных ассоциаций к менее продуктивным в пределах одного минерального комплекса, а также в пределах одной ассоциации от скрытотонкозернистого кварца при ее возникновении к крупнокристаллическому кварцу при завершении.

Пострудный гидротермальный метаморфизм приводит к перераспределению содержащихся воды и углекислоты в кварце и нивелирует его текстурно-структурные отличия.

2. Для золота из месторождений средних глубин типичны слабое или умеренное развитие неясной зональности, уменьшение гетерогенности кварца, проявляющейся как нивелирование текстурно-структурных признаков; уменьшение в кварце содержания воды (D_I), возрастание количества углекислоты (D_{II}).

Для золота из месторождений больших глубин характерно то, что зоны роста отсутствуют. Реликтовые структуры и цементация редки, контрастная неоднородность выделений связана только со срастанием

золота разных генераций. При переходе от кварца ранних, более высокотемпературных непродуктивных ассоциаций к кварцу наиболее продуктивных низкотемпературных ассоциаций наблюдаются увеличение содержания воды и углекислоты, уменьшение степени кристалличности, увеличение замутненности и насыщенности газово-жидкими включениями. В участках совмещения нескольких ассоциаций наблюдается значительная гетерогенность кварца.

3. Для золота древних месторождений характерны крупнозернистые структуры рекристаллизации и преобладание гомогенного строения зерен; кварц более однороден, чем кварц более молодых месторождений. Прозрачность и крупность зерен возрастают, а содержание воды убывает. Значения параметра D_1 минимальны. Различия кварца отдельных ассоциаций по содержанию в нем воды проявлены менее контрастно. Содержание углекислоты в кварце, для которого предполагается метаморфогенный генезис, значительно ниже, чем в гидротермальном кварце.

При малой глубинности оруденения кварц более древних месторождений более однороден по зернистости, прозрачности, окраске и насыщенности водой, фиксируемой методом ИК-спектроскопии. В низкопробном золоте более древних месторождений реже и слабее выражены проявления зональности роста по сравнению с золотом более молодых месторождений.

4. Поисковым признаком на наиболее богатое золотое оруденение на глубинных месторождениях может служить повышенное содержание углекислоты в кварце, а на близповерхностных месторождениях могут служить наиболее высокие содержания воды.

Таким образом, как особенности внутреннего строения самородного золота, так и насыщенность жильного кварца золоторудных месторождений водой и углекислотой являются показателями глубины формирования, характера метаморфизма и геологического возраста руд.

Применение совокупности всех признаков, характеризующих структуру самородного золота, содержания в кварце воды и CO_2 , их дисперсию и распределение в пределах рудных тел и на месторождении в целом, позволяет получить более однозначные дополнительные данные для суждения об условиях рудообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Б. Бархударян, А.М. Гребенчиков. Применение метода ИК-спектроскопии к изучению золоторудных месторождений. — В кн.: Оптические и другие физические методы изучения минералов при исследовании вещественного состава и генезиса золоторудных месторождений. — Труды ЦНИГРИ, 1974, вып. 112.
2. Н.Б. Бархударян, Н.Я. Болотова и др. О воде и углекислоте в кварце (по данным ИК-спектроскопии). — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования: (Тезисы докладов). Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1977, т. 2.
3. Н.Б. Бархударян, А.М. Гребенчиков. ИК-спектры CO_2 , углеводородов и воды в кварце. Тезисы докладов Всесоюзного совещания по термобарогеохимии. Уфа, 1976.

4. И.Г. Ганеев. Форма миграции минерального вещества в гидротермальных растворах. — В кн.: Термобарогеохимия земной коры и рудообразование, М.: Наука, 1978.
5. В.И. Гончаров, Д.Н. Сафонов, В.К. Козлов. О природе термостатированных зон рудоотложения на некоторых вулканогенных месторождениях. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования: (Тезисы докладов). Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1977, т. 2.
6. Ю.А. Долгов. Адиабатическая локализация рудного вещества. — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования: (Тезисы докладов). Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1977, т. 1.
7. Л.А. Николаева. Генетические особенности самородного золота как критерий при поисках руд и россыпей. М.: Недра, 1978.
8. Н.В. Петровская. Самородное золото. М.: Наука, 1973.
9. М.С. Сахарова, Ю.А. Батракова, С.К. Ряховская. Зависимость химического состава самородных золото-серебряных минералов от физико-химических условий образования. — В кн.: Тезисы докладов XI съезда ММА. Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1978, т. 1.
10. А.А. Сидоров, В.И. Гончаров. Вулканогенные палеогидротермы и рудообразование (на примере Охотско-Чукотского вулканогенного пояса). — В кн.: Основные параметры природных процессов эндогенного рудообразования: (Тезисы докладов). Новосибирск, 1977, т. 2.
11. Ф.Г. Смит. Геологическая термометрия по включениям в минералах. М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
12. C.S. Brown, R.C. Kell, L.A. Thomas et al. The growth and properties of large crystals of synthetic quartz. — *Miner. Mag.*, 1952, vol. 29.
13. A. Kats. Hydrogen in α -quartz. *Philips Res. Repts*, 1962, vol. 17, N 1/2.
14. D.L. Wood. Infra-red absorption of defects in quartz. — *J. Phys. and Chem. Solids*, Pergamon Press, 1961, vol. 13.

УДК.549.458.31

Н.З. Евзикова, Н.С. Беленькая

ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМЫ КРИСТАЛЛОВ ПИРИТА В ОБЪЕМЕ РУДНЫХ ТЕЛ

Одной из еще слабо изученных сторон зонального отложения минералов является изменчивость формы их кристаллов в объеме рудных тел и сопровождающих рудные тела геохимических ореолов [16]. Вместе с тем именно форма кристаллов позволяет по легко наблюдаемому и высокоустойчивому ко вторичным изменениям типоморфному признаку — огранению кристаллов — оперативно определять уровень эрозивного среза и протяженность на глубину новых, возможно, промышленно ценных объектов. Кристалломорфологический метод определения уровня среза годится для касситерита, киновари, пирохлора, пирита и других, преимущественно лишенных спайности минералов шликсов [14].

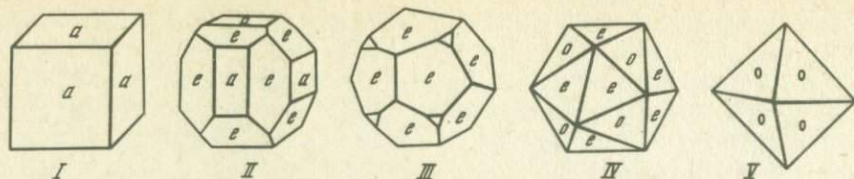
Пирит [10], являясь почти неизменным спутником золота [9], очень выгодно может быть использован при поисках зонально построенных золоторудных месторождений, если только будет доказана обусловленность какого-либо из его свойств (ТЭДС, микроэлементного состава, габитуса и др.) именно парагенезисом с золотом. Однако, несмотря

на огромное количество публикаций, посвященных кристалломорфологии пирита, лишь некоторые из них содержат сведения, касающиеся взаимоотношений между определенно ограненным пиритом и золотом. В 1962 г. было установлено, что площади распространения золоторудной минерализации в Ленском районе Якутии характеризуются развитием пирита пентагон-додекаэдрического габитуса [15]. В 1970 г. в районе золоторудных месторождений Средней Азии удалось заметить, что по мере приближения к коренным источникам золота в шлихах увеличивается содержание кристаллов пирита "сложной" огранки [2]. Еще раньше неоднократно были описаны примеры изменчивости формы кристаллов пирита вкрест простирания золото- и ураноносных жил. По направлению от зальбандов к центру жилы на кубических гранях пирита сначала усиливается комбинационная штриховка $\{100\} + \{210\}$, затем кристаллы делаются полностью пентагондодекаэдрическими [8, 13, 17]. Место октаэдра — третьей важной простой формы пирита в кристалломорфологическом ряду — менее определено. По литературным данным, кристаллы пирита октаэдрической формы, встречающиеся в некоторых золоторудных месторождениях вместе с самыми поздними сульфидами, а также кальциевыми сульфатами, но содержащие повышенное количество кобальта, по-видимому, иногда обязаны своей формой именно присутствию названной примеси [7]. Чтобы выяснить поисково-оценочную значимость наблюдений формы кристаллов пирита в полевых условиях и установить характер зонального распределения кристаллов пирита в связи с зональным строением месторождений, авторами было кристалломорфологически проанализировано около 600 точно-бороздовых и бороздовых проб из различных частей золотоносных жил в пределах некоторых районов Хабаровского края. 100 кристаллов пирита было намерено на фотогониометре [1]. Данная статья посвящена результатам этой, прикладного значения, работы.

В огранении кристаллов пирита, сопутствующего золоту, встречается 27 простых форм, но из них только 9 участвует более чем в 10% случаев (перечисление их дается в порядке снижения частоты встречаемости): $\{210\}$, $\{100\}$, $\{111\}$, $\{112\}$, $\{122\}$, $\{122\}$, $\{124\}$, $\{312\}$, $\{110\}$, $\{301\}$. Габитус кристаллов пирита всегда создается только первыми тремя простыми формами — пентагондодекаэдром $\{210\}$, кубом, октаэдром или их сочетанием. Выделяются следующие кристалломорфологические типы пирита по степени огранки кристаллов сменяющие друг друга (от ранних стадий к поздним) (фиг. 1): I. Кубический. II. Кубопентагондодекаэдрический. III. Пентагондодекаэдрический. IV. "Икосаэдрический"¹, V. Октаэдрический.

Второстепенные простые формы (тетрагон- и тригонтриоктаэдры, дидодекаэдры) встречаются, как правило, на кристаллах пирита со значительным развитием октаэдрических граней (у кристалломорфологических типов IV и V). Количественное соотношение кристаллов пирита разного габитуса в пробах зависит от места взятия проб. Это устанавли-

¹ Минеральный икосаэдр — комбинация равноценно развитых пентагондодекаэдра $\{210\}$ и октаэдра $\{111\}$.



Фиг. 1. Кристалломорфологические возрастные типы пирита I–V

ливается следующим образом. В каждой пробе отбирается не менее чем 10 кристаллов. Кристаллы классифицируются по типам I–V, затем содержание каждого типа выражается в процентах, и окончательный результат подсчитывается по формуле:

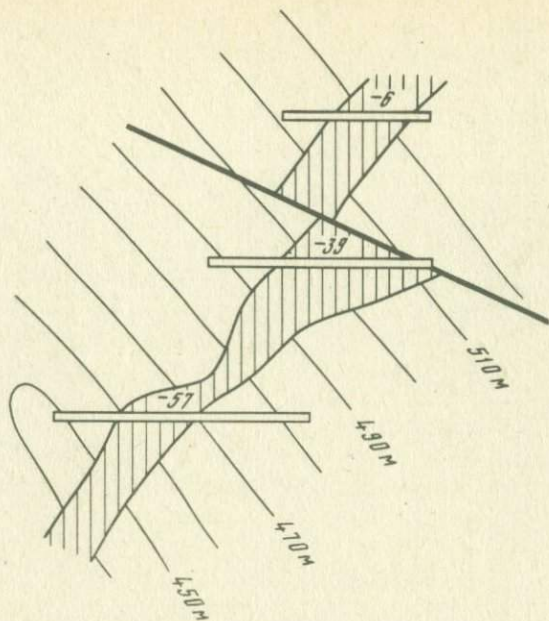
$$x = (2 \cdot V + IV) - (II + 2 \cdot I),$$

где I, II, IV, V – содержание кристаллов соответствующего типа (в %), а x – показатель степени кристалломорфологического "омоложения" пробы (в %) от значения -200 (присутствует пирит только I типа) до значения $+200$ (присутствует пирит только V типа). Быстрее всего морфология пирита и, следовательно, показатель x меняются вкрест простираания золотоносных жил. От вмещающих метасоматитов к центру жилы (представленной кварцем в смеси с адуляром и карбонатами) на протяжении нескольких метров часто можно наблюдать полную смену кубического пирита пентагондodeкаэдрическим и даже "икосаэдрическим", при этом в соответствии с симметричным строением жилы симметрично и расположение областей, занятых морфологически различными кристаллами пирита (таблица).

По сравнению с результатами, полученными другими авторами при аналогичных исследованиях, таблица показывает более полную картину морфологической изменчивости пирита, обусловленной зональным строением жилы, а именно совершенно закономерное появление в центре

Изменение содержания пирита разного габитуса вкрест простираания кварцевой золотоносной жилы

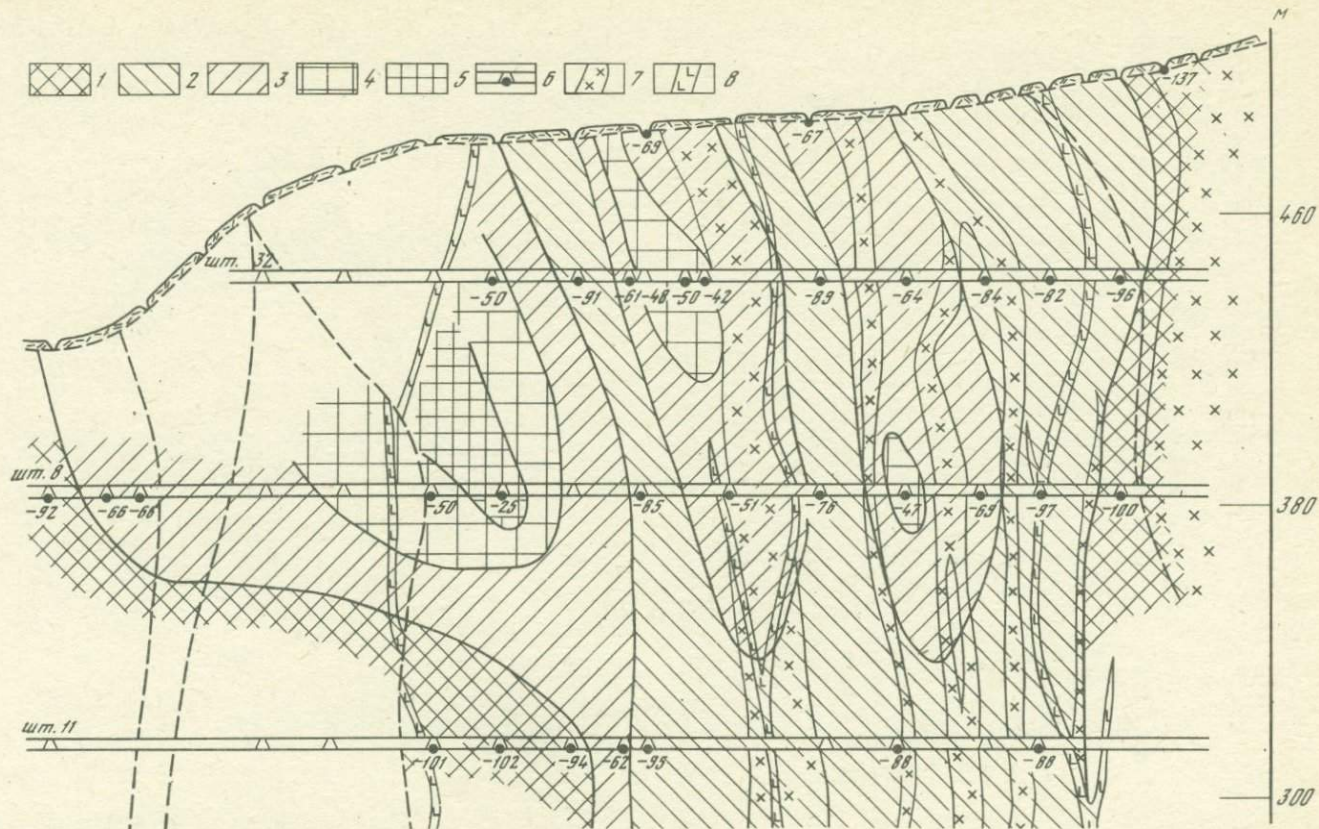
Номер пробы	Порода	Содержание кристаллов пирита разного типа, %					Общее число наблюдаемых кристаллов	x
		I	II	III	IV	V		
3507	Пропилит	90	6	0	4	0	81	-182
3508	Окварцованный пропилит	3	64	33	0	0	144	-70
3509	Рудный кварц	0	0	0	61	39	23	+139
3510	То же	0	0	0	93	7	13	+107
3512	"	0	23	0	77	0	13	+54
3513	Окварцованный пропилит	0	8	92	0	0	37	-8



Фиг. 2. Кристалломорфологическое "омоложение" (рост значений x) пирита по мере увеличения абсолютной отметки места отбора пробы

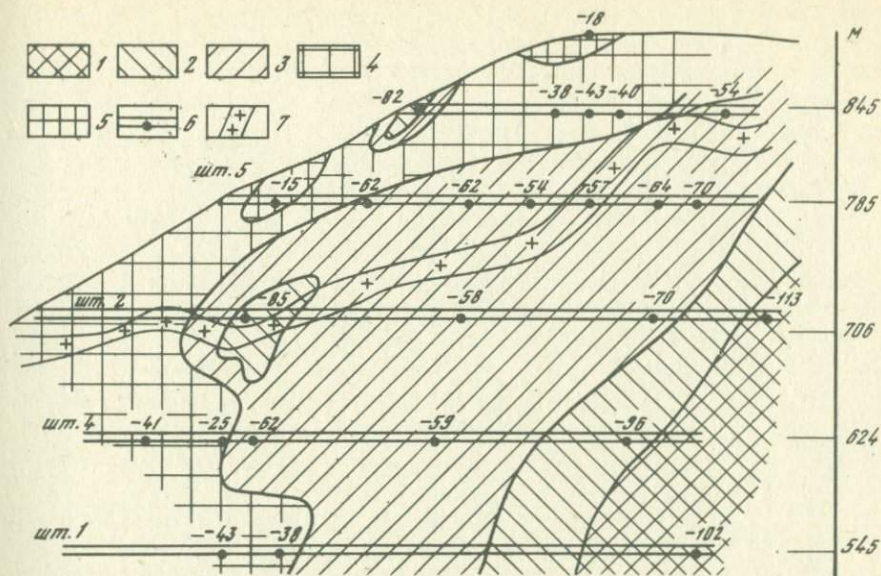
кварцевой жилы октаэдрических кристаллов, вытесняющих пентагондодекаэдрические. Следует отметить, что данное опробованное сечение жилы принадлежит верхнему горизонту. В том же самом разрезе жилы, но на более глубоких горизонтах из проб рудного кварца сначала исчезает "икосаэдрический", а потом и пентагондодекаэдрический пирит. Получается уже известная упрощенная картина: пирит I в зальбандах мало отличается от пирита II в самой жиле. Таким образом, по падению жилы ограничение пирита заметно обедняется, и это обеднение тем разительнее, чем быстрее жила выклинивается. Вертикальная зональность отложения пирита, запечатленная в изменчивости формы его кристаллов, при наличии на месторождении расчлененного рельефа сказывается даже при опробовании поверхности (фиг. 2). Так, в отдельных участках склона распадка, пересекающего золотоносную жилу, пирит, присутствующий в рудном кварце в виде преимущественно пентагондодекаэдрических кристаллов III типа, в немалой доле представлен "икосаэдрическими" (18%) и октаэдрическими кристаллами (13%). Несколько выше содержание "икосаэдрических" и октаэдрических кристаллов снижается соответственно до 13 и 3%, зато возрастает количественная роль кубопентагондодекаэдрических кристаллов II типа. На нижних частях склона основную массу пирита составляют уже не пентагондодекаэдрические, а кубопентагондодекаэдрические кристаллы; октаэдров нет, "икосаэдры" составляют всего 4%.

Приписав определенным интервалам значения собственный графический знак, можно представить опробованные на пирит рудные тела в виде



Фиг. 3. Зональное распределение пирита различного габитуса в проекции на вертикальную плоскость значительно эродированной золоторудной жилы

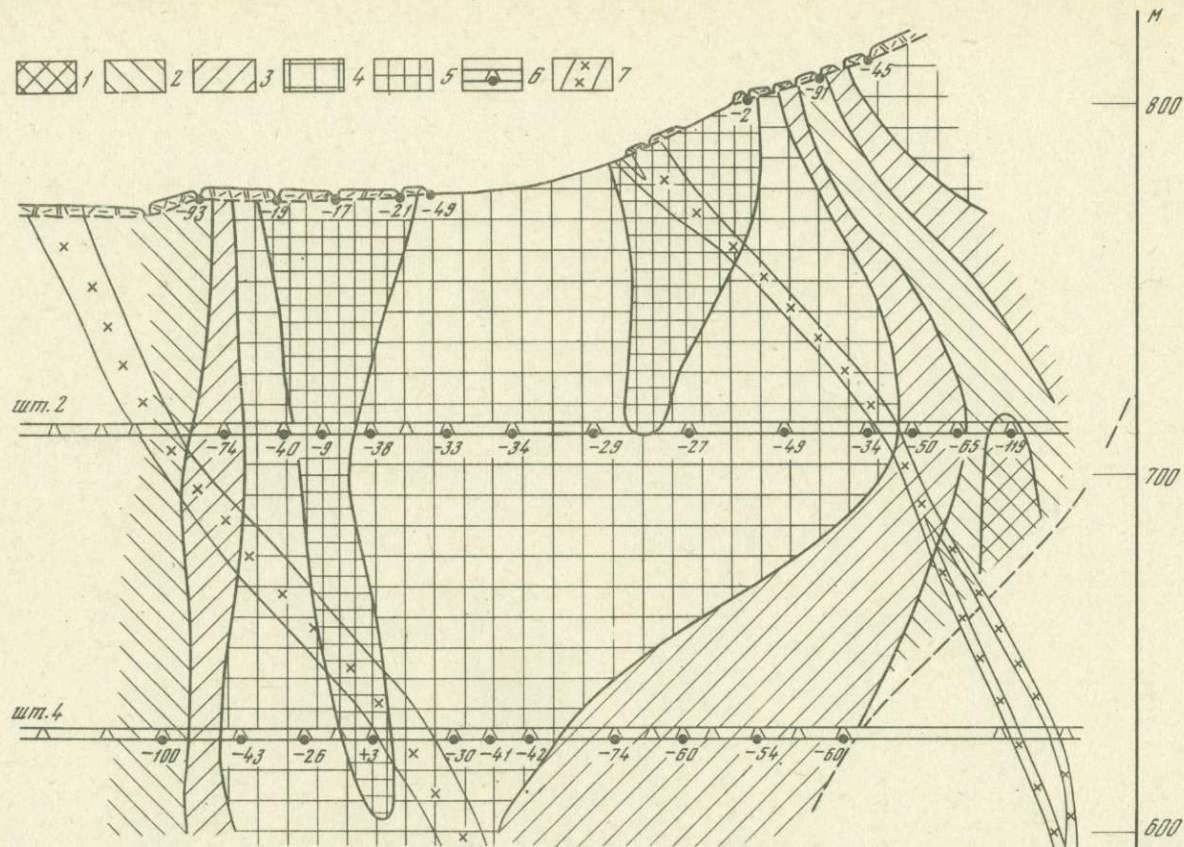
Для X: 1 – от 200 до –100; 2 – от –100 до –75; 3 – от –75 до –50; 4 – от –50 до –25; 5 – от –25 и выше; 6 – места отбора проб пирита; 7 – дайки диорит-порфирита; 8 – дайки габбро-порфира



Фиг. 4. Зональное распределение пирита различного габитуса и проекции на вертикальную плоскость слабо эродированной золоторудной жилы

1-6 для X то же, что для фиг. 3; 7 - дайка гранодиоритов

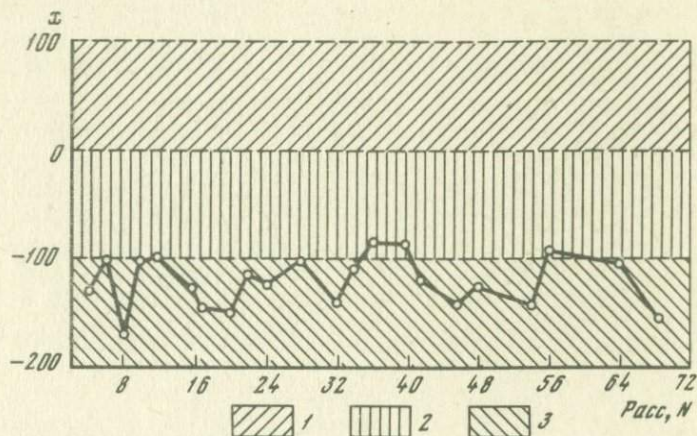
вложенных друг в друга зон, характеризующихся статистическим преобладанием в них того или иного кристалломорфологического типа пирита. Ниже эти построения приводятся для трех видов хорошо разведанных рудных тел, принадлежащих одному и тому же формационному типу малоглубинных убогосульфидных месторождений: 1 - со значительным эрозионным срезом (фиг. 3), 2 - с малым эрозионным срезом (фиг. 4), 3 - с почти отсутствующим эрозионным срезом (фиг. 5). Из сопоставления кристалломорфологии пирита на рудных телах 1-3 можно видеть, что они по кристалломорфологическому признаку ясно различаются. В наиболее эродированном рудном теле 1 преобладает (особенно на нижнем горизонте) пирит кубопентагондодекаэдрического габитуса (тип II), в менее эродированном рудном теле 2 наряду с кубопентагондодекаэдрическим пиритом заметную роль играет пентагондодекаэдрический пирит, а в почти незэродированном рудном теле 3 среди кристаллов пирита преобладают пентагондодекаэдры, встречаются минеральные икосаэдры, октаэдры и, как показывают более детальные фотогонейметрические исследования, - сложные комбинации из простых форм высоких индексов. Присутствие последних на пирите верхней части золоторудных тел очень характерно. Уместно вспомнить, что и на полиметаллических месторождениях Азербайджана кристаллы пирита, взятые из близких к поверхности частей жил, обнаруживают значительное развитие граней таких редких простых форм, как {610}, {720} и {920} [3, стр. 14]. Грани высоких индексов обладают обычно очень малой ретикулярной плотностью [11] и в качестве таковых свидетельствуют



Фиг. 5. Зональное распределение пирита различного габитуса в проекции на вертикальную плоскость почти не эродированной золоторудной жилы

Условные обозначения те же, что и на фиг. 3

об образовании пирита верхних частей жил из слабо пересыщенных FeS_2 растворов конечной стадии выполнения трещин [4]. Главная масса самородного золота тяготеет к местам развития кристаллов пирита типов II–IV, т.е. к таким, в огранении которых принимают участие грани пентагондодокаэдра $\{210\}$, очевидно, наиболее приспособленные по своему атомному строению к существованию в физико-химических условиях разрушения золотоносных комплексов. Наши исследования подтверждают, таким образом, особенную роль пентагондодокаэдрических кристаллов пирита (тип III) в качестве указателей возможных концентраций золота и заставляют дополнительно обращать внимание на присутствие редких простых форм пирита, на которые можно опираться при поисках слабоэродированных или даже слепых золотоносных жил. Форма сравнительно редко находимых вместе с пиритом кристаллов золота также меняется по падению жил. "Верхнее" золото, ассоциирующееся со сложно ограненными кристаллами пирита, имеет обычно кубический габитус, тогда как пентагондодокаэдрическая форма кристаллов пирита чаще всего соседствует со "срединным" октаэдрическим золотом. На глубоких горизонтах месторождений в парагенезисе с пиритом, огранка которого определяется типом II, встречаются кристаллы "нижнего" золота ромбодокаэдрического габитуса. К сожалению, наличие такого кристалломорфологического соответствия между пиритом и золотом далеко недостаточно для предсказания обязательного обнаружения золота в областях пиритизации. Благоприятная с позиций кристалломорфологического анализа пирита ситуация для поисков золота на глубине пока должна рассматриваться не столько как "обещающая", сколько как "обнадеживающая". Вместе с тем представляется очевидной несомненная польза, которая может быть извлечена из кристалломорфологического картирования аномальных по золоту новых участков, подготавливаемых к разведке.



Фиг. 6. График кристалломорфологической изменчивости пирита по простиранию золотоносной жилы с неясной глубиной эрозионного среза

1–3 – областей оруденения: 1 – надрудная, 2 – рудная, 3 – подрудная

На фиг. 6 приведены данные кристалломорфологического анализа пирита одной из новых золотоносных жил кварцево-карбонатного состава с неизвестной глубиной эрозионного среза. Сопоставляя эти данные с данными по хорошо разведанным рудным объектам (фиг. 3–5), можно заключить, что опробованный горизонт жилы скорее всего относится к подрудной его части. Поэтому опробованная жила, несмотря на ее внушительные размеры, не принадлежит к числу тех, которые следует интенсивно разведывать в первую очередь, тем более, если в районе имеются другие, более пригодные с кристалломорфологической точки зрения рудопроявления [5]. Между кристалломорфологической изменчивостью пирита в объеме рудных тел и его переменным химическим составом, сказывающимся на характере электропроводности и прочих физических свойствах, несомненно, существует зависимость, конкретизация которой является задачей будущих исследований. Пока этого нет, кристалломорфологические данные поневоле приходится рассматривать автономно, хотя, по-видимому, кристалломорфологическую съемку по пириту можно комплексировать не только с замерами ТЭДС, но и с более отдаленными минералого-геохимическими и геофизическими методами, например с термокапаметрией [6]. Так или иначе зональность отложения минералов дает все основания полагать, что надежная оперативная разбраковка золотых рудопоявлений в принципе достижима, если ее удастся выразить в минимуме рационально подобранных для измерений признаков, в том числе кристалломорфологических [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Глазков. Новый фотогониометрический метод исследования кристаллов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, ч. 101, вып. 6.
2. В.Ф. Гуреев, А.М. Гребенников. Минералого-геохимический шлиховой метод поисков золоторудных месторождений. — В кн.: Методика и техника геохимических поисков рудных месторождений. Фрунзе: Илим, 1975.
3. Ч.Д. Джафаров. Кристалломорфология пирита и ее минерагенетическое значение. Баку: Элм, 1970.
4. Н.З. Евзикова. О времени и месте появления плотных граней на кристаллах минералов. — В кн.: Кристаллогенезис и процессы минералообразования. Л.: ЛГИ, 1976.
5. Н.З. Евзикова. Основы поисковой кристалломорфологии. — В кн.: XI съезд Международной минералогической ассоциации. Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1978, т. 1.
6. Н.З. Евзикова, Н.А. Ворошилов. Проследивание зон околорудных изменений методом термокапаметрии. — В кн.: Проблемы метасоматизма. Л.: ЛГИ, 1969.
7. Ю.В. Казичын. О различных морфологических типах пирита. — Кристаллография, 1956, вып. 5.
8. В.А. Коцик. Пирит Саргадонского месторождения. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1949, ч. 78, вып. 2.
9. Н.В. Петровская. Самородное золото. М.: Наука, 1973.
10. В.Г. Прохоров. Пирит. — Труды СНИИГИМС, 1970, вып. 102.
11. В.Г. Фекличев, Р.М. Алиев. К кристалломорфологии пирита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1973, ч. 102, вып. 2.
12. А.Е. Ферман. Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. — Избр. труды. М.: Изд-во АН СССР, 1953, т. 2.

13. Б.В. Чесноков, В.И. Попова. Кристалломорфология пирита Березовского золоторудного месторождения на Урале. — В кн.: Минералогия и минералогическая кристаллография. Свердловск, 1971.
14. И.И. Шафрановский, Н.З. Евзикова. Пути развития и новый этап минералогической кристаллографии. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1976, ч. 105, вып. 5.
15. С.Д. Шер, А.В. Демченко. О значении исследований формы метакристаллов пирита для поисков золоторудных месторождений в Ленском районе. — Геол. рудн. месторожд., 1962, № 4.
16. I. Kostov. Morphological zonality in mineral deposition. — Fortschr., Miner., 1974, vol. 52.
17. I. Sunagawa. Variation in crystal of pyrite. — Rept Geol. Surv. Japan, 1957, N 175.

УДК. 550.4 : 550.89 : 549.07 : 549.3.31

*В.С. Балицкий, Н.А. Озерова, А.И. Цепин, В.В. Комова,
В.Д. Сидельникова, Г.П. Клиентова, Л.Н. Вьяльсов*

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ВХОЖДЕНИЯ СЕЛЕНА В АНТИМОНИТ ПРИ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЕГО В СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Интерес к селену в ртутно-сурьмяных и сурьмяных провинциях обусловлен тем, что селен является характерным типоморфным элементом металлогенических провинций и может быть использован как классификационный геохимический признак. Впервые на эту специфику селена в ртутно-сурьмяных провинциях обратил внимание Д. Давидсон [24], а впоследствии описывали В.П. Федорчук [20], В.С. Великий, В.Ю. Волгин, В.С. Иванов и др. [8, 9].

Первые единичные определения селена в антимоните приведены в статьях А. Эдвардса, Г. Карлоса, А. Шоудхари, Д. Роя по месторождениям Австралии, Индии и др. [23, 26, 28]; содержания селена не были выше $1 \cdot 10^{-3}\%$. Первая обобщающая работа выполнена Д. Давидсоном [23]. Им изучено около 300 образцов антимонита, преимущественно из месторождений США; проанализированы также отдельные пробы из Мексики, Британской Колумбии, Гондураса и Японии. При чувствительности используемого метода — $5 \cdot 10^{-3}\%$ селен был установлен в 79 образцах. Показана отчетливая специализация на селен сурьмяных месторождений штатов Калифорния, Невада и Айдахо: $0,0л - 1,06\%Se$.

Среди более поздних зарубежных исследований следует указать на монографию Г. Тишендорфа [29], которая включает анализы селена в антимонитах из месторождений ГДР и ЧССР, в том числе из комплексных полиметаллических — Фрайберга и Пшибрама ($3 \cdot 10^{-4} - 5,6 \cdot 10^{-2}\%$ Se). Рассматривая геохимию селена в сульфидном процессе, Г. Тишендорф попытался оценить факторы, контролирующие распределение селена в сульфидных минералах, в том числе в сульфидах сурьмы и ртути. Он справедливо полагал, что распределение селена в сульфидных минералах определяется отношением активности ионов селена и серы Se^{2-}/S^{2-} (или $lg Se^{2-}/S^{2-}$) в растворе. На основании анализа диаграмм, связывающих указанное отношение с суммарной активностью селена и серы в растворе,

Eh, pH и температурой, Г. Тишендорф пришел к выводу, что основное влияние на распределение селена в сульфидах оказывает окислительно-восстановительный потенциал, а влияние других рассматриваемых факторов незначительно. Повышение Eh системы и pH среды минералообразования приводит к возрастанию активности иона Se^{2-} , что способствует образованию богатых селеном фаз в системе сульфид-селенид. Поэтому образование селенидов, а также обогащенных селеном сульфидов происходит предпочтительнее в окислительной обстановке, чем в восстановительной. Повышение pH растворов всегда сопровождается увеличением содержания селена в сульфидах, причем влияние pH более заметно в окислительных условиях. При высоких температурах значение окислительно-восстановительного потенциала несколько снижается. Изменение температуры от 25 до 200°C приводит к увеличению содержания селена в кристаллах; наиболее контрастно это проявляется в нейтральных и щелочных средах.

В СССР исследования по изучению селеносности ртутно-сурьмяных месторождений стали проводиться в начале 60-х годов¹. Первой публикацией была статья Т.И. Новиковой в 1961 г. для месторождений Центрального Таджикистана [17]. Далее весьма детальные работы в этом плане проводились Чжун Цзяжун для месторождений Южной Ферганы [21, 22]. А.С. Великий, В.Ю. Волгин и В.С. Иванов изучали в течение нескольких лет селеносность различных типов сурьмяных и ртутно-сурьмяных месторождений Средней Азии: из Южно-Ферганского и Зеравшано-Гиссарского рудных поясов [8, 9, 10]. Максимальное содержание селена в антимоните по результатам всех этих работ составляло 0,115%. При этом было показано, что селеном обогащены ртутно-сурьмяные и сурьмяные месторождения Южно-Ферганского пояса, а для Зеравшано-Гиссарского ртутно-сурьмяного пояса селен не характерен. Кроме того, подчеркивалось, что в комплексных ртутно-сурьмяных месторождениях селен предпочтительнее концентрируется в сульфидах ртути — онофрите и киновари, чем в антимоните. Позднее А.А. Богдасаров [6] также занимался изучением распределения селена в ртутно-сурьмяных месторождениях Южной Ферганы и в целом подтвердил выводы Чжун Цзяжун, А.С. Великого и В.Ю. Волгина.

Новая селеносная ртутная провинция — Чукотка — выделена в 1972 г. О.В. Вершковской, И.И. Назаренко и Н.З. Курбановой [11]. По результатам химического анализа ими показано, что содержание селена в антимоните ртутно-сурьмяного месторождения Пламенное заметно повышено и составляет 0,049–0,29%. По результатам рентгено-спектрального микроанализа (табл. 1) его содержание в отдельных зернах достигает 1–3%. О.В. Вершковская с соавторами особо отмечали, что антимонит здесь выступает как главный минерал — концентратор селена.

Кроме вышеперечисленных, известны отдельные определения для антимонитов Никитовского ртутного месторождения в Донбассе [7, 10]: содержание селена здесь не выше $1,2 \cdot 10^{-3}\%$. Весьма низкие концентрации селена наблюдаются в сурьмяных месторождениях Югославии: $2,5 \cdot 10^{-6}$ —

¹ Мы рассматриваем здесь только данные по антимонитам.

Таблица 1

Содержание селена в антимонитах (по данным Н.А. Озеровой)

Провинция, месторождение или рудопоявление	Se, %
СССР	
Якутия, Сарылах	$2,5 \cdot 10^{-6} - 2,3 \cdot 10^{-5}$ (3)
Чукотка, Пламенное	0,32 - 3,18 (5) *
Финляндия	
Сейняйоки	$1 \cdot 10^{-5}$ (1)
Югославия	
Брасина	$2,5 \cdot 10^{-6} - 2,4 \cdot 10^{-4}$ (7); среднее $1,4 \cdot 10^{-4}$
Заяча	$< 1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4}$ (2)
Црвена Стена	$8 \cdot 10^{-6}$ (1)
Трояне	$5 \cdot 10^{-4}$ (1)
Горажде	$2,5 \cdot 10^{-6}$ (1)
Ровно Осаче (Копаноник)	$1 \cdot 10^{-5}$ (1)

* Определены на микронзонде; остальные цифры – по данным химического анализа; в скобках – число проб.

$2,5 \cdot 10^{-4}\%$, а также в отдельных пробах из месторождения Сарылах в Якутии и Сейняйоки в Финляндии; в последних содержание селена находится в тех же пределах (см. табл. 1).

Таким образом, отчетливо проявляется специализация отдельных ртутных и сурьмяных провинций в отношении селеносности антимонитов. При этом в одних месторождениях наиболее обогащена селеном киноварь, в других – антимонит. Но в отличие от сульфидов ртути, концентрирующих селен в различных количествах, селенид сурьмы в природе не обнаружен, а максимально известное содержание селена в антимоните – 3,12% – значительно ниже, чем его содержание в сульфидах ртути. В киновари установлено до 9,4% селена – месторождение Кульджук в Средней Азии [18], а для кубической модификации сульфида ртути известен ряд HgS (метациннабарит) – $HgSe$ (тиманнит) [14]. В то же время экспериментальные данные свидетельствуют о существовании неограниченной смеси как в ряду $HgS-HgSe$ [16, 25], так и в ряду $Sb_2S_3-Sb_2Se_3$ [1,12].

Известные данные Н.Х. Абрикосова и В.И. Ивлиевой по системе $Sb_2S_3-Sb_2Se_3$ основаны на искусственных сплавах. Установлено, что указанные соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов. Это доказывается их гомогенностью, плавным возрастанием параметров элементарной ячейки по мере повышения содержания Se^{2-} , имеющего несколько больший ионный радиус (1,98 Å), чем S^{2-} (1,84 Å), а также непрерывным изменением микротвердости и теплопроводности.

Исследований по кристаллизации селенсодержащего антимонита в гидротермальных растворах не проводилось. Учитывая генетическую и практическую важность таких данных, мы осуществили опыты по синтезу

Таблица 2

Основные параметры и результаты опытов по выращиванию селенсодержащего

№ опыта	Раствор				
	состав	T°C крист.	Se до опыта	Se после опыта	вал, %*
Вводился раствор селена (Se ⁴⁺), г/л					
1	6M HCl	200	10	Не опр.	Не опр.
2	То же	200	5	1,4 · 10 ⁻⁵	То же
3	"	200	1	1 · 10 ⁻⁵	"
4	"	200	0,1	≤ 3 · 10 ⁻⁶	"
5	"	150	10	Не опр.	"
6	"	150	5	~ 2 · 10 ⁻⁵	2,27
7	"	150	1	1,1 · 10 ⁻³	0,60
8	"	150	0,1	1,7 · 10 ⁻⁵	0,42
9	0,3M Na ₂ S	200	10	Не опр.	Не опр.
10	То же	200	1	То же	То же
11	"	200	0,1	"	"
12	"	150	10	"	2
13	0,12M Na ₂ S	200	10	"	Не опр.
14	То же	200	1	"	То же
15	"	200	0,1	"	"
16	"	150	10	"	"

антимонита

Синтезированные кристаллы

участок микрондирования зерна, его номер и число определений	Se, %**	S, %**
Вводился раствор селена (Se ⁴⁺), г/л		
1 (30)	1,53–18,54 (8,21)	27,17–16,15 (23,52)
2 (28)	1,57–16,53 (9,53)	26,67–17,35 (22,11)
1 (25)	0,91–6,33 (2,32)	25,58–21,42 (23,80)
2 (22)	0,74–4,76 (2,30)	26,05–22,59 (24,09)
3 (21)	0,54–4,05 (2,66)	25,16–23,57 (24,11)
(69)	0,30–18,0 (4,64)	24,13–14,55 (22,19)
(48)	0,00–0,34 (0,07)	26,80–26,45 (26,79)
1 (21)	0,74–13,94 (4,29)	29,00–21,03 (27,08)
2 (17)	0,15–13,19 (7,46)	27,92–20,58 (23,70)
3 (16)	0,26–9,70 (3,18)	28,38–22,33 (26,75)
4 (11)	0,62–6,58 (2,71)	28,12–26,80 (26,90)
5 (16)	0,22–8,09 (2,11)	26,83–21,81 (26,48)
6 (18)	0,38–12,35 (5,79)	24,80–18,80 (23,11)
1	(1,68)	Не опр.
2	(3,02)	То же
3	(1,24)	"
4	(1,75)	"
5	(1,99)	"
1 (3)	0,00–0,27 (0,12)	27,35–26,78 (26,99)
2 (56)	0,05–15,79 (5,65)	27,06–18,10 (23,18)
1) (59)	0,0–0,26	26,78–26,24
2)	0,99–3,2	26,22–25,98
(49)	1,1–27,9 (15,6)	23,68–1,6 (9,34)
1	1,54	19,77
2	1,93	19,02
1) (34)	(0,4)	23,34
2)	(0,34)	22,29
1 (10)	6,77–8,69 (7,98)	24,53–22,47 (23,76)
2	7,02–8,65 (8,12)	22,63–20,98 (21,88)
3 (14)	8,14–9,48 (8,45)	22,24–21,66 (22,33)
4 (11)	7,66–10,08 (8,83)	22,95–20,49 (21,06)
5 (10)	6,87–8,87 (8,31)	22,33–20,82 (22,25)
1) (42)	11,91–24,08 (16,97)	16,66–10,93 (15,14)
2)	13,26–25,32 (17,61)	15,40–0,08 (15,06)
1) (46)	0,05–0,45 (0,12)	25,95–24,59 (25,02)
2)	0,00–0,45 (0,19)	26,86–26,13 (26,68)
1 (26)	0,00–5,52 (1,52)	28,16–23,77 (26,07)
2 (21)	0,01–6,66 (2,07)	27,73–23,35 (24,83)
3 (20)	0,05–4,46 (1,43)	27,07–23,91 (25,64)
1 (28)	1,36–7,20 (3,85)	22,23–24,14 (22,53)
2 (30)	1,54–25,16 (10,66)	22,18–6,60 (17,88)

Таблица 2 (окончание)

№ опыта	Раствор				вал, %*
	состав	T° C крист.	Se до опыта	Se после опыта	
17	"	150	1	"	"
18	"	150	0,1	"	"
Вводился металлический селен, г					
19	4M HCl	250	0,02	Не опр.	Не опр.
20	То же	200	1,5	То же	То же
21	"	200	1,5	"	"
22	"	200	0,3	"	1,43
23	"	200	0,15	"	0,88
24	"	200	0,05	"	0,05
25	"	200	0,02	"	Не опр.
26	6M HCl	200	0,2	"	То же
27	То же	150	0,2	"	"

* Химическое определение, по методу И.И. Назаренко и др. [14].

селеносодержащего антимонита в гидротермальных растворах при температурах ртутно-сурьмяного рудообразования. Это второй этап наших работ в этом направлении. Ранее нами был проведен комплекс экспериментальных исследований по синтезу селеносодержащих сульфидов ртути [3, 18].

Экспериментальные исследования. Синтез селеносодержащего антимонита осуществлялся при перекристаллизации антимонита в водных

Синтезированные кристаллы		
участок микрондирования зерна, его номер и число определений	Se, %**	S, %**
(22)	0,37–1,25 (0,75)	26,16–25,37 (26,36)
(55)	0,00–0,95 (0,46)	10,1–6,2 (9,95)
Вводился металлический селен, г		
1 (17)	0,00–1,21 (0,49)	28,0–26,85 (27,56)
2 (18)	0,00–0,25 (0,0)	28,56–26,64 (27,52)
3 (19)	0,00–1,18 (0,0)	28,56–27,44 (27,44)
(50)	0,20–20,04 (3,90)	24,86–13,04 (24,12)
1 (24)	0,11–29,26 (7,01)	27,67–10,37 (23,09)
2 (18)	0,00–25,51 (4,37)	27,45–10,39 (24,74)
3 (18)	0,44–6,50 (2,63)	27,14–19,90 (24,72)
4 (14)	0,00–11,65 (4,74)	26,18–20,54 (23,94)
5 (13)	0,03–27,71 (5,54)	27,21–9,92 (23,81)
6 (12)	0,56–16,77 (6,61)	26,50–15,20 (23,08)
1 (15)	0,8–4,6 (2,12)	26,64–24,46 (24,20)
2 (14)	0,00–2,68 (5,51)	27,35–25,98 (27,13)
3 (16)	0,00–1,08 (0,16)	27,35–22,78 (27,25)
4 (13)	0,00–0,44 (0,24)	27,45–26,35 (27,13)
1 (15)	0,00–2,01 (0,54)	28,84–25,9 (26,18)
2 (15)	0,00–1,62 (0,37)	28,78–26,41 (28,25)
3 (14)	0,00–1,22 (0,18)	28,96–27,5 (28,47)
4 (15)	0,15–0,6 (0,57)	28,52–27,56 (27,88)
1 (13)	0,00–4,8 (0,87)	25,89–22,7 (25,49)
2 (13)	0,00–2,92 (0,65)	26,74–24,5 (25,45)
3 (15)	0,00–0,08 (0,0)	26,5–25,64 (25,83)
4 (9)	0,1–0,48 (0,30)	26,74–26,65 (26,70)
(56)	0,00–5,14 (1,67)	26,75–22,48 (23,67)
1 (24)	0,00–12,96 (4,61)	28,42–19,65 (23,19)
2 (21)	0,00–23,05 (3,91)	27,35–11,83 (25,17)
3 (21)	0,00–3,60 (0,25)	26,78–25,46 (26,42)
1 и 2 (27)	1,49–22,84 (6,88)	26,23–13,69 (23,11)
3 (22)	0,74–19,94 (8,38)	27,93–15,77 (22,07)
4 (14)	1,27–13,11 (5,77)	27,36–19,79 (23,59)

** Рентгено-спектральный микроанализ; приводятся пределы концентраций и в скобках среднеарифметическое.

растворах методом температурного перепада в жаропрочных автоклавах емкостью 150 см³, футерованных фторопластом. Исходную шихту антимонита (фракция 3–5 мм) помещали в нижней, более горячей части автоклава (зоне растворения), отделенной от верхней зоны кристаллизации перфорированной фторопластовой диафрагмой. Температуру измеряли хромель-копелевыми термопарами, вводимыми в засверленные

отверстия на крышке и нижнем торце корпуса автоклава. Продолжительность опытов составляла 10 суток.

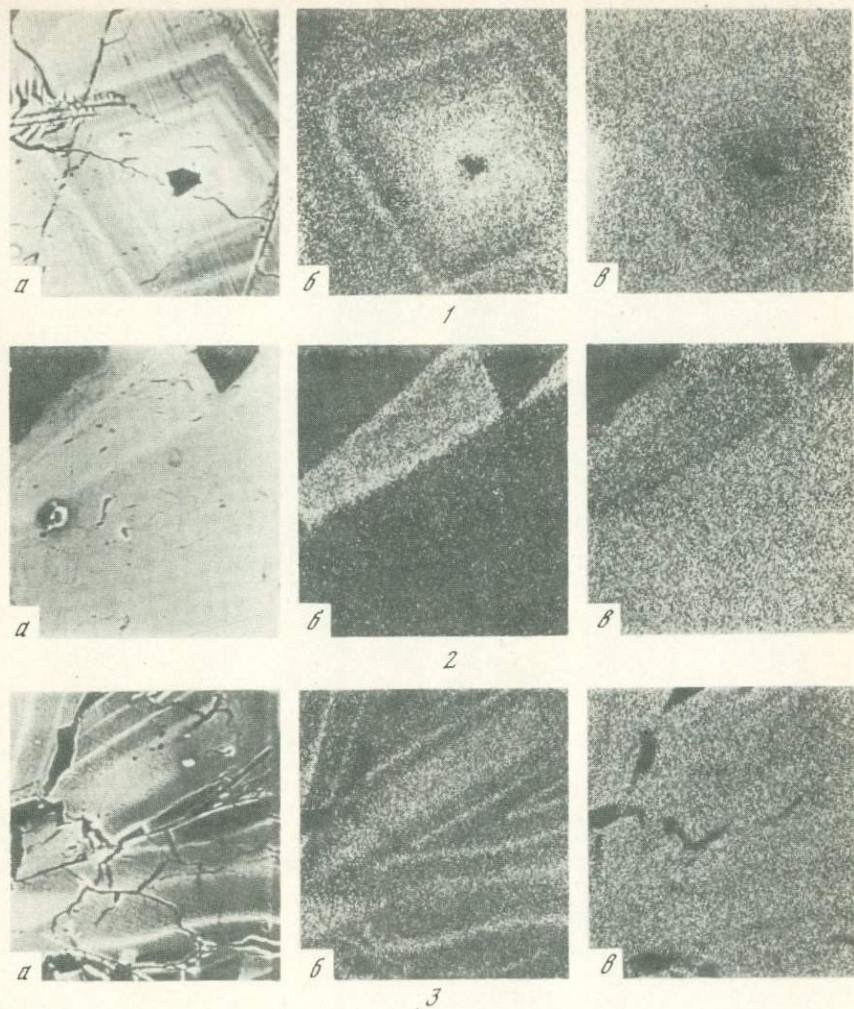
Использовались, как правило, солянокислые растворы (4 и 6M HCl), поскольку ранее было показано [2, 4], что именно в этих растворах создаются оптимальные условия для перекристаллизации антимонита; меньшее число опытов проводилось в сульфидно-щелочных растворах (0,12 и 0,3M Na₂S). Температура кристаллизации в основном составляла 150 и 200°C, давление — 60 бар. Селен вводился в раствор либо в виде селенистой кислоты (окисленное состояние), либо в виде порошка элементарного селена. Концентрация вводимого селена изменялась в широких пределах: от 0,1 до 10 г/л — при использовании селенистой кислоты и от 0,05 до 1,5 г — при добавлении элементарного селена. Содержания селена в растворе после опыта и валовую его концентрацию в новообразованном антимоните определяли лишь в некоторых опытах по методу, описанному в работе [15]. В качестве шихты использовался природный антимонит (сумма примесей 0,085%, в том числе селена $2,5 \cdot 10^{-6}$ — 2,5 · 10⁻⁵%).

Основные параметры и результаты опытов приведены в табл. 2.

В результате проведенных опытов были получены кристаллы селеносодержащего антимонита, отлагавшегося на стенках и крышке фторопластовой футеровки в верхней зоне автоклава. Перекристаллизация в сульфидно-щелочных растворах привела к образованию тонкоигольчатых или спутанноволокнистых агрегатов антимонита. Размеры отдельных кристаллов широко варьируют: 0,1—1,5 мм в длину и сотые—десятые доли миллиметра в толщину. Кристаллы, образовавшиеся при перекристаллизации антимонита в солянокислых растворах, имеют призматический облик и более крупные размеры — до 4 мм в длину и 0,5—1 мм в ширину. Увеличение размеров кристаллов происходит в результате геометрического отбора по мере удаления от места зарождения — футерованной стенки автоклава.

Распределение селена в антимоните изучали на микроанализаторе фирмы "Камека". Из каждого опыта отбирали несколько характерных кристаллов, для которых с помощью рентгено-спектрального микроанализа выполнялось от 10 до 70 определений селена и серы. Анализ проводился по характеристическому рентгеновскому излучению SeK_{α1} (ускоряющее напряжение 25 кВ) и SK_{α1} (15 кВ). В качестве эталонов использовали синтетические PbSe и Sb₂S₃. Точность определений 3%.

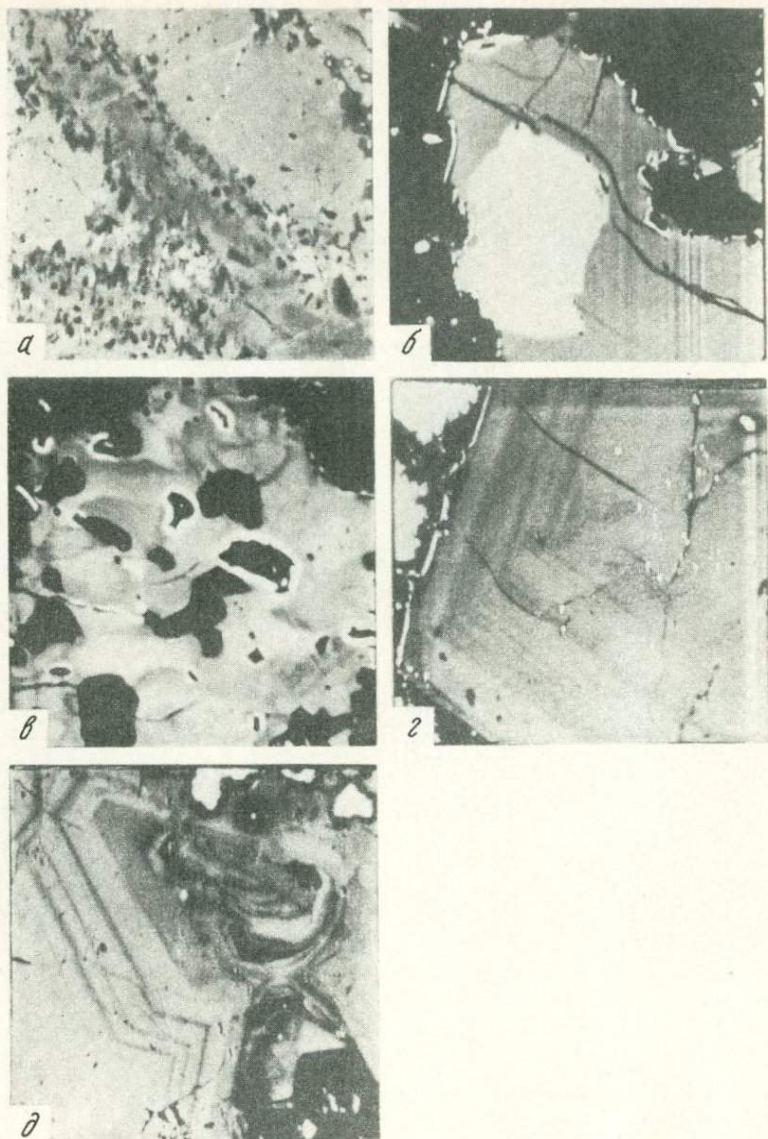
Как следует из табл. 2, содержания селена в перекристаллизованном антимоните изменяются в значительных пределах. Максимальные концентрации его составляют 29,26%, минимальные — 0,01%, а в ряде зерен < 0,01% (чувствительность анализа). Существенные колебания в содержаниях селена обнаруживают различные кристаллы из одного и того же опыта. Причем в относительно более ранних кристаллах антимонита, непосредственно примыкающих к стенкам футеровки автоклава, концентрация селена выше, чем в более поздних, слагающих внешнюю зону агрегатов. В пределах одного кристалла (зерна) крайние значения могут отличаться в десятки и даже сотни раз. Наиболее детально распределение селена изучено на хорошо образованных и имеющих более крупные раз-



К ст. В.С. Балицкого и др.

Фиг. 1. Сканирование агрегатов синтезированных кристаллов селенсодержащего антимонита в токе поглощенных электронов (а) и в рентгеновском излучении селена (б) и серы (в); 200x200 мк

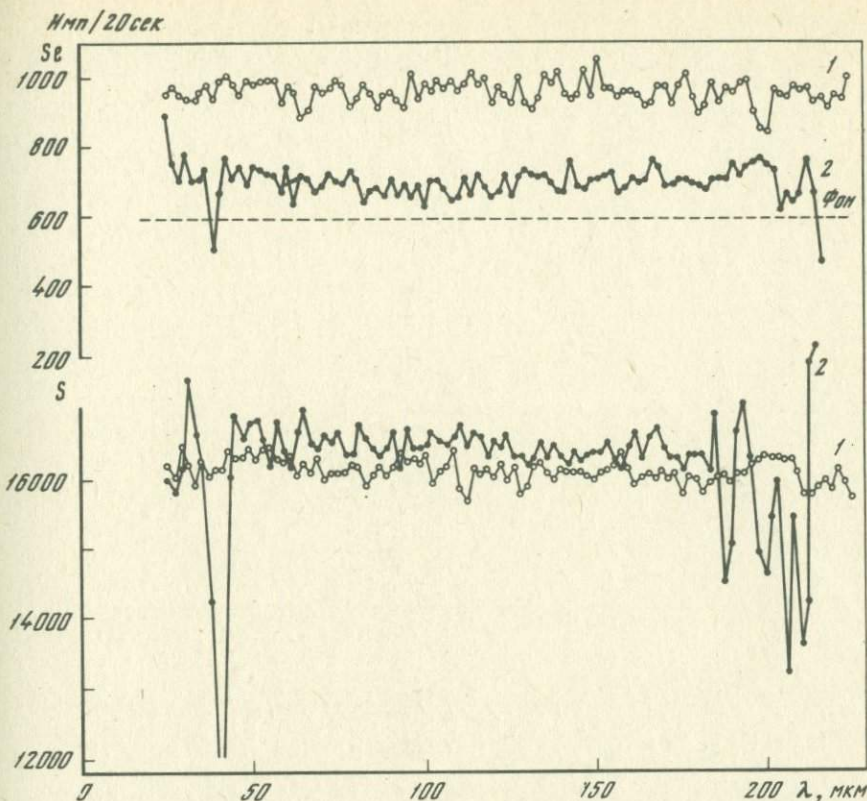
1 — опыт 22 (0,11—29,26% Se); 2 — опыт 20 (0,20—20,04% Se); 3 — опыт 5 (0,38—12,35% Se)



К ст. А.И. Цепина и Н.Н. Мозговой

Фиг. 1. Микрогетерогенность блеклых руд

а – месторождение Хайдаркан, 200x200 мкм; *б* – месторождение Узельга, 300x300 мкм; *в* – месторождение XIX партсъезда, 180x180 мкм; *г* – месторождение Ключи, 300x300 мкм; *д* – месторождение Жайрем, 400x400 мкм



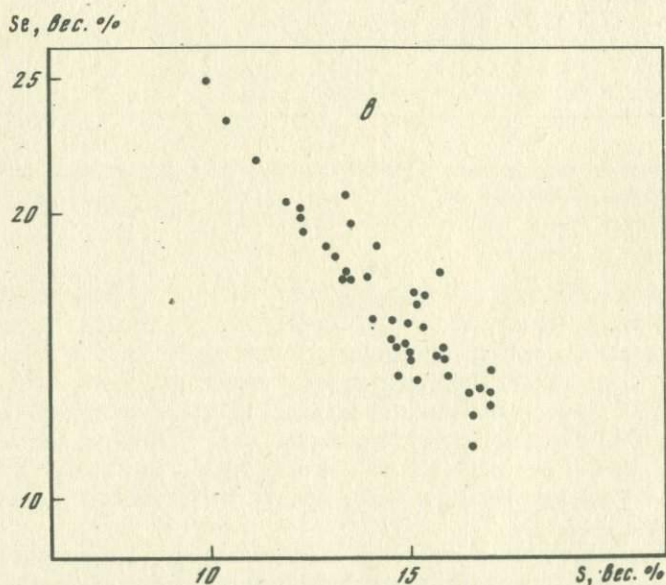
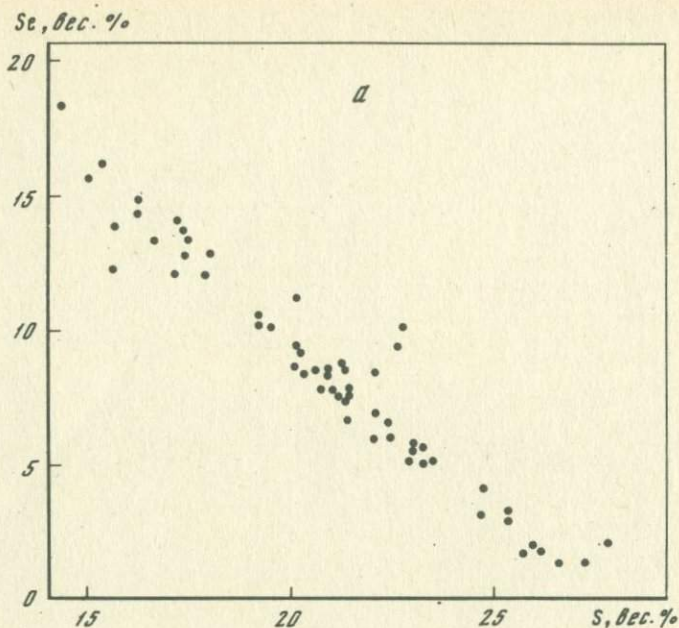
Фиг. 2. Кривые распределения серы (S) и селена (Se) в двух зернах антимонита из месторождения Пламенное

1-ое зерно — 1%; 2-ое — 0,32% Se при $Se_{вал}$ в пробе 0,29%

меры кристаллах антимонита, сформировавшихся в солянокислых растворах. В целом выявляется, что обогащенными селеном (порядка 20%) являются самые ранние, центральные зоны кристаллов, росшие из растворов с максимальной концентрацией селена, а в самых поздних зонах содержания селена уменьшаются до десятых долей процента. Но на этом общем фоне иногда проявляется пульсационная зональность и появляются тонкие зонки с повышенной концентрацией селена. Некоторые типы распределения селена в таких кристаллах антимонита приведены на фиг. 1. (см. вкл.).

При низких валовых концентрациях селена (десятые доли процента) распределение селена становится более равномерным. Это согласуется с наблюдениями, полученными для природного антимонита — из месторождения Пламенное (фиг. 2), а также с нашими более ранними выводами по природной и синтезированной киновари [18].

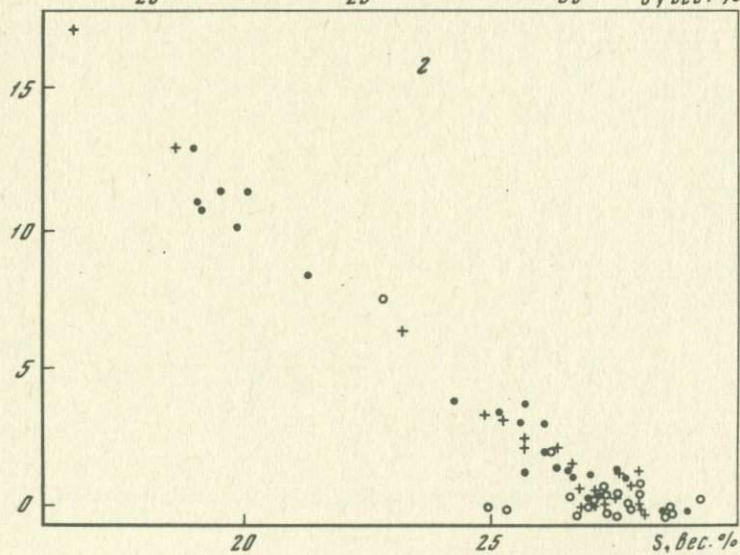
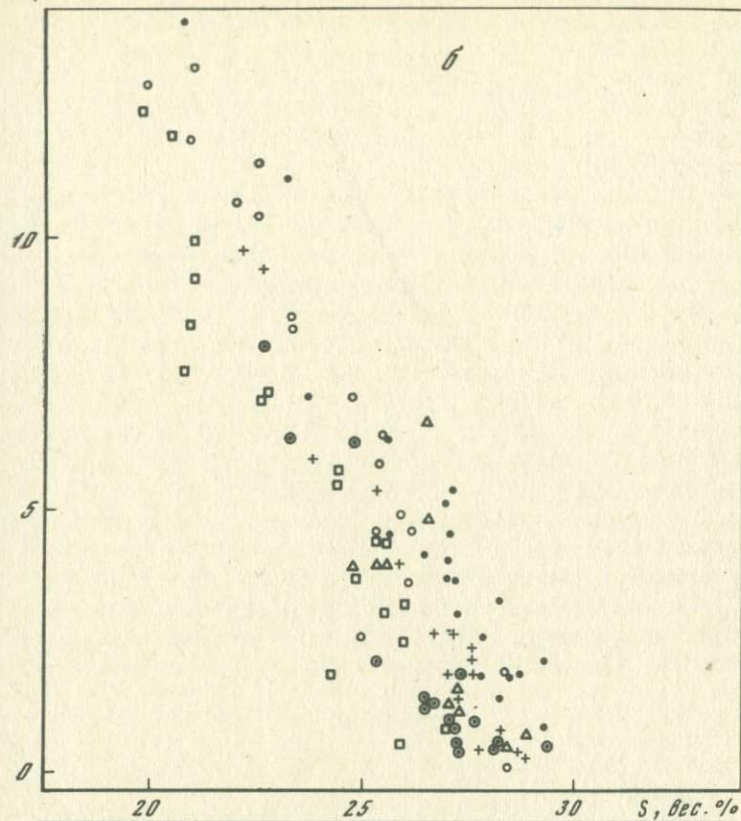
Изоморфизм селена и серы в новообразованных кристаллах достоверно устанавливается: во-первых, из результатов рентгено-спектрального



Фиг. 3. Диаграммы распределения содержаний серы и селена в новообразованных фазах селенсодержащего антимонита

a – опыт 1, зерно 2 (6M HCl, введено 10 г/л Se, $T_{\text{крист}} - 200^{\circ}\text{C}$); *б* – опыт 5, несколько зерен (6M HCl, введено 10 г/л Se, $T_{\text{крист}} - 150^{\circ}\text{C}$); *в* – опыт 13, несколько зерен (0,12M Na₂S, введено 10 г/л Se, $T_{\text{крист}} - 200^{\circ}\text{C}$); *г* – опыт 26, три зерна (6M HCl, введено 0,2 г Se_{мет.}, $T_{\text{крист}} - 200^{\circ}\text{C}$)

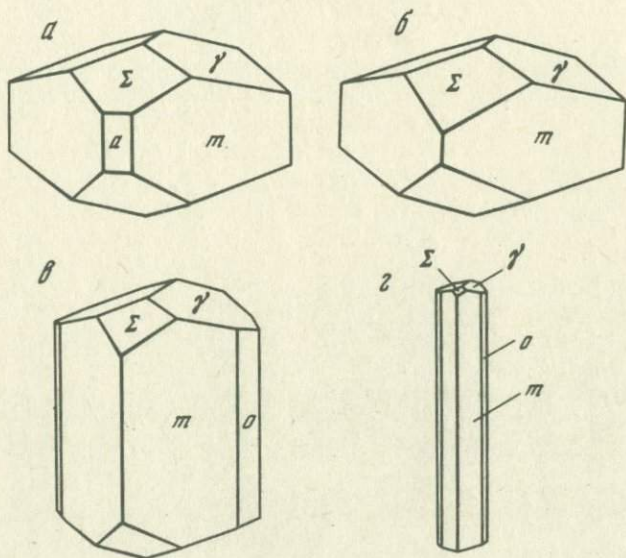
Sc, dec. %



микроанализа — наблюдается постоянная обратная корреляция селена и серы; это можно видеть из табл. 2, фиг. 1 и диаграмм распределения селена и серы, некоторые из которых для разных условий опытов (состава раствора, температуры кристаллизации, вводимого в раствор соединения селена) приведены на фиг. 3; и, во-вторых, по изменению параметров кристаллической решетки образца, содержащего 11–25% Se по сравнению с антимонитом (табл. 3).

Следует указать, что изоморфное вхождение селена отчетливо влияет на морфологию синтезированных кристаллов антимонита. На фиг. 4 изображены кристаллы антимонита с различным содержанием селена (от 0,05 до 2,27%), выращенные в одинаковых условиях опытов, но с различным содержанием селена в растворе. Изучение этих кристаллов на гониометре проводилось Т.А. Яковлевской. Установлено, что кристаллы имеют почти одинаковый набор граней простых форм: ромбической призмы ($m\{110\}$, $a\{101\}$, $\gamma\{011\}$, $o\{120\}$, $n\{210\}$, $\Sigma\{201\}$, $z\{301\}$), тупой — ($s\{111\}$, $e\{121\}$) и острой — $\sigma(\sigma\{2\bar{1}1\})$ ромбической дипирамиды. По мере увеличения концентрации селена в антимоните наблюдается зарастание грани $a\{101\}$ и удлинение грани $m\{110\}$. Соответственно изменяется и облик кристаллов: кристаллы из короткопризматических (коэффициент удлинения 0,6) становятся длиннопризматическими (1,5–2); при этом одновременно уменьшается площадь поперечного сечения, однако характерные грани головок кристаллов не меняются.

С целью исследования зависимости изменения оптических свойств антимонитов с различным содержанием селена были измерены спектры



Фиг. 4. Зависимость морфологии синтезированных кристаллов антимонита от концентрации в них селена

$a - 0,05$, $б - 0,88$, $в - 1,43$, $г - 2,27\%$

Таблица 3

Параметры кристаллической решетки сульфидов сурьмы с различным содержанием селена, Å

Литературный источник, эксперимент	Se*, %	Параметры, Å		
		a	b	c
ASTM	—	11,229	11,310	3,839
Ивлиева,				
Абрикосов, 1964	—	11,22	11,30	3,84
Абрикосов,	—	11,22	11,28	3,83
Ивлиева, 1968				
Опыт, Sb ₂ S ₃ **	—	11,23	11,33	3,83
синтезирован из расплава				
Опыт 4**	0,07–0,34	11,22±0,01	11,31±0,002	3,83±0,02
” 6**	1,24–3,02	11,29±0,01	11,30±0,01	3,84±0,01
” 13**	11,91–25,32	11,35±0,1	11,59±0,02	3,30±0,02
		11,43±0,1	11,63±0,02	3,94±0,02
Ивлиева,	Sb ₂ Se ₃			
Абрикосов, 1964	(49% Se)	11,62	11,77	3,962
Абрикосов,	Sb ₂ Se ₃	11,60	11,72	4,008
Ивлиева, 1968				

* По данным рентгено-спектрального микроанализа.

** Fe – изл.; 2R – 57,3; d – 0,3 ВНИИСИМС.

отражения синтезированных образцов Sb₂S₃ и Sb₂Se₃. Величины отражения R в видимой области спектра в диапазоне 440–740 нм приведены в табл. 4. Полученные нами результаты для антимонита хорошо согласуются с данными П. Пико и З. Иохана [28]. Значения R антимонита, приведенные ранее в работе Л.Н. Вальсова [13], завышены, так как при измерениях не учитывался наклон отражающей поверхности шлифа. Сопоставление данных табл. 4 показывает, что наиболее резко отличаются показатели R_g и R_m . Для антимонита параметр $F_g = R_{480} - R_{680}$ составляет 10,8 абс.%, а для Sb₂Se₃ – 1,1%, соответственно, F_m антимонита равен 4,1%, а Sb₂Se₃ близок к нулю.

Если предположить, что с увеличением содержания Se в Sb₂S₃ отражение изменяется по линейному закону, то по спектрам отражения при точности измерения параметра F в 1 абс. % можно выделить лишь фазы Sb₂S₃, содержащие более 10% Se. Измерения R в видимой области спектра не позволяют надежно различать фазы Sb₂S₃ с относительно малыми содержаниями селена (до 5%).

Обсуждение результатов. Результаты опытов показывают, что изменение температуры кристаллизации от 150 до 200°C существенно не отра-

Таблица 4

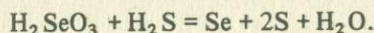
Отражение антимонита и фазы Sb_2Se_3 в диапазоне 440–740 нм

Минерал	R	440	460	480	500	520	540	560
Антимонит [$Sb_2S_3(Se \approx 0)$]	Rg	53,4	52,2	52,6	51,6	50,2	49,0	47,8
	Rm	45,3	43,9	43,7	43,2	42,7	42,0	41,4
	Rp	31,3	30,8	31,1	31,4	31,4	31,0	30,8
Фаза [Sb_2Se_3 ($S \approx 0$)]	Rg'	52,9	52,4	51,7	51,4	51,5	51,6	51,7
	Rm	50,1	49,7	49,1	48,6	48,1	47,8	47,7
	Rp'	37,8	37,7	37,8	37,6	37,5	37,4	37,3

Измерения выполнены на установке ПИОР. В качестве опорных эталонов использовались кремний и (W, Ti) С.

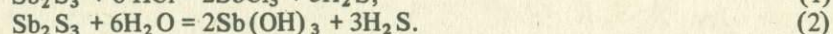
зилось на распределении селена в антимоните. Концентрация селена в новообразованных фазах, кристаллизовавшихся из растворов Na_2S , повышена по сравнению с концентрацией из HCl , особенно при больших концентрациях селена в растворе. По-видимому, это связано с валентным состоянием селена в растворе: в Na_2S он, очевидно, быстрее восстанавливается до Se^{2-} , чем в HCl , хотя в обоих случаях в раствор вводился Se^{4+} . Подобная особенность наблюдалась нами в экспериментах с селеносодержащей киноварью.

Но определяющим фактором вхождения селена в антимонит является количество введенного селена в исходный раствор¹. Однако нет уверенности в том, что эта величина отражает концентрацию селена, находящегося в растворе, так как селенистая кислота довольно легко восстанавливается действием сероводорода, особенно в присутствии соляной кислоты с выделением элементарных селена и серы [19]:



Тем не менее статистически отмеченная зависимость проявляется довольно четко, особенно когда распределение селена можно проследить непосредственно в отдельных кристаллах.

Концентрация серы в растворе после опытов не определялась. Но в условиях установившегося динамического равновесия в автоклаве концентрация ее на протяжении всего опыта оставалась, вероятно, постоянной. В случае перекристаллизации антимонита в солянокислых растворах сера накапливалась в растворе только за счет взаимодействия последнего с соляной кислотой и водой в зоне растворения:



В опытах с 0,1 М HCl и чистой водой при температуре 200°C концентрация сурьмы составляет соответственно 3,2 и 0,2 г/л. Принимая, что

	580	600	620	640	660	680	700	720	740
	46,7	45,7	44,7	43,9	43,4	42,6	41,8	41,4	40,8
	40,7	40,2	39,8	39,8	39,8	39,6	38,9	38,1	37,4
	30,3	29,9	29,8	29,8	30,2	30,2	30,0	29,5	29,0
	51,8	51,8	51,6	51,4	51,0	50,6	50,3	49,9	49,5
	47,7	47,8	47,9	49,2	49,3	49,1	48,9	48,9	48,7
	37,3	37,4	37,6	37,8	38,1	38,2	38,4	38,5	38,3

растворение антимонита протекает по реакциям (1) и (2), можно полагать, что общая концентрация серы в растворе была не ниже 1 г/л ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Судя по характеру возрастания интенсивности перекристаллизации антимонита с повышением концентрации HCl в растворе [4], содержание сурьмы в растворе 6М HCl должно возрастать не менее чем на 1–1,5 порядка.

При перекристаллизации антимонита в сульфидно-щелочных растворах концентрация серы в растворах задавалась изначально уже самими исходными растворами – 0,3 и 0,12 м Na_2S . При растворении в них антимонита при температуре 200°C, если экстраполировать данные Р.Е. Лернда и др. [26], концентрация серы в растворе повышалась дополнительно на $12 \cdot 10^{-1}$ и $6 \cdot 10^{-1}$ моль/л, т.е. суммарная концентрация ее в таких растворах должна была составлять порядка $15 \cdot 10^{-1}$ и $7,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Более высокая по сравнению с солянокислыми растворами концентрация серы в сульфидно-щелочных растворах должна была бы уменьшать отношение активностей селена и серы и, таким образом, понижать содержание селена в антимоните, кристаллизовавшемся в сульфидно-щелочных растворах. Однако из экспериментов следует, что селеносность антимонита, образовавшегося в таких условиях, несколько выше, чем антимонита из солянокислых растворов. Вероятно, это связано, как указывалось выше, с более высокой в растворах Na_2S восстановительной обстановкой, способствующей переходу Se^{4+} в Se^{2-} , т.е. повышению активности последнего.

Характер распределения селена в отдельных кристаллах свидетельствует, что в процессе опытов содержания селена в кристаллах непрерывно уменьшались до десятых и сотых долей процента. Концентрация селена в растворах после опытов равна $n \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$ г/л. При постоянной и довольно высокой концентрации серы в течение всего опыта отношение активностей селена к сере резко падало, и это приводило к не менее резкому падению содержания селена в кристаллах. Но даже при указанной концентрации селена в растворе антимонит захватывал десятые и сотые процента селена, характерные для природных антимонитов некоторых месторождений.

¹ В тезисном изложении эти материалы приведены в работе [5].

ВЫВОДЫ

В результате проведенных экспериментальных работ был впервые в гидротермальных растворах синтезирован селеносодержащий антимонит. Максимальные содержания селена в нем достигают 29,26%. Изменение температуры кристаллизации от 150 до 200°C на характере распределения селена в антимоните не отразилось. Незначительное влияние на захват селена оказывает и кислотность—щелочность растворов.

Наиболее существенное влияние на вхождение селена оказывает концентрация его в растворе, а также отношение $\Sigma \text{Se} : \Sigma \text{S}$ в растворе, которое в целом отражает отношение активностей $\frac{[\text{Se}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]}$. Эти экспери-

ментальные результаты находятся в хорошем соответствии с расчетными данными Г. Тишендорфа [29]. Кроме того, как указывалось выше, согласно результатам этого исследователя, вхождение селена в антимонит во многом зависит от Eh системы, поскольку с повышением Eh заметно возрастает активность иона Se^{2-} по сравнению с ионом S^{2-} .

При высоких концентрациях селена в исходных растворах (граммы на литр) основная его часть захватывается в начальные стадии роста кристаллов с образованием высокоселенистых (до 10–20%) зон антимонита. Кристаллы или их отдельные зоны, формирующиеся из растворов, обедненных селеном (концентрация порядка $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-6}$ г/л), характеризуются содержаниями селена, близкими к значениям в некоторых природных антимонитах (0,01–0,1%). Полагая, что суммарная концентрация серы в таких растворах при выбранных термобарических параметрах составляет порядка 1,2–1,5 моль/л, можно считать, что и при образовании природных селеносодержащих антимонитов мольные отношения $\Sigma \text{Se} : \Sigma \text{S}$ в растворе были весьма низкими и составляли порядка $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-6}$. Тем не менее даже при таких и более низких отношениях $\Sigma \text{Se} : \Sigma \text{S}$ селен изоморфно входит в антимонит в ощутимых количествах.

Таким образом, неравномерность распределения селена в антимоните из различных месторождений, а также в отдельных его кристаллах может быть объяснена главным образом изменением отношения $\Sigma \text{Se} : \Sigma \text{S}$ в гидротермальных растворах и величиной их Eh. Это в известной мере позволяет по содержанию селена в антимоните судить о возможных концентрациях селена в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Х. Абрикосов, В.И. Излиева. Кристаллическая структура твердых растворов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$. — Неорг. материалы, 1968, т. 4, № 6.
2. А.С. 408505 (СССР). Способ выращивания кристаллов антимонита/ В.С. Балицкий, В.В. Комова. Оpubл. в БИ, 1973.
3. В.С. Балицкий, В.В. Комова, Н.А. Озерова, И.П. Лапутина. Экспериментальное изучение влияния условий кристаллизации на изоморфное вхождение селена в сульфиды ртути. — Геохимия, 1974, № 7.
4. В.С. Балицкий, В.В. Комова, Н.А. Озерова. Устойчивость и интенсивность перекристаллизации антимонита в гидротермальных растворах. — Геохимия, 1975, № 9.

5. В.С. Балицкий, Н.А. Озерова, В.В. Комова, А.И. Цепин. О влиянии условий кристаллизации на вхождение селена в антимонит. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций. М., 1977.
6. А.А. Богдасаров. Новые данные о селеноносности ртутных месторождений Южной Ферганы. — Геохимия, 1972, № 6.
7. А.П. Большаков. Деякі дані про акцесорії рідкоземельні та розсіяні елементи у рудах і мінералах Микитівського ртутного родовища. — Доповіді АН УРСР, 1963, № 8.
8. А.С. Великий, В.Ю. Волгин. Редкие элементы в сурьмяно-ртутно-мышьяковых месторождениях. — В кн.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. М.: Наука, 1966, т. 3.
9. А.С. Великий, В.Ю. Волгин, В.С. Иванов. Редкие элементы в сурьмяно-ртутных месторождениях Средней Азии. — В кн.: Формы нахождения и особенности распределения редких элементов в некоторых типах гидротермальных месторождений. М.: Наука, 1967.
10. А.С. Великий, В.С. Иванов. Антимонит. — В кн.: Средние содержания элементов-примесей в минералах. М.: Недра, 1973.
11. О.В. Вершковская, И.И. Назаренко, Н.З. Курбанова. Селен в породах и рудах ртутных месторождений Чукотки. — В кн.: Редкометалльные месторождения, их генезис и методы исследования. М.: Недра, 1972.
12. В.И. Ивлиева, Н.Х. Абрикосов. Исследование фазового равновесия в системах, образованных халькогенидами сурьмы. — Докл. АН СССР, 1964, т. 159, № 6.
13. Л.Н. Вьяльсов. Спектры отражения рудных минералов. М., 1973.
14. Минералы: Справочник. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1.
15. И.И. Назаренко, А.М. Кислов, И.В. Кислова, А.Ю. Малевский. 2,3-диаминонафталин как реагент для определения субмикrogramмовых количеств селена. — Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, вып. 6.
16. Е.И. Никольская, А.Р. Регель. Образование твердых растворов и магнитная восприимчивость в системах $HgTe-HgSe$, $HgTe-\beta HgS$, $HgSe-\beta HgS$. — Журн. техн. физики, 1955, т. 25, вып. 8.
17. Т.И. Новикова. Селен и теллур в рудах и минералах низкотемпературных месторождений Центрального Таджикистана. — Докл. АН ТаджССР, 1961, т. 4, № 5.
18. Н.А. Озерова, В.С. Балицкий, В.В. Комова и др. Селенсодержащие сульфиды ртути (по экспериментальным данным и природным наблюдениям). — В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования. М.: Наука, 1974.
19. Г. Реми. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1972. Т. 1.
20. В.П. Федорчук. Методика поисков и разведки скрытого ртутно-сурьмяного оруденения. М.: Недра, 1964.
21. Чжун Цзяжун. О селенсодержащей сурьмяно-ртутной формации. — Геохимия, 1962, № 8.
22. Чжун Цзяжун. К вопросу о распределении селена в киновари из сурьмяно-ртутных месторождений Южной Ферганы. — Геохимия, 1962, № 12.
23. A.N. Chowdhury, R.K. Datta Roy. Occurrence of selenium in sulphides in India. — Sci. and Cust., 1959, vol. 25.
24. D.F. Davidson. Selenium in epithermal deposits of antimony, mercury and silver and gold. — Geol. Surv. Bull., 1960, N 1112-A.
25. I.W. Early. Description and synthesis of the selenide minerals. — Amer. Miner., 1950, vol. 35, N 5/6.
26. A.B. Edwards, G.C. Carlos. The selenium contents of some Australian sulphide deposits. Australian Inst. Min. Metall. Proc. 1954, N 172.
27. R.E. Learned, G. Tunell, F.W. Dickson. Equilibria of cinnabar, stibnite and saturated solutions in the system $HgS-Sb_2S_3-Na_2S-H_2O$ from 150° to 250°C at 100 bars, with implications concerning ore genesis. — J. Res. U.S. Geol. Surv., 1974, vol. 2, N 4.
28. P. Picot, Z. Johan. Atlas des mineraux metalliques. Mémoires du Bureau de recherches géologiques et minières, 1977, N 90.
29. G. Tischendorf. Zur Verteilung des Selen in Sulphiden. — Freiberg. Forschungsh., 1966.

*А.И. Цепин, Н.Н. Мозгова***О ТИПОМОРФНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СОСТАВА
БЛЕКЛЫХ РУД**

Блеклые руды широко распространены в гидротермальных месторождениях различных типов, где они нередко имеют значение промышленно ценных минералов меди, серебра и ртути. Как минералы сложного состава и большой изоморфной емкости блеклые руды могут реагировать на разные генетические условия и служить их индикаторами. На это неоднократно обращалось внимание исследователей, и делались попытки выявить зависимость химизма этих минералов от условий образования.

Впервые на связь разных блеклых руд с определенными типами месторождений указала Е.А. Радкевич [4]. Значительный вклад в исследование этого вопроса внес Е.К. Лазаренко [2]. Рассмотрев данные по химическому составу блеклых руд, он пришел к выводу, что теннантит, как правило, встречается в рудах, богатых медью, а тетраэдрит наиболее характерен для полиметаллических и свинцово-серебряных месторождений. Интересные данные приведены в работах М.С. Сахаровой [6, 7], где автор отмечает изменение в широких пределах содержаний двухвалентных металлов в блеклых рудах различных выделенных генетических типов. По результатам 60 химических анализов М.С. Сахарова объединила блеклые руды в 6 генетических групп; при этом учитывались парагенетические ассоциации и особенности минерального состава руд месторождений в целом. По данным этого исследователя, блеклые руды различных генетических групп существенно различаются содержанием теннантитовой и тетраэдритовой составляющих.

Установленные закономерности касались главным образом соотношений полуметаллов в блеклых рудах, и выводы базировались на данных химических анализов, что не исключало возможности загрязнения проб микровключениями. Авторами статьи поставлена задача исследовать состав блеклых руд микрорентгеноспектральным методом, гарантирующим результаты от случайных ошибок, связанных с недостаточной чистотой анализируемого вещества.

На микроанализаторе MS-46 изучено большое число образцов блеклых руд из 62 месторождений различных генетических типов. По вещественному составу месторождения относятся к 4 группам: полиметаллическим, ртутным, золоторудным, медным.

Выполнено свыше 500 микрорезондовых анализов. Результаты показали, что наряду с Cu, S, Sb, As в блеклых рудах почти всех месторождений, за редким исключением, присутствуют Zn и Fe. Из остальных двухвалентных металлов в составе блеклых руд некоторых месторождений существенную роль играет Hg, из одновалентных — Ag. Гораздо реже отмечаются Bi и Te. Обработка результатов показала, что изменчивость состава блеклых руд в разных типах месторождений проявляется: а) в вариации количественных соотношений As и Sb; б) в качественном составе металлов (Me);

в) в количественных соотношениях разных металлов, в частности в вариациях отношения $\Sigma Me^+ : \Sigma Me^{++}$; г) в разных сочетаниях металлов и полуметаллов; д) в характере микронеоднородности (фиг. 1). В некоторых месторождениях блеклые руды имеют специфический набор особенностей, которые, таким образом, становятся типоморфными.

Ниже охарактеризован состав блеклых руд каждой из четырех изученных групп месторождений. Результаты микронзондовых анализов в обобщенном виде отражены в табл. 1–4. Условными обозначениями в таблицах показано, какими являются блеклые руды данной группы месторождений по содержанию полуметаллов: теннантитами ($As > 2$ атомов в формуле) или тетраэдритами ($Sb > 2$ атомов в формуле) – и какими количествами основных изоморфных металлов (Zn и Fe) они обладают. Кроме того, указаны средние содержания дополнительных элементов (в вес. %): Ag , Hg , Te , Bi , Co , Cd , и иногда $\Sigma Me^+ / \Sigma Me^{++}$ отношения. Рассмотрим блеклые руды каждой группы месторождений.

Полиметаллические месторождения. Блеклые руды этой группы месторождений представлены в основном тетраэдритами ($Sb > 2$ атомов в формуле, табл. 1), за исключением образцов из месторождения Жайрем (Казахстан), среди которых отмечаются как тетраэдриты, так и теннантиты (фиг. 2). Отношение содержаний $Sb : As^1$ составляет 2,97 : 1,10. Наиболее типичный дополнительный элемент – Ag .

Месторождения рассматриваемой группы относятся к трем формациям, по классификации В.И. Смирнова и Д.И. Горжевского [5]: свинцово-серебряной, колчеданно-полиметаллической и жильной свинцово-цинковой. В свинцово-серебряных месторождениях распространены серебряносодержащие тетраэдриты, различающиеся по содержаниям теннантитовой составляющей, соотношениям Fe и Zn , а также по количеству Ag . Наибольшая концентрация серебра отмечается в тетраэдрите месторождений, в которых широко проявлена сульфосольная минерализация (Южное, Мангазейское, Булатское, Верхне-Менкеченское); в рудах этих месторождений наблюдаются сульфоантимониты Pb и Ag и сульфоантимониты Pb . Сходным типом минерализации характеризуется и месторождение Усть-Теремки, в котором Д.А. Тимофеевским [8] установлены блеклые руды с некоторым содержанием Ag . Относительно высокое содержание в рудообразующих растворах висмута при формировании месторождения Тары-Экан привело к образованию собственно висмутовой блеклой руды с большим количеством серебра, не имеющей аналогов в других месторождениях. На Тары-Экане она встречается только в карбонат-айкинит-халькопиритовом парагенезисе; для блеклых руд в сфалерит-галенитовой ассоциации не характерен Bi , а Ag присутствует в малых концентрациях [3]. Это свидетельствует о том, что состав блеклой руды в значительной степени зависит от конкретного минерального парагенезиса.

Характерной особенностью блеклых руд полиметаллических месторождений является их зональность (фиг. 1, в, д, см. вкл.), что встречается до-

¹ Здесь и далее это отношение указано по результатам всех микронзондовых анализов блеклых руд рассматриваемой группы месторождений.

вольно редко; кроме образцов из месторождений Тары-Экан, Яхимов и Жайрем, она отмечалась только в блеклых рудах некоторых золоторудных месторождений.

Ртутные и ртутьсодержащие месторождения. Блеклые руды этих месторождений в основном относятся к тетраэдритам (табл. 2, фиг. 2), но с большей долей теннантитовой составляющей ($Sb : As = 2,51 : 1,62$). Из дополнительных элементов во всех блеклых рудах в разных количествах присутствует Hg; содержание Ag невелико.

Месторождения объединены в несколько типов: монометалльные ртутные, ртутно-сурьмяно-мышьяковые, ртутно-блеклорудные, блеклорудно-сидеритовые. Блеклые руды в них различаются соотношениями полуметаллов, а также содержанием Fe и Zn; различны в них и количества Hg. Например, швациты (блеклые руды с содержанием Hg > 1 атома в формуле) являются типоморфными для монометалльных ртутных месторождений, а также для ртутно-сурьмяно-мышьяковых руд и некоторых ртутно-блеклорудных месторождений. В месторождениях ртутно-сурьмяно-мышьяковых блеклые руды различаются по составу дополнительных элементов; они содержат или Cd (Хайдаркан, Чаувай), или Bi (Рудняна, Мрачай, Мария Бая, Гельница). Для блеклых руд этих месторождений характерна мелкопятнистая неоднородность (фиг. 1д, см. вкл.).

Золоторудные месторождения. В золоторудных месторождениях (табл. 3) распространены большей частью тетраэдриты с высоким (фиг. 2) содержанием теннантитовой составляющей ($Sb + Te : As = 2,29 : 1,82$). В зависимости от формационной принадлежности месторождений и их минерального типа, а также минеральной ассоциации состав блеклых руд заметно меняется. Наиболее мышьяковистые блеклые руды характерны для месторождений с широко развитой минеральной ассоциацией блеклой руды с арсенопиритом, где сурьмяные минералы отсутствуют (на месторождении Среднего Урала отношение $Sb : As = 0,93 : 3,11$). Блеклые руды с большим содержанием Ag отмечаются в рудах месторождений, характеризующихся ассоциацией блеклой руды с серебряными сульфосолями (Восточное Забайкалье, Якутия). Теллур- и оловосодержащие блеклые руды встречаются в ассоциации с теллуридами Au и Ag и оловосодержащими минералами (Восточный Узбекистан). Bi присутствует в блеклых рудах, ассоциирующихся с висмутовыми сульфосолями (Средний Урал).

Блеклые руды некоторых золоторудных месторождений характеризуются необычным соотношением одно- и двухвалентных металлов, отклоняющимся от теоретического. Так, блеклые руды месторождений Восточного Забайкалья и Восточного Узбекистана имеют резкий дефицит двухвалентных металлов: отношение $\Sigma Me^+ : \Sigma Me^{++}$ вместо теоретического значения, равного 5, для образцов из месторождения Восточного Забай-

Фиг. 2. Соотношение теннантитовой и тетраэдритовой составляющей в блеклых рудах месторождений различных генетических типов

1 — оловорудные; 2 — свинцово-цинковые; 3 — ртутные; 4 — золоторудные; 5 — медно-колчеданные; 6 — кобальтовые

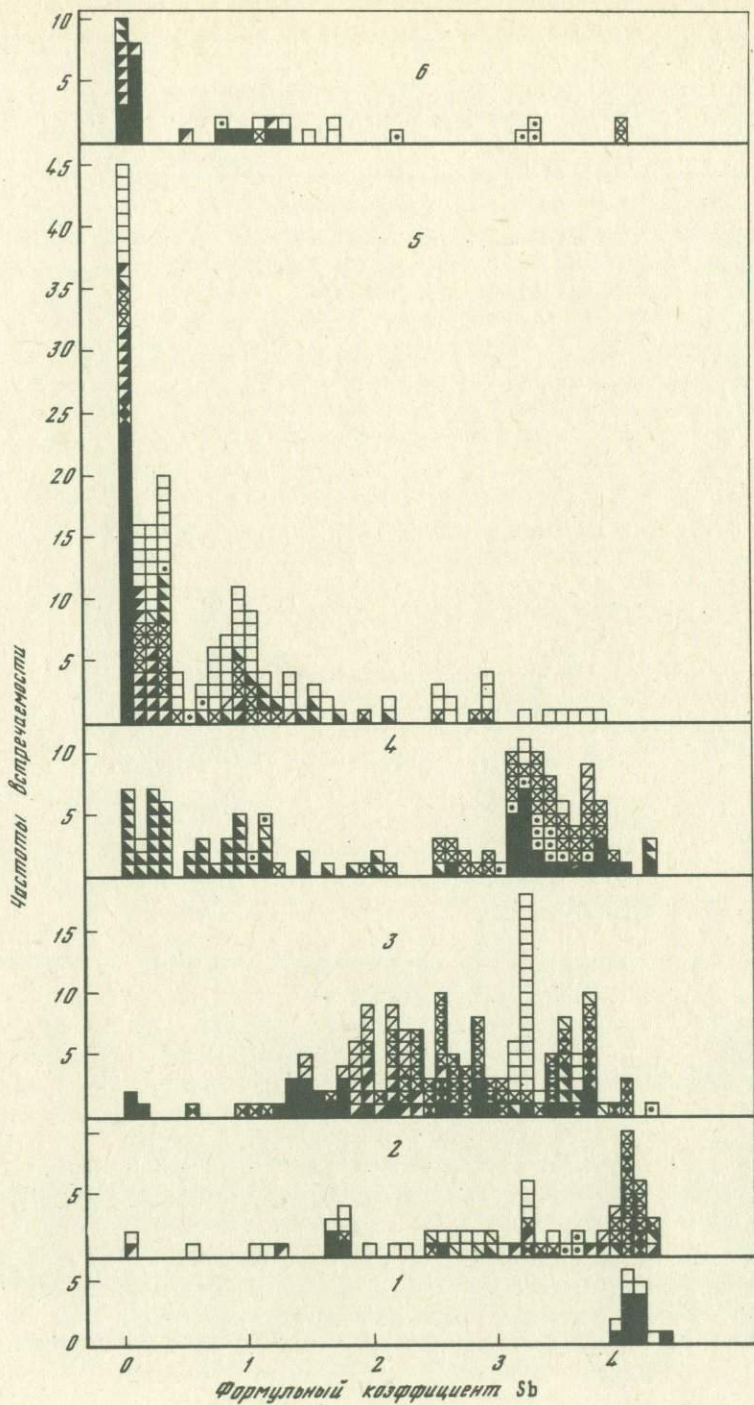


Таблица 1

Состав блеклых руд* полиметаллических месторождений (по результатам 60 микронзондовых анализов)

Тип месторождения	Месторождение	Теннантиты		Тетраэдриты		Дополнительные элементы (средние содержания, вес. %)			
		Fe	Zn	Fe	Zn	Ag	Hg	Bi	Cd
Свинцово-серебряный	Лашкерек (Средняя Азия)	-	-	+	+++	4,46	-	-	-
	Южное (При- морье)	-	-	+++	+	27,37	-	0,04	-
	Усть-Теремки (Восточное За- байкалье)	-	-	+	+++	0,97	-	-	-
	Мангазейское (Якутия)	-	-	+	+++	23,00	-	-	-
	Булатское (там же)	-	-	+++	+	22,72	-	-	-
	Верхне-Менке- ченское (там же)	-	-	++	+++	29,92	-	-	-
	Пришибрам (ЧССР)	-	-	+	+++	0,50	2,13	-	-
	Тары-Экан (Средняя Азия)	-	-	+	+++	0,33	-	-	-
	Яхимов (ЧССР)	-	-	++	+++	0,38	-	-	-
Колчеданно-по- лиметалличес- кий	Жайрем** (Ка- захстан)	++	++	++	+++	0,25	-	-	-
Жильный свин- цово-цинковый	Батна-Орес (Алжир)	-	-	++	++	0,29	3,87	0,06	0,05
	Маффуда (там же)	-	-	++	+	0,32	5,64	0,05	0,01
	Вранчице (ЧССР)	-	-	+	+++	0,50	-	-	-

* Здесь и далее в таблицах: прочерк — нет элемента; + — мало (до 0,5 атома в формуле); "++" — средние (от 0,5 до 1,0 атома в формуле); "+++ — много (> 1 атома в формуле).

** В Жайреме, по данным Н.М. Митряевой, также отмечаются широкие вариации соотношений полуметаллов — от почти крайнего тетраэдрита до почти крайнего теннантита при постоянном преобладании $Zn > Fe$.

калья — 8,36, а в блеклых рудах месторождения Восточного Узбекистана колеблется от 5,09 до 1048. Последнее указывает на почти полное отсутствие двухвалентных металлов. Характерной особенностью блеклых руд некоторых месторождений является их зональность (месторождения Восточного Забайкалья и Восточного Узбекистана, фиг. 1,2).

Медные месторождения. Блеклые руды данных месторождений являются в основном теннантитами (фиг. 2) с высоким содержанием Zn, т.е.

Таблица 2

Состав блеклых руд ртутных и ртутьсодержащих месторождений (по результатам 160 анализов)

Тип месторождения	Месторождение	Теннантиты		Тетраэдриты		Дополнительные элементы (средние содержания, вес. %)			
		Fe	Zn	Fe	Zn	Hg	Ag	Cd	Bi
Монометалльный ртутный	Сахалинское (Северный Кавказ)	-	-	+	++	11,18	0,06	-	-
	Терлиг-Хая (Тува)	-	-	+	-	20,73	0,07	-	-
Ртутно-сурьмяно-мышьяковый	Хайдаркан (Средняя Азия)	-	+++	-	+++	9,97	0,33	0,15	-
	Чаувай (там же)	-	+++	-	+++	10,36	0,43	0,35	-
Ртутно-блеклорудный	Кульпольней (Чукотка)	+	+	+	+	19,44	0,22	-	-
	Арг (Средняя Азия)	-	-	++	+++	6,80	0,29	-	-
	Рудняна (ЧССР)	-	-	+,++	+	11,29	0,14	0,01	0,60
То же	Швац (Австрия)	+,++	+++	+,++	+++	3,82	0,40	-	-
	Ябука-Фоча (Югославия)	-	-	+	+	16,16	0,20	-	-
	Мрачай (там же)	-	-	+++	+	4,82	0,30	-	0,37
	Яиче (там же)	-	-	++	++	6,90	-	-	-
	Бригслег (Австрия)	++	+++	++	+++	0,75	0,47	-	-
	Клайд-Фокс (Канада)	-	-	+++	++	2,49	0,28	-	-
Блеклорудно-сидеритовый	Мария Бая (ЧССР)	-	-	+++	++	1,36	0,66	-	0,10
	Гельница (там же)	-	-	+++	++	1,87	0,23	-	0,49
	Нижна (там же)	-	-	+++	++	0,68	1,68	-	-
	Словинка (там же)	-	-	+++	++	0,62	0,18	-	-

мышьяковистыми зандбергитами (табл. 4). Отношение $Sb : As$ в них составляет $0,74 : 3,28$. Месторождения этой группы представлены двумя типами: 1) колчеданными залежами, в составе которых резко преобладает пирит, а в подчиненных количествах встречаются халькопирит, сфалерит, блеклые руды, борнит и другие минералы; 2) медными жильными месторождениями с преимущественным распространением борнит-халькопирит-халькозиновых руд и подчиненным развитием сфалерита, пирита, блеклых руд, галенита и пирротина [1].

Таблица 3

Состав блеклых руд золоторудных месторождений (по результатам 136 микрозондо

Формация	Минеральный тип	Район	Теннантиты		Тетраэдриты	
			Fe	Zn	Fe	
Малых глубин	Убогосульфидный	Восточное Забайкалье	-	-	++	
			-	-	+++	
Средних глубин	Малосульфидный	Восточный Узбекистан	-	-	+	
	Умеренно сульфидный (10-15% сульфидов)	Средний Урал	++	+++		
	То же	Восточное Забайкалье	-	-	+++	
	"	Якутия	-	-	++	
"	"	Восточное Забайкалье	-	-	+++	

Таблица 4

Состав блеклых руд медных месторождений (по результатам 185 микрозондовых

Тип месторождения	Месторождение	Теннантит		Тетраэдрит	
		Fe	Zn	Fe	
Колчеданные залежи (пирит-халькопиритовые)	Октябрьское (Южный Урал)	++	+++	-	
	Им. XIX партсъезда (там же)	+	+++	-	
	Учалы (там же)	++,+++	+++	-	
	Гай (там же)	+	+++	-	
	Майское (там же)	+	+++	-	
	Таш-Тау (там же)	+	+++	-	
	Сибай (там же)	-	-	+	
	Комсомольское (там же)	+	+++	-	
	Узельга (там же)	++	+++	+	
	Жильные (борнит-халькопирит-халькозиновые)	Успенский рудник (Казахстан)	+	+++	-
Сузахинское (Игаркский район)		+,++	+,++,+++	-	

вых анализов)

Тетраэдрит	Дополнительные элементы (средние содержания, вес. %)						Me ⁺ : Me ⁺⁺
	Zn	Ag	Bi	Te	Sn	Hg	
+++							
++		8,12	0,21	-	-	-	4,98
+							
+++		0,69	-	8,20	0,25	-	5,09-1048
		0,44	0,22	-	-	-	5,41
++		-	-	-	-	-	5,12
+++		19,66	-	-	-	-	5,19
+		0,06	-	-	-	1,44	8,36

анализов)

Тетраэдрит	Дополнительные элементы (средние содержания, вес. %)					Me ⁺ : Me ⁺⁺
	Zn	Ag	Hg	Te	Cd	
-		0,46	-	-	-	5,32
-		0,06	-	0,07	-	4,92
-		0,28	-	-	-	5,66
-		0,13	-	0,28	-	5,29
-		0,10	-	-	-	4,95
-		-	-	-	-	4,92
+++		2,01	-	-	-	5,01
-		0,32	-	-	-	5,07
+++		0,12	0,05	-	-	4,92
-		0,02	-	-	-	6,14
-		0,03	-	-	0,30	10,11

Блеклые руды колчеданных месторождений очень близки по составу и представлены в основном цинксодержащими теннантитами-зандбергитами (отношение $As : Sb = 3,15 : 0,90$); тетраэдриты отмечены только на месторождениях Сибай и Узельга. Незначительно варьируют содержания Fe, Zn и Ag. В образцах из месторождений Имени XIX партсъезда и Гай в небольших количествах присутствует Te, а в блеклых рудах из Узельги — Hg. Отношение одно- и двухвалентных металлов для рассматриваемых блеклых руд близко к теоретическому [5]; некоторое увеличение этого отношения установлено в образцах из месторождения Учалы (5,66).

В медных жильных месторождениях присутствуют исключительно теннантиты (отношение $As : Sb = 3,89 : 0,07$), в составе которых Zn также преобладает над Fe. Характерная особенность медных жильных месторождений — дефицит двухвалентных металлов и диффузионная неоднородность зерен блеклых руд с каемками вдоль трещин и на контактах с другими минералами. Такие каемки обогащены медью и обеднены двухвалентными металлами (Fe, Zn). Из дополнительных элементов, кроме Ag, в блеклых рудах Сухарихинского месторождения отмечается Cd.

Проведенные исследования показали, что блеклые руды — минералы сложного состава с большой способностью к изоморфным замещениям — действительно чутко реагируют на изменение генетических условий. Следовательно, их химизм может иметь то же значение для суждения о составе минералообразующих растворов и геохимическом поведении элементов в процессе формирования руд, что и парагенетические ассоциации минералов. Так, обогащение ртутью блеклых руд некоторых ртутных месторождений, цинком — блеклых руд из свинцово-цинковых месторождений, серебром — блеклых руд из свинцово-серебряных и некоторых золоторудных месторождений, железом — блеклых руд из блеклорудных сидеритовых месторождений свидетельствует о высокой активности соответствующих элементов в рудообразующих растворах. Преобладание цинка над железом в теннантитах южноуральских колчеданных месторождений при значительной роли процессов метасоматоза в формировании этих руд, видимо, отражает разное геохимическое поведение данных элементов в процессе рудоотложения — большую геохимическую подвижность железа по сравнению с геохимической подвижностью цинка. Присутствие незначительных примесей некоторых элементов в блеклых рудах ряда месторождений одного региона (например кадмия в блеклых рудах ртутных месторождений Средней Азии) может быть обусловлено геохимической спецификой этого региона.

Определенный интерес с рассматриваемых позиций представляет характер распределения элементов в неоднородных блеклых рудах. Постоянное высокое содержание ртути в микрогетерогенных блеклых рудах в месторождении Кульпольней при взаимозависимых колебаниях остальных элементов в разных фазах, видимо, свидетельствует о значительной насыщенности рудообразующих растворов ртутью. Возникновение диффузионной микронеоднородности блеклых руд медных месторождений (каемки иного состава вдоль трещин и на контакте с другими минералами) может быть связано с наложенными процессами метаморфизма. В тонкозернистых блеклых рудах полиметаллических месторождений взаимозависимые

колебания содержания элементов в тонких чередующихся зонах в пределах отдельных зерен блеклых руд при отсутствии корреляционных связей между теми же элементами для месторождения определенно указывают на образование подобных структур в результате распада твердых растворов, а это в свою очередь может говорить о первоначальном отложении блеклых руд при более высокотемпературных условиях. В дальнейшем при накоплении экспериментальных данных по исследованию блеклорудных систем подобные структуры смогут использоваться в качестве геотермометров.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Г. Бетехтин. Халькопирит, борнит. — В кн.: Минералы СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1940, т. 2.
2. Е.К. Лазаренко. О блеклых рудах. — Минерал. сб. Львов. геол. о-ва, 1956, № 10.
3. Л.М. Лурье, А.И. Цепин, Л.Н. Вьясов. Особенности состава блеклых руд месторождения Тары-Экан: (Восточный Карамазар, Средняя Азия). — Геол. рудн. месторожд., 1974, т. 16, № 6.
4. Е.А. Радкевич. Блеклые руды. — В кн.: Минералы СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1940, т. 1.
5. Рудные месторождения/Под ред. В.И. Смирнова. М.: Недра, 1974, т. 2, 3.
6. М.С. Сахарова. О зависимости химического состава блеклых руд от условий рудообразования. — В кн.: Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М.: Наука, 1966.
7. М.С. Сахарова. Основные вопросы изоморфизма и генезиса блеклых руд. — Геол. рудн. месторожд., 1966, № 1.
8. Д.А. Тимофеевский. О первой находке в СССР фрейбергита с высоким содержанием серебра. — Докл. АН СССР, 1967, т. 176, № 6.

УДК 549.352+553.21

*Н.С. Бортников, Н.Н. Мозгова, И.Я. Некрасов,
Ю.С. Бородаев, Л.Н. Индолев*

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ СУЛЬФОАНТИМОНИТОВ И СУЛЬФОСТАННАТОВ СВИНЦА

Развитие физико-химических исследований представляет широкие возможности для выявления влияния различных факторов на состав минералов, устойчивость минеральных ассоциаций, что тем самым способствует разработке теоретических основ типоморфизма минералов. Наряду с термодинамическими расчетами большую роль играют экспериментальные исследования. Наглядным примером могут служить экспериментальные работы по выявлению полей стабильности сульфосолей и их ассоциаций в зависимости от различных физико-химических параметров. Большое внимание данному вопросу уделяется во многих лабораториях разных стран (США, Канада, ФРГ, Франция, Япония и др.). Важное место в этих исследованиях отводится изучению систем $PbS-Sb_2S_3$, $Fe-Pb-$

Sb-S и Pb-Sn-Sb-S. Эти системы включают большое число сульфосолей свинца (табл. 1), среди которых широко распространенными в природе являются сульфоантимониты свинца — буланжерит, джемсонит. Некоторые сульфосоли встречаются в незначительных количествах во многих месторождениях, некоторые минералы являются очень редкими и встречены всего в нескольких месторождениях.

Сульфосоли интересны тем, что они образуют группы, в которых минералы качественно имеют одинаковый химический состав и различаются (часто очень незначительно) лишь количественными соотношениями химических элементов. Одна из особенностей сульфосолей — образовывать гомологические ряды, включающие структурно родственные и химически подобные минеральные виды. Эти ряды являются признаком нестехиометрических соединений, причем каждый ряд в соответствующей системе по составу отвечает области гомогенности, существующей при определенных условиях (обычно при более высоких температурах), при распаде которой и образуются соединения — гомологи.

Как показано Дж. Крейгом и П. Бартоном [24], вследствие близости химического состава и строения сульфосолей незначительно различаются термодинамические характеристики этих соединений, например свободные энергии образования. Поэтому даже незначительные колебания физико-химических параметров сказываются на химическом составе и устойчивости ассоциаций минералов этой группы.

В настоящее время накоплен достаточный фактический материал об ассоциациях сульфосолей в природе и выявлены эмпирические закономерности. Так, установлено, что в зависимости от типа месторождений изменяются состав некоторых сульфосолей, распространенность отдельных минеральных видов и их ассоциаций, в частности разных морфологических подгрупп, и, наконец, порядок выделения минералов в сульфосольных парагенезисах. Предлагалось использовать эти различия в качестве типоморфных признаков разных типов оруденения, и высказывалось предположение о генетической природе этих различий. Экспериментальное исследование соответствующих систем должно способствовать решению данной проблемы. Рассмотрим это на примерах конкретных групп сульфосолей: сульфоантимонитов и сульфостаннатов свинца.

В группе сульфоантимонитов свинца в настоящее время насчитывается 14 минеральных видов, различающихся соотношением Pb и Sb. По морфологии кристаллов они разделяются на две подгруппы: игольчатые и пластинчатые. К игольчатым относятся буланжерит, джемсонит и цинкениит, часто образующие значительные скопления, и редкие минералы: дедсонит, лонзит, робинсонит, обнаруженные до сих пор в одном-двух месторождениях. Подгруппу пластинчатых минералов составляют семсейит, гетероморфит, плагинит и фюлеппит. По сравнению с игольчатыми они более редки и, как правило, не образуют больших скоплений. Изучение природных ассоциаций сульфоантимонитов свинца в разных типах месторождений позволило установить их типоморфные различия [10, 11, 27]. В частности, показано, что на свинцово-цинковых месторождениях Восточного Забайкалья не встречаются пластинчатые сульфоантимониты свинца (за

Таблица 1

Химический состав сульфоантимонитов и сульфостаннатов свинца

Минерал	Формула	PbS : Sb ₂ S ₃	Распространенность
Геокронит	Pb ₅ (Sb, As) ₂ S ₈	5,0	Распространенный
Менегинит	CuPb ₁₃ Sb ₇ S ₂₄	3,71	Редкий
Буланжерит	Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁	2,50	Широко распространенный
Семсейит	Pb ₉ Sb ₈ S ₂₁	2,25	Редкий
Дедсонит	Pb ₁₇ Sb ₁₂ S ₂₉	1,83	Очень редкий
Гетероморфит	Pb ₇ Sb ₈ S ₁₉	1,75	Редкий
Лонзит	Pb ₂₂ Sb ₂₆ S ₆₁	1,69	Очень редкий
Робинсонит	Pb ₄ Sb ₄ S ₁₃	1,33	То же
Джемсонит	FePb ₄ Sb ₆ S ₁₄	1,33	Широко распространенный
Плагионит	Pb ₅ Sb ₈ S ₁₇	1,25	Редкий
Тинтинаит	Pb ₅ Sb ₈ S ₁₇	1,25	Очень редкий
Цинкениит	Pb ₆ Sb ₁₄ S ₂₈	0,67	Распространенный
Фюлеппит	Pb ₃ Sb ₈ S ₁₅	0,75	Очень редкий
Франкеит	FePb ₅ Sn ₃ Sb ₂ S ₁₄	5,0	Редкий
Цилиндрит	FePb ₃ Sn ₄ Sb ₂ S ₁₄	3,0	Очень редкий

исключением геокронита, который всегда содержит мышьяк), а игольчатые представлены высоко- и среднесвинцовистыми разновидностями. Из собственно сульфоантимонитов свинца в них обнаружены буланжерит, а остальные — менегинит и джемсонит — содержат дополнительные элементы — Cu и Fe соответственно. В то же время на свинцово-сурьмяных, существенно сурьмяных и золоторудных месторождениях развиты и пластинчатые, и игольчатые сульфоантимониты свинца. Эти месторождения отличаются также большим представительством минеральных видов этой группы (от четырех до семи минералов в одном месторождении) и большими вариациями в них содержания свинца: встречаются все разности минералов — от высоко- до низкосвинцовистых. При сходстве состава сульфосольных ассоциаций сурьмяных и золотых месторождений они различаются порядком их выделения: в первых отложение минералов происходит по мере увеличения в них свинца, во-вторых, наоборот, — с уменьшением содержания этого элемента. Для разных типов месторождений также характерны различные парагенезисы с минералами железа: пирротином, пиритом, бертьеритом. Так, в касситерит-сульфидных и оловянно-полиметаллических месторождениях Якутии и Южного Приморья буланжерит и джемсонит ассоциируются в основном с галенитом и пирротинном. В некоторых полиметаллических месторождениях Восточного Забайкалья образование сульфоантимонитового парагенезиса (галенит, бурнонит, буланжерит, джемсонит) сопровождалось переотложением пирита [5]. В то же время на полиметаллическом месторождении Южное (Приморье) джемсонит и

буланжерит отлагались в ассоциации с пирротинном. В рудах этого месторождения также широко развит редкий парагенезис буланжерита и джемсонита с самородной сурьмой и наблюдалось разложение сульфоантимонитов свинца с образованием агрегатов пирротина, галенита, гудмундита и самородной сурьмы [2]. В золото-сурьмяных месторождениях сульфоантимониты свинца — джемсонит и цинкениит — нередко ассоциируются с бертьеритом, антимонитом и пиритом. В них наблюдались случаи разложения бертьерита с образованием антимонита и пирита [6].

Таким образом, установленные при изучении природных парагенезисов свинцово-сурьмяных сульфосолей закономерности позволяют поставить ряд вопросов. Почему в некоторых случаях вместо обычных сульфоантимонитов свинца (или наряду с ними) происходит образование очень редких минералов, встречающихся в виде единичных зерен всего в одной или нескольких точках земного шара? Почему в одних случаях происходит образование только игольчатых сульфоантимонитов свинца, а в других — преимущественно пластинчатых? Чем вызывается разный порядок отложения одних и тех же сульфосолей при свинцово-сурьмяном минералообразовании в различных типах месторождений? Каким же образом имеющиеся экспериментальные данные помогают ответить на поставленные вопросы?

Псевдобинарная система $PbS-Sb_2S_3$ изучалась неоднократно как методом вакуумированных кварцевых ампул [3, 25, 23, 29], так и методом гидротермального синтеза [17, 7, 14] при температурах выше $200^\circ C$. В вакуумированных кварцевых ампулах синтезированы только игольчатые сульфоантимониты свинца. Высказанное предположение, что минералы плагионитовой группы стабильны при температурах ниже температуры опытов, т.е. ниже $300^\circ C$ [25], не подтвердилось, так как и в более низкотемпературных условиях они не были получены данным методом [29]. В гидротермальных условиях образуются представители обеих морфологических групп, поэтому результаты этих исследований рассматриваются подробнее. С.К. Робинсон [17] исследовал влияние состава растворов на синтез сульфоантимонитов свинца. Он установил, что в умеренно концентрированных сульфидных растворах кристаллизуются лишь соединения таблитчатого габитуса, тогда как игольчатые сульфоантимониты свинца — робинсонит, цинкениит — образуются в разбавленных щелочных растворах. В кислых растворах ему удалось получить лишь робинсонит и фюлеппит. Одна из особенностей экспериментов С. Робинсона — отсутствие в них наиболее обычного в природе сульфоантимонита свинца — буланжерита. Эксперименты С. Робинсона не позволяют оценить влияние температуры на синтез свинцово-сурьмяных сульфосолей, так как в течение опыта она изменялась в очень широком диапазоне: от 435 до $250^\circ C$, а не поддерживалась на постоянном уровне. Анализ результатов, полученных этим исследователем, показывает, что в опытах равновесие не было достигнуто, так как число фаз (три и больше) в них превышало возможное по правилу фаз. Тем не менее на основании экспериментов С. Робинсона в геологической литературе укоренилось мнение об образовании сульфоантимонитов свинца в щелочных условиях. Позже исследования В.А. Кляхина с соавторами [7] показали, что в интервале температур от 350 до $400^\circ C$

кислотность—щелочность растворов не влияет на синтез свинцово-сурьмяных сульфосолей: все сульфоантимониты свинца были получены при pH от 1 до 12 (табл. 2). В то же время было установлено влияние температуры на фазовые соотношения в системе $PbS-Sb_2S_3$: при $400^\circ C$ синтезированы только игольчатые сульфоантимониты свинца: буланжерит, робинсонит и цинкениит, а при $350^\circ C$ вместе с ними образовывались и пластинчатые семсейит, плагионит, фюлеппит.

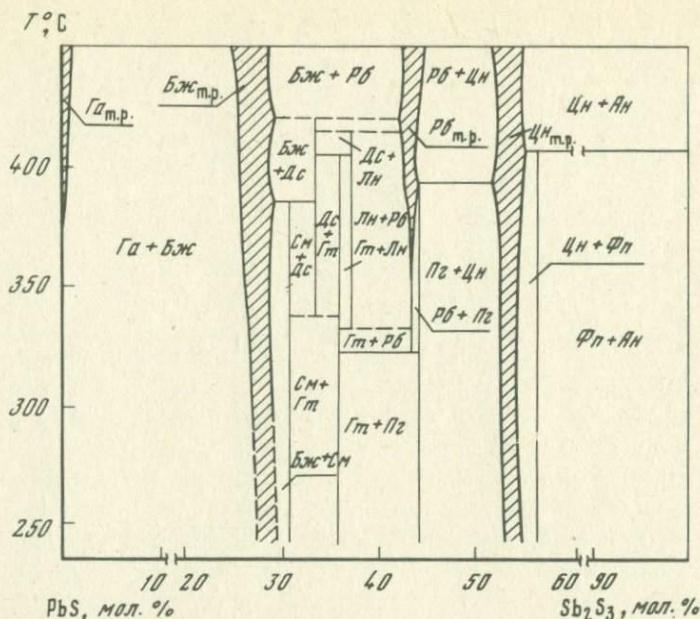
В последние годы система $PbS-Sb_2S_3$ исследована в более широком интервале температур — от 175 до $450^\circ C$ при pH растворов от 1 до 10 [14, 3]. Установлено, что число устойчивых фаз и фазовые соотношения в системе существенно зависят и от температуры (фиг. 1), и от кислотности—щелочности (табл. 2). Влияние температуры на устойчивость ассоциаций сульфоантимонитов свинца можно проследить на серии опытов, проведенных в одинаковых кислотно-щелочных условиях, но при разных температурах (см. фиг. 1). При $450^\circ C$ в 10%-ном водном растворе NH_4Cl (pH 4:5) устойчивы только три фазы игольчатого габитуса: буланжерит, робинсонит и цинкениит. Снижение температуры приводит к увеличению числа стабильных фаз системы: в интервале температур от 325 до $415^\circ C$ при этой же величине pH растворов устойчивы все известные в природе сульфоантимониты свинца. Таким образом, в указанном интервале температур кристаллизуются и игольчатые, и пластинчатые соединения. Дальнейшее снижение температуры вновь приводит к сокращению числа фаз: от 325 до $250^\circ C$ из игольчатых минералов стабильны буланжерит и цинкениит, а из пластинчатых минералов устойчивы семсейит, гетеромор-

Таблица 2

Зависимость устойчивости сульфоантимонитов свинца от температуры и кислотности—щелочности растворов

T, °C	pH 1	pH 4-5	pH 7	pH 9-10
450	Буланжерит, робинсонит, цинкениит	Буланжерит, робинсонит, цинкениит		
400	Буланжерит, плюмозит, плагионит, робинсонит, цинкениит	Буланжерит, дедсонит, гетероморфит, лонэит, робинсонит, цинкениит, фюлеппит	Буланжерит, робинсонит, цинкениит	Буланжерит, робинсонит, цинкениит
350	Буланжерит, семсейит, плагионит, робинсонит, фюлеппит	Буланжерит, семсейит, дедсонит, гетероморфит, лонэит, робинсонит, плагионит, цинкениит, фюлеппит	Буланжерит, семсейит, плагионит, робинсонит, фюлеппит	Не изучалось
300-250	Семсейит, плагионит, цинкениит, фюлеппит	Буланжерит, семсейит, гетероморфит, плагионит, цинкениит, фюлеппит	Не изучалось	Цинкениит, фюлеппит

Примечание. Данные для $350^\circ C$ и pH 1 и 7 даны по В.А. Кляхиному и др. [7]; остальные результаты приводятся по И.Я. Некрасову, Н.С. Бортникову [14] и Н.С. Бортникову [1].



Фиг. 1. Фазовые взаимоотношения в системе $PbS - Sb_2S_3$ в гидротермальных условиях (10%-ный раствор NH_4Cl)

Ан — антимонит, Бж — буланжерит, Га — галенит, Гт — гетероморфит, Дс — дедсонит, Лн — лонезит, Пг — плагионит, Рб — робинсонит, См — семсейит, Фл — флюлеппит, Цн — цинкениит, т.р. — твердый раствор

фит, плагионит, флюлеппит. При $175^\circ C$ вместо буланжерита образуется ассоциация галенита с семсейитом, из игольчатых фаз синтезирован лишь цинкениит, а из пластинчатых минералов образуются все.

В изотермических условиях хорошо видна зависимость числа фаз от кислотности—щелочности растворов (см. табл. 2). При $400^\circ C$ наиболее богаты минеральными видами ассоциации, образующиеся в близонейтральных растворах; в кислых средах количество синтезированных фаз уменьшается, но представлены и игольчатые, и пластинчатые разновидности; в щелочных число устойчивых соединений сокращается еще больше: представлены лишь игольчатые сульфосоли. При более низких температурах ($300^\circ C$) проявляется та же зависимость количества фаз от кислотности—щелочности растворов, но большая роль отводится пластинчатым соединениям.

Таким образом, несмотря на некоторые расхождения имеющих в настоящее время экспериментальных данных в оценке температур устойчивости отдельных фаз и ассоциаций в системе $PbS - Sb_2S_3$, можно сделать вывод, что ассоциации игольчатых сульфоантимонитов свинца являются более высокотемпературными, а пластинчатых (при прочих равных условиях) — низкотемпературными. Некоторые минералы и минеральные ассоциации стабильны только при определенных значениях pH, и температуры могут являться их индикаторами. Так, парагенезис галенит + семсейит может служить показателем кислых сред ($pH \leq 1$) при температурах

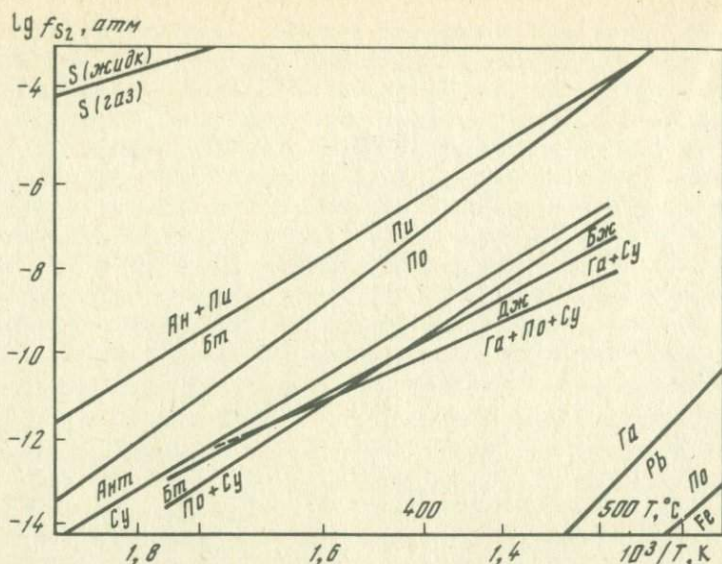
300–250°C; лонзит, гетероморфит, дедсонит – близнеитральных условий и температур 320–400°C. Ассоциация буланжерита с робинсонитом может отражать высокотемпературные (> 350–400°C) близнеитральные или щелочные условия, а буланжерита с плюмозитом и плаггионита с плюмозитом – высокотемпературные кислые ($pH \leq 1$) условия.

Влияние фугитивности серы и температуры на фазовые соотношения сульфоантимонитов свинца с сульфидами железа, бертьеритом и сурьмой исследовано Н.С. Бортниковым, И.Я. Некрасовым, Н.Н. Мозговой [3]. Различные ассоциации свинцово-сурьмяных сульфосолей устойчивы в определенном интервале изменений фугитивности серы и температуры (фиг. 2). Область стабильности сульфоантимонитов свинца располагается выше линий моновариантных равновесий буланжерит \rightleftharpoons галенит + сурьма + сера¹ (координаты T°C и $\lg f_{S_2}$: 500 и –7,6; 400 и –10,00) и джемсонит = галенит + пирротин + сурьма + сера (координаты T°C и $\lg f_{S_2}$: 500 и –8,286; 400 и –10,206). При фугитивностях серы ниже ограниченных указанных величинами образование сульфоантимонитов свинца не происходит. В узком диапазоне изменений фугитивности серы стабильны ассоциации сульфоантимонитов свинца: буланжерита и джемсонита с галенитом, пирротинном, сурьмой. Область устойчивости этих минералов располагается между линией равновесия $2/3 Sb_2S_3 = 4/3 Sb + S_2$ (газ) и линиями реакций разложения буланжерита и джемсонита, а также реакции $2/3 FeS + 4/3 Sb + S_2$ (газ) = $FeSb_2S_4$ (координаты T°C и $\lg f_{S_2}$ по П. Бартону [21]: 400 и –9,59; 500 и –7,08). Джемсонит в ассоциации с бертьеритом устойчив при фугитивностях серы, ограниченных сверху линией равновесия $2FeSb_2S_4 + S_2$ (газ) = $2FeS_2 + 2Sb_2S_3$. Выше данной линии стабильна ассоциация джемсонита с пирротин и антимонитом.

Рассмотренные выше ассоциации минералов могут быть использованы в качестве индикаторов фугитивности серы, что позволит получить информацию о режиме серы в процессе свинцово-сурьмяного минералообразования.

Расхождения в результатах изучения системы $PbS-Sb_2S_3$ методами вакуумированных кварцевых ампул и гидротермального синтеза позволили предположить, что фазовый состав системы зависит от состава раствора [25]. Обнаружение необычного для сульфосолей элемента – хлора – в значительных концентрациях (0,1–4 вес.%) в природных и искусственных сульфоантимонитах свинца [4, 9] подтвердило высказанное предположение. Хлор установлен [4] в природных образцах робинсонита, семсейита и нового минерала – ардаита, по соотношению Pb и Sb соответствующего дискредитированному фалькманиту, и дедсонита [9]. Экспериментальные исследования показали, что хлор входит в буланжерит, лонзит, гетероморфит, джемсонит, а в системах с высокой концентрацией этого элемента синтезированы новые хлорсульфосоли свинца: фаза А – $Pb_9Sb_8S_{19}Cl_{4,5}$, фаза Б – $Pb_7Sb_8S_{16}Cl_{3,4}$, фаза В – $Pb_2Sb_2S_4,76Cl_{0,31}$. Необходимо отметить, что некоторые сульфоантимониты свинца – дедсо-

¹ Поскольку буланжерит и джемсонит характеризуются заметными отклонениями от стехиометрии [3], уравнивать обе реакции нецелесообразно.



Фиг. 2. Диаграмма фугитивность серы (a) – температура для некоторых реакций сульфидизации в системе Fe – Pb – Sb – S, по данным Н.С. Бортникова и др. [5]

Ан – антимонит, Бж – буланжерит, Бт – бертьерит, Га – галенит, Дж – джемсонит, Пи – пирит, По – пирротин, Су – сурьма

нит и лонзит синтезируются только в хлоридных растворах, а в "чистой" системе и в водных растворах NaOH получены не были [14]. С. Робинсоном [17] также отмечалось, что фаза II – искусственный аналог дедсонита [26] образовывалась только в опытах с максимальной концентрацией NaCl в растворах. Следовательно, хлор стабилизирует лонзит и дедсонит.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные свидетельствуют, что устойчивость сульфоантимонитов свинца и их ассоциаций определяется температурой, кислотностью–щелочностью растворов, фугитивностью серы и активностью (или концентрацией) хлора в растворах. На основании полученных данных можно сделать некоторые выводы о физико-химических условиях отложения сульфосолей в природе, о причинах различия минеральных ассоциаций в разных типах оруденения. Так, сульфосольные ассоциации месторождений Мэдок и Йеллоу Найф (Канада), Вольфсберг (ГДР) очевидно образовывались из хлоридных близнейтральных растворов при температурах 320–380°C, на что указывает развитие в этих рудах совместно с пластинчатыми минералами игольчатых сульфоантимонитов свинца: дедсонита, лонзита, робинсонита. Ассоциация буланжерита с робинсонитом, известная в рудах месторождения Ред Бёрд (Канада), вероятно, отлагалась при более высоких температурах – выше ~ 420°C. Высокие температуры, очевидно, не характерны для свинцово-сурьмяного минералообразования, поэтому указанные ассоциации столь уникальны в природе. Широкое развитие в золоторудных, свинцово-сурьмяных и существенно сурьмяных месторождениях большого числа сульфоантимонитов свинца обеих морфоло-

гических групп, присутствие гетероморфита и то, что отсутствуют дедсонит, лонзит и робинсонит, указывают на отложение свинцово-сурьмяного оруденения из близнеутральных растворов при температурах ниже 300–320°C. Такие условия, по-видимому, более благоприятны для свинцово-сурьмяного минералообразования в природе, что и обусловило большую распространенность указанных ассоциаций в природе. Некоторые сульфоантимониты свинца: буланжерит, джемсонит и цинкенил — устойчивы в значительном диапазоне изменения физико-химических параметров. Поэтому указанные минералы получили широкое развитие в разных типах оруденения.

Анализ парагенезисов сульфоантимонитов свинца показывает, что отложение сульфоантимонитов свинца в различных месторождениях происходило при разных фугитивностях серы. Так, в золото-сурьмяных месторождениях (Сарылахское, Йеллоу-Найф, Бая-Сприе) сульфосоли образовывались при довольно высоких фугитивностях серы (см. фиг. 2). Об этом свидетельствуют парагенезис цинкенила и джемсонита с пиритом и антимонитом и замещение бертьерита пиритом и антимонитом. Сульфосольные руды оловянных и оловянно-полиметаллических месторождений, в которых широко развиты парагенезисы буланжерита с галенитом и пирротинном, джемсонита и буланжерита с пирротинном, формировались в условиях умеренных фугитивностей серы. Наконец, при низкой фугитивности серы отлагался очень редкий парагенезис сульфоантимонитов свинца с самородной сурьмой (месторождения Южное, Приморье).

Изменение фугитивности серы и температуры сказывается также на порядке отложения свинцово-сурьмяных сульфосолей. Как видно из диаграммы $\lg f_{S_2} - 10^3/T^\circ K$ (см. фиг. 2), при температуре выше 320°C джемсонит устойчив при более низких фугитивностях серы, чем буланжерит. Следовательно, в высокотемпературных условиях и низких фугитивностях серы первым будет отлагаться джемсонит, а при снижении температуры и увеличении фугитивности серы начнет кристаллизоваться буланжерит. Согласно термодинамическим расчетам отложение высокосурьмянистых минералов начинается при более высоких активностях серы, чем низкосурьмянистых. Таким образом, эти данные позволяют предположить, что отложение сульфоантимонитов свинца в полиметаллических месторождениях Восточного Забайкалья происходило на фоне повышения активности серы в растворах, а в свинцово-сурьмяных и существенно сурьмяных месторождениях, наоборот, — по мере снижения активности серы, что вызвало разложение высокосурьмянистых минералов и замещение их низкосурьмянистыми.

Однако по имеющимся в настоящее время экспериментальным данным еще нельзя объяснить многообразие сульфоантимонитовых ассоциаций. Так, при экспериментальном исследовании системы $PbS-Sb_2S_3$ синтезированы семсейит, гетероморфит, плагионит и фюлеппит, состав которых характеризуется стехиометрическими соотношениями PbS и Sb_2S_3 , соответствующими теоретическим формулам этих минералов. В природе установлено большое число структурно родственных химически близких соединений — членов гомологического ряда семсейит — фюлеппит [10]. Химические составы этих соединений существенно отличаются от стехио-

метрических, и соответствующие фигуративные точки на диаграмме располагаются между теоретическими составами указанных минеральных видов. Учитывая, что снижение температуры приводит к увеличению роли пластинчатых фаз, можно предположить, что промежуточные члены указанного гомологического ряда устойчивы при температурах ниже 175°C. Не исключено, что в природных условиях различные соединения — гомологи — образуются метастабильно. По-видимому, этот вопрос требует дальнейших исследований. Различный режим серы и изменение температуры — не единственные факторы, обуславливающие различный порядок отложения сульфоантимонитов свинца. При изучении взаимоотношений указанных минералов установлено, что в пределах одной сульфоантимонитовой ассоциации отдельные ее члены метасоматически развиваются один по другому. Подобные замещения происходят при постоянном объеме; значит, следует говорить не о привносе, а о частичном выносе отдельных компонентов [10] вследствие инконгруэнтной растворимости минералов. Как известно, растворимость минералов зависит от многих физико-химических параметров, и в первую очередь от температуры, pH растворов, концентрации (или активности) серы, хлора. Поэтому для решения указанного вопроса нужны исследования равновесий сульфосоли — раствор, которые должны выявить условия инконгруэнтной растворимости сульфоантимонитов свинца. Необходимо также более полное изучение роли второстепенных компонентов (в частности хлора) в стабилизации этих минералов. Полученные результаты показывают, что количество хлора в синтезированных соединениях определяется особенностями кристаллического строения этих соединений, температурой и концентрацией (или точнее активностью) хлора в растворах. Пока остается невыясненным, какие же минимальные концентрации хлора в растворах и твердых фазах необходимы для образования хлорсульфосолей. Эти данные можно было бы использовать для оценки концентрации хлора в гидротермальных растворах, из которых отлагались свинцово-сурьмяные сульфосоли.

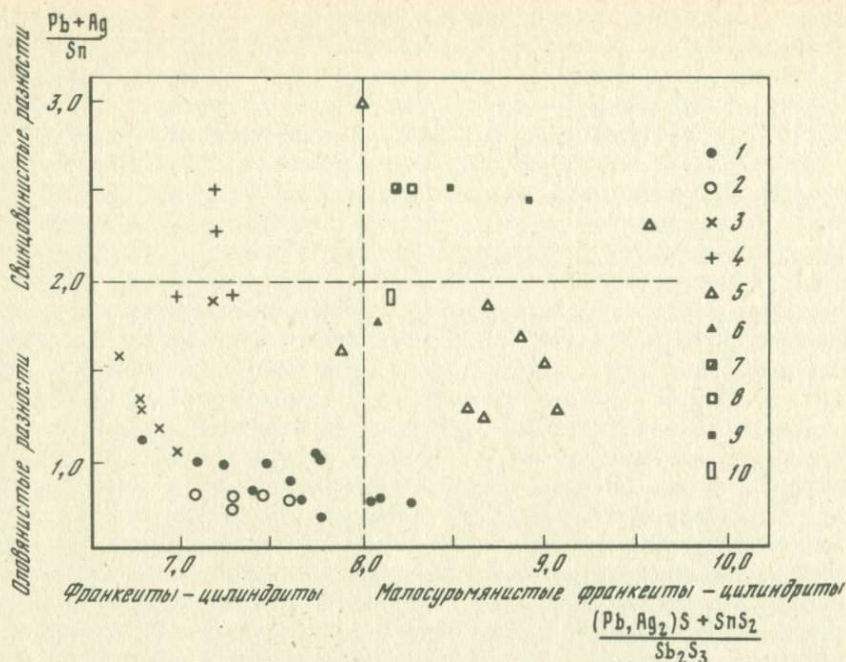
Рассмотрим следующую группу сульфосолей — сульфостаннаты свинца. В ней вместо двух признававшихся ранее минеральных видов — франкеита ($Pb_5 Sn_3 Sb_2 S_{14}$) и цилиндрита ($Pb_3 Sn_4 Sb_2 S_{14}$) современными исследованиями установлено значительно большее число природных соединений, различающихся количественными соотношениями тех же элементов [12, 13]. Было предложено [12] все соединения объединить в семейство цилиндритов-франкеитов, в котором по структурному признаку различать две группы — цилиндриты и франкеиты. И те и другие по химическому составу — отношению $[(Pb, Ag_2)S + SnS_2]/Sb_2 S_3$ — делятся на ряды собственно цилиндритов и франкеитов и малосурьмянистых цилиндритов и франкеитов. По $Pb : Sn$ отношению выделяются свинцовистые и оловянистые разновидности. Изучение сульфостаннатов свинца из оловянистых месторождений основных типов выявило определенные различия в химизме этих минералов. В рудах зарубежных месторождений (Поопо, Уануни, Оруро, все в Боливии) минералы этого семейства представлены собственно цилиндритами и франкеитами, а в рудах советских месторождений (Смирновское, Покаинское в Забайкалье, Перевальное, Депутатское, Ука-

чилкан в Якутии, Магистральное в Приморье) — малосурьмянистыми франкеитами. Во франкеитах из боливийских месторождений установлены более высокие содержания сурьмы. В оловянно-серебряных рудах (месторождение Оруро) встречены сульфосоли с содержанием 21% Sn и 11,5% Sb. В оловянно-полиметаллических (месторождения Смирновское, Покаианское) и касситерит-сульфидных (месторождения Депутатское, Укачилкан, Перевальное, Магистральное) рудах развиты сульфосоли с высоким содержанием свинца — 43%. В минералах боливийских месторождений соотношение реальной (выявленной анализом) и рассчитанной (исходя из четырехвалентности всего олова) серы меньше, чем в сульфостаннатах свинца советских месторождений. Это, вероятно, отражает различия в отношении $\text{Sn}^{2+} : \text{Sn}^{4+}$ и позволяет предполагать более восстановительные условия при отложении боливийских оловянных руд (фиг. 3).

Кроме того, наблюдаются различия в парагенезисах франкеита и цилиндрита в изученных месторождениях. Необходимо отметить, что в месторождениях Боливии франкеит обнаружен в рудах, практически не содержащих галенит. Согласно Ф. Тернеру [32, 33], отложение этого минерала происходило на разных стадиях процесса минералообразования. В месторождениях арсенопирит-пирротинового типа касситерит-сульфидной формации Льяльягуа и Уануни франкеит образовывался на ранних стадиях вместе с пирротинитом и арсенопиритом. В оловянно-серебряных месторождениях (Оруро) франкеит отлагался на поздних стадиях в парагенезисе с игольчатыми и пластинчатыми сульфоантимонитами свинца (буланжеритом, семсейитом, плагионитом, цинкениитом), завершая выделение сульфосолей [22]. В советских касситерит-сульфидных и оловянно-полиметаллических месторождениях франкеит наблюдается совместно с галенитом, тиллитом и тесно ассоциирует с высокоцинковистыми сульфоантимонитами — буланжеритом (представителем игольчатой подгруппы) и геокронитом.

Сходство составов цилиндритов-франкеитов и их парагенезисов в пределах каждой группы оловянных месторождений, очевидно, свидетельствует, что в определенный момент условия минералообразования на разнотипных месторождениях группы были одинаковыми. Не исключено, что для боливийских месторождений, которые нередко относили к разным рудным формациям, это сходство отражает более существенную их общность и принадлежность к единому генетическому типу, что недавно показано в работе Силлитоу с соавторами [31]. В то же время обнаруженная зависимость состава цилиндритов-франкеитов от парагенезиса позволяет предполагать различия в физико-химических условиях отложения этих минералов в разных типах месторождений. Попытаемся рассмотреть, каким образом имеющиеся экспериментальные данные способствуют выяснению причин указанных различий.

Систему Pb-Sn-Sb-S изучили одновременно С. Сахдев и Л. Чанг [30] в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах 300–500°C и И.Я. Некрасов и Н.С. Бортников [14, 51, 1] — в автоклавах в гидротермальных условиях при температурах 300–400°C. Единственным четырехкомпонентным соединением, установленным американскими ис-

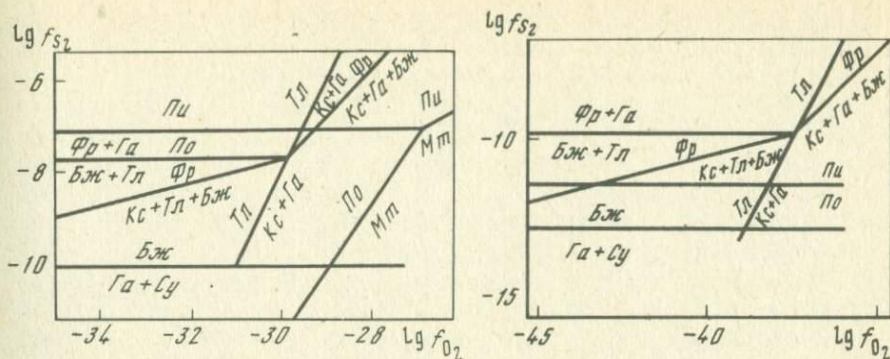


Фиг. 3. Особенности химического состава минералов ряда франкеита - цилиндрита в разных месторождениях

1 - Поопо (по Э. Маковицкому); 2 - Поопо (цилиндрит); 3 - Поопо (франкеит); 4 - Уануни; 5 - Смирновское; 6 - Покаинское; 7 - Депутатское; 8 - Перевальное; 9 - Укачилкинское; 10 - Магистральное; 2-10 - данные авторов

следователями [30], является фаза III ($Pb_{0,60}Sn_{0,23}Sb_{0,34}S_{1,57}$), идентичная фазе ХА [15]. Франкеит, цилиндрит и инкаит были получены только из шихты, содержащей железо. Гомогенные образцы цилиндрита синтезированы из шихты составов $Pb_2Sn_5Sb_2Fe_2S_{14}$ и $Pb_5Sn_5Sb_2Fe_2S_{21}$, а из шихты $Pb_3Sn_4Sb_2Fe_2S_{14}$ - с небольшой примесью инкаита. Франкеит с небольшим количеством цилиндрита был получен из шихты $Pb_5Sn_4Sb_2FeS_{15}$. В гидротермальных условиях синтезированы несколько сульфостаннатов свинца, три из них идентифицированы как франкеит, цилиндрит и инкаит¹ [1, 15]. Состав синтезированного франкеита изменяется в небольших пределах, а в цилиндрите и инкаите соотношения Pb, Sn, Sb близки к теоретическим, предложенным Э. Маковицким [28]. Сульфостаннаты свинца при 300 и 400°C устойчивы в кислых и близнейтральных растворах (pH ~ 1 и 4,5), а в щелочных растворах вместо сульфостаннатов свинца образуются сульфоантимониты свинца в ассоциации с касситеритом [14]. Согласно данным этих авторов, стабильность франкеита и его ассоциаций в гидротермальных условиях зависит от фуигитивностей серы и

¹ Н.Н. Мозговой и др. [13] показано, что инкаит нецелесообразно выделять в качестве самостоятельного минерального вида.



Фиг. 4. Диаграмма зависимости парагенезисов в системе $Pb - Sn - Sb - S_2 - O_2$ от фугитивностей серы и кислорода при $400^\circ C$

Бж – буланжерит; Га – галенит; Кс – касситерит; Пи – пирит; По – пирротин; Су – сурьма; Тл – тиллит; Мт – магнетит; Фр – франкеит

Фиг. 5. Диаграмма зависимости парагенезисов в системе $Pb - Sn - Sb - S_2 - O_2$ от фугитивностей серы и кислорода при $300^\circ C$

Условные обозначения те же, что на фиг. 4

кислорода (фиг. 4 и 5). Положение линий моновариантных равновесий I и III определено с помощью кислородно-сульфидных буферов [1]. Координаты неинвариантной точки получены по пересечению указанных моновариантных равновесий, а линии равновесия II и IV, принадлежащие этой же неинвариантной точке, нанесены по топологическим правилам построения многопучковых диаграмм [8, 18].

Полученные экспериментальные данные позволяют оценить физико-химические условия образования франкеита и его ассоциаций в природе. Его отложение могло происходить из кислых растворов при фугитивностях серы и кислорода, ограниченных реакциями его разложения на галенит + касситерит + буланжерит и на касситерит + тиллит + буланжерит. Анализ диаграмм показывает, что образование франкеита вместе с пирротином возможно при высоких температурах ($> 300^\circ C$) и активностях серы, а в ассоциации с пиритом при более низких температурах, так как уже при $300^\circ C$ поле устойчивости франкеита почти полностью смещается из области стабильности пирротина в область существования пирита. На этом основании можно сделать вывод, что отложение франкеита в месторождениях Уануни, Льяльягуа (Боливия) происходило при более высоких температурах, чем в месторождениях Депутатское, Смирновское (СССР), где франкеит ассоциирует с пиритом. Это согласуется с данными Ф. Тернера [33], который считает, что отложение ранних франкеита и тиллита в рудах боливийских месторождений происходило в интервале температур $400-260^\circ C$. Широкое развитие наряду с неразложившимися сульфостанатами свинца агрегатов буланжерита + галенита + касситерита и галенита + касситерита, образовавшихся при замещении франкеита и тиллита соответственно в месторождениях Поопо (Боливия) и Смирновское

(СССР), показывает, что образование минералов группы франкеита—цилиндрита происходило в условиях значительных изменений активностей серы и кислорода и кислотности—щелочности растворов. Это в свою очередь послужило причиной изменения активностей Pb, Sn, Sb в растворах, что могло обусловить такое многообразие представителей франкеитов—цилиндритов в этих месторождениях. Однако прямые причины такого многообразия минералов неясны, так как при температурах, близких к природным, синтезировано значительно меньшее число сульфостаннатов свинца, чем установлено в природе. По-видимому, серебро, которое обнаружено во всех природных образцах, оказывает существенное влияние на стабильность этих минералов.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные показывают, что установленные в природе различия ассоциаций сульфостаннатов свинца и сульфостаннатов свинца в разных типах месторождений обусловлены разными температурами формирования, различным режимом кислорода и серы, кислотности—щелочности растворов при образовании свинцово-сурьмяного и свинцово-сурьмяно-оловянного оруденения. В то же время они объясняют далеко не все установленные в рудах типоморфные особенности химизма и парагенезисов сульфостаннатов и сульфостаннатов свинца. Интерпретация условий образования конкретных парагенезисов и месторождений все еще затруднена. Пока можно сделать выводы только о наиболее вероятных физико-химических параметрах отложения указанных минералов в некоторых типах месторождений. Прежде всего это обусловлено большей сложностью природных систем по сравнению с изучаемыми экспериментально, большим многообразием факторов, влияющих на равновесия в природе. Тем не менее сопоставление установленных в природе конкретных закономерностей с получаемыми в лаборатории представляется интересным, так как позволяет наметить дальнейшие пути экспериментальных исследований. К числу таких следует отнести изучение влияния компонентов-примесей на устойчивость минералов, состава раствора — на условия их образования, инконгруэнтной растворимости сульфосолей, зависимости устойчивости сульфостаннатов от активности серы, хлора в растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н.С. Бортников*. Экспериментальное исследование системы Pb—Sn—Sb—S в гидротермальных условиях: Автореф. дис. . . . канд. геол-минерал. наук ИГЕМ АН СССР. М., 1977.
2. *Н.С. Бортников, Ю.С. Бородаев, Л.Н. Вальсов, Н.Н. Мозгова*. Редкие минералы сурьмы и их парагенезисы в рудах месторождения Южного: (Гетюхинский район, Южное Приморье). — В кн.: Новые данные о минералах СССР. 1975, вып. 24.
3. *Н.С. Бортников, И.Я. Некрасов, Н.Н. Мозгова*. О фазовых соотношениях в системе Fe—Pb—Sb—S при температурах 400—500°C. — Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 2.
4. *В.В. Бресковска, Н.Н. Мозгова, Н.С. Бортников, А.И. Цепин*. Хлорсодержащие сульфосоли из полиметаллического месторождения Маджарово (Болгария). — В кн.: XI съезд Международной минералогической ассоциации: Тез. докл. Новосибирск, 1978, т. 1.
5. *М.Г. Добровольская, Т.Н. Шадлун*. Минеральные ассоциации и условия формирования свинцово-цинковых руд. М.: Наука, 1974.

6. Л.Н. Индолев, И.М. Кошик, Ю.Я. Жданов. Структура и минеральный состав Сарылахаского золото-сурьмяного месторождения. — В кн.: Минералогия эндогенных месторождений Якутии. Новосибирск: Наука, 1974.
7. В.А. Кляхин, А.А. Годовиков, Е.Г. Ягофарова. Гидротермальный синтез свинцово-сурьмяных сульфосолей. — В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии. Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1969.
8. Д.С. Коржинский. Теоретические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Наука, 1973.
9. И. Моело. Второстепенные компоненты игольчатых сульфоантимонитов свинца: их роль в условиях образования этих сульфосолей. — В кн.: XI съезд Международной минералогической ассоциации: Тез. докл. Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1978.
10. Н.Н. Мозгова, Ю.С. Бородаев. Типоморфизм сложных сульфидов свинца и сурьмы (сульфоантимонитов свинца). — В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972.
11. Н.Н. Мозгова, Ю.С. Бородаев. Гомологический ряд семсейита-флюлеппита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1972, ч. 101, вып. 3.
12. Н.Н. Мозгова, Ю.С. Бородаев, О.Л. Свешикова. Новые данные о франкците и цилиндрите. — Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 1.
13. Н.Н. Мозгова, Н.И. Органиова, А.И. Горшков. О структурном сходстве инкаита с франкцитом. — Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 3.
14. И.Я. Некрасов, Н.С. Бортников. Об условиях образования сульфосолей и сульфостаннатов свинца и сурьмы (по экспериментальным данным). — Геол. рудн. месторожд., 1975, № 6.
15. И.Я. Некрасов, Н.С. Бортников, А.И. Цепин. Синтез и фазовые соотношения сульфостаннатов системы Pb-Sn-Sb-S в гидротермальных условиях. — Докл. АН СССР, 1975, т. 233, № 3.
16. О.П. Полякова. О франкците из оловянно-полиметаллических руд Смирновского месторождения: (Восточное Забайкалье). — Труды Минерал. музея АН СССР, 1957, вып. 8.
17. С.К. Робинсон. Синтез сульфоантимонитов свинца. — В кн.: Вопросы физикохимии в минералогии и петрографии. М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
18. Ф.А. Скрейнмакерс. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
19. Ф. Тернер. Сравнительная характеристика главных рудных месторождений Центральной Боливии. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М.: Недра, 1964, вып. 2.
20. Б.Л. Флеров., Л.Н. Индолев, Б.Я. Яковлев, Б.Я. Бичус. Геология и генезис оловянных месторождений Якутии. М.: Наука, 1971.
21. P.V. Barton. The Fe-Sb-S system. — Econ. Geol., 1971, vol. 66, N 1.
22. F.M. Chace. Tin-silver veins of Oruro, Bolivia. — Econ. Geol., 1948, N 4.
23. J.R. Craig, P.V. Barton. Thermochemical approximations for sulfosalts. — Econ. Geol., 1973, vol. 68, N 4.
24. J.R. Craig., L.Y. Chang, W.R. Lees. Investigation in the system Pb-Sb-S. — Can. Miner., 1973, vol. 12, pt 3.
25. P.L. Garvin. Phase relation in the Pb-Sb-S system. — Neues Jahrb. Mineral. Abh., 1973, Bd. 118, H. 3.
26. J.L. Jambor. Dadsonite (mineral Q and QM), a new lead sulphantimonide. — Miner. Mag., 1969, vol. 37, N 288.
27. S. Janković, N.N. Mozgova, Yu.S. Borodaev. The complex antimony-lead zinc deposit at Rucvac Yugoslavia; its specific geochemical and mineralogical features. — Miner. Deposita, 1977, vol. 12.
28. E. Makovicky. Mineralogical data on cylindrite and incaite. — Neues Jahrb. Mineral. Abh. Monatsh., 1974, H. 6.
29. G.H. Moh. Tin containing mineral systems. Part 3. Phase equilibria within the Sn-Pb-Sb-Bi-Fe-S system in relation to mineral assemblages of the Bolivian ore type. — Chem. Erde, 1975, Bd. 34, H. 3.

30. S.C. Sachdev, L.L. Chang. Phase relations in the system tin-antimony-lead sulfides and the synthesis of cylindrite and franckeite. — Econ. Geol., 1975, vol. 70, N 6.
31. R.H. Sillitoe, C. Halls, J.N. Crant. Porphyry tin deposits in Bolivia. — Econ. Geol., 1975, vol. 70, N 5.
32. F.S. Turneure. A comparative study of major ore deposits of Central Bolivia. — Econ. Geol., 1960, vol. 55, N 2.
33. F.S. Turneure. The Bolivian tin-silver province. — Econ. Geol., 1971, vol. 66, N 2.

УДК 552.2:549.454.2:548.31:553.3

*Н.Н. Василькова, О.А. Кукушкина,
М.В. Петропавлов, И.И. Куприянова*

ТИПОМОРФНЫЕ ПРИЗНАКИ ФЛЮОРИТА И ИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗОНАЛЬНОСТИ И ОЦЕНКИ ГЛУБИННОСТИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

О значении примеси Mn^{2+} в природном флюорите. Элементы-примеси (состав, соотношение, валентное состояние, структура локальных примесных дефектов) — важнейший источник информации о генетических особенностях образования природного флюорита. За последние 15–20 лет интенсивного развития методов спектроскопии твердого тела общее число обнаруженных во флюорите элементов-примесей, изоморфно замещающих Ca^{2+} в кристаллической структуре флюорита, приблизилось к 40, большая часть элементов-примесей установлена методами электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) и с помощью оптических спектров. Объектами наиболее пристального внимания при изучении как синтетического, так и природного флюорита все эти годы являлись примеси редких земель (РЗЭ) и иттрия.

Проведенные нами детальные исследования по геохимии Mn^{2+} в природном флюорите позволяют выдвинуть марганец в число важнейших индикаторных элементов при установлении генезиса природного флюорита. Кроме Mn^{2+} , косвенно установлено присутствие Mn^{3+} . Значение примесных ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} во флюорите можно сравнить лишь с РЗЭ. С Mn^{2+} связано одно из важнейших типоморфных свойств этого минерала: изумрудно-зеленое свечение при нагревании (термолюминесценция).

Ион Mn^{2+} парамагнитен и дает спектр ЭПР, хорошо изученный и легко интерпретируемый. В отличие от РЗЭ, определение кларковых количеств которых связано с методическими трудностями, определение Mn^{2+} методом ЭПР возможно в широком диапазоне содержаний (от 0,000 п% до 0, п%) из навески 25–30 мг. Экспрессность метода и небольшой объем навески делает возможным проследить геохимию этого элемента во флюорите на неограниченном числе образцов.

Амплитуда сигнала ЭПР от Mn^{2+} пропорциональна концентрации Mn^{2+} . Точность измерения относительных концентраций составляет около 5–6%. Для оценки абсолютных концентраций необходимо провести расчет

Таблица 1

Изменение содержания примеси Mn^{2+} во флюорите в зависимости от условий гидротермального синтеза

Номер опыта	Состав добавок к шихте, г			Давление, бары	Температура, °C		pH	Mn^{2+} (по данным ЭПР), усл.ед.	Примечание
	$CaCO_3$	MnF_2	PЗЭ		верх автоклава	Δt			
6/17	—	0,5	—	405	460	65	5,4	5,9	Облучен γ Co^{60} , дозой 10^7 р
2/19	—	0,2	—	190	470	47	5,2	15 20	То же До облучения
6/19	0,1	0,1	—	405	460	45	8	0,7 0,2	Облучен γ Co^{60} , дозой 10^7 р До облучения
3/19	0,1	0,1	—	195	470	47	8	6,2	Облучен γ Co^{60} , дозой 10^7 р
4/21	—	0,2	0,015	75*	360	60	4,8	1,1 1,7	То же До облучения
6/21	—	0,2	0,015	100*	360	60	5,0	1,0 1,3	Облучен γ Co^{60} , дозой 10^7 р До облучения

* Понижение давления в результате нарушения герметизации системы.

по формуле $n = \frac{I \cdot 0,06}{100} \%$. В качестве эталона был взят образец искусственно выращенного флюорита с концентрацией 0,12% Mn^{2+} (200 ед.), т.е. 100 относительных единиц соответствуют 0,06% абсолютного количества Mn^{2+} в эталоне.

Пределы изоморфной смесимости Mn^{2+} во флюорите ограничены. Координационное число Ca^{2+} в кристаллической решетке флюорита равно 8, Mn^{2+} во фториде (MnF_2) — 6. MnF_2 кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Вследствие этого содержание Mn^{2+} в природных и синтетических образцах флюорита редко составляет не более первых десятых долей процента и обычно на 1–2 порядка ниже этого количества. В табл. 1 показано изменение содержания Mn^{2+} во флюорите в зависимости от условий синтеза.

Таблица 2

Изменение содержаний примеси Mn^{2+} и относительной концентрации дырочных F^0 -центров в ранних генерациях акцессорного флюорита из глубинных и апикальных фаций гранитных массивов

Число проб	Характеристика местонахождения флюорита	Средние значения	
		Mn^{2+} , усл.ед., ЭПР	$\frac{F^0}{O^- - TR^{2+}}$, ТВ*
	Каибский массив. Глубинная часть		
1	Лейкократовые биотитовые граниты главной фазы вне пегматитового поля	1,4	0,8
	Апикальная часть		
10	Лейкократовые граниты главной, дополнительной и жильной фаз в районе развития кварц-полевошпатовых пегматитов, графические зоны пегматитов	10,1	0,8
	Массив бериллиеносных гранитов.		
	Глубинная часть		
2	Биотитовые граниты основной и эндоконтактовой фации главной фазы	11,1	0,9
	Апикальная часть		
10	Грейзенизированные биотитовые граниты апикальных фаций главной фазы, аплитовидные и порфиroidные граниты жильной фазы, порфиroidные граниты с пегматоидными шлирами дополнительной фазы	28,6	0,5
	Массив вольфрамоносных гранитов		
	Мусковитовые среднезернистые граниты		
	II фазы:		
2	из глубинных частей	12,0	1,0
1	из апикальной части	24,0	Не опр.

* ТВ – термовысвечивание.

Флюорит, синтезированный в кислой среде (pH 5–4), содержит Mn^{2+} в 3–8 раз больше, чем флюорит, синтезированный в щелочной (pH 7–8) среде. Увеличение давления до 400–430 бар приводит к понижению содержания примеси Mn^{2+} во флюорите, нарушение герметичности системы, сопровождаемое резким падением давления до 70–100 бар, снижает содержание Mn^{2+} во флюорите в 10–15 раз вследствие окисления фторида Mn^{2+} и улетучивания фтора (в виде HF).

Соли Mn^{2+} (в том числе MnF_2) являются наиболее устойчивыми соединениями этого элемента в кислой среде. Обращает на себя внимание,

что содержание Mn^{2+} в синтезированном флюорите не зависит от его содержания в исходном растворе.

Рассмотрим основные закономерности поведения Mn^{2+} в природном флюорите.

Исследование десяти массивов рудоносных гранитоидов (Be, Ta, W, Sn) показало однотипный характер распределения примеси Mn^{2+} в акцессорном флюорите, связанном с процессами аутометасоматического преобразования гранитов. Преимущественное накопление примеси Mn^{2+} происходит во флюорите из купольных выступов кровли, экранированных участков пологих контактов, представляющих наиболее благоприятные места для локализации летучих минерализаторов (табл. 2). Увеличение содержания примеси Mn^{2+} во флюорите в апикальных частях отдельных массивов коррелируется с повышением содержаний F в гранитах.

Наиболее высокое содержание Mn^{2+} фиксируется во флюорите из рудоносных фаз этих гранитов, с которыми связывается редкометальное оруденение в грейзенах и апогранитовых метасоматитах (табл. 3). Выявленные закономерности позволяют устанавливать вертикальную зональность некоторых интрузивных массивов, выражающуюся в обеднении флюорита Mn^{2+} с глубиной (табл. 4, фиг. 1), а также сравнивать массивы по степени эрозионного среза, отличать рудоносные фазы от нерудоносных.

Геохимическая история примеси Mn^{2+} во флюорите из различных постмагматических месторождений характеризуется малым содержанием Mn^{2+} во флюоритах из месторождений раннещелочной стадии. Так, во флюорите скарновых месторождений примесь Mn^{2+} вообще отсутствует. В ранних генерациях флюорита из вольфрамового месторождения, приуроченного к зонам микроклинизации, Mn^{2+} содержится в количестве десятых долей условных единиц. Во флюорите, связанном с процессом альбитизации, содержание Mn^{2+} иногда увеличивается до 30 усл. ед.

Наиболее высокие значения Mn^{2+} (до 150 усл. ед.) фиксируются в ранних генерациях флюорита из кварцево-топазовых грейзеновых месторождений W, Be, локализующихся в эндо- и экзоконтактных частях массивов гранитоидов. В грейзеновых месторождениях полевошпат-биотитового типа содержание примеси Mn^{2+} во флюорите составляет не более 72 усл. ед., а флюорит-мусковитового — 18 усл. ед. (табл. 5).

Флюорит из месторождений, относимых к позднещелочной стадии, практически не содержит примеси Mn^{2+} .

Рассмотренная выше связь содержания примеси Mn^{2+} во флюорите с кислотно-щелочной эволюцией постмагматических растворов усложняется общим понижением содержания Mn^{2+} по мере уменьшения глубины локализации месторождений. С этим связано и уменьшение содержания примеси Mn^{2+} во флюорите по вертикали внутри каждого из рассмотренных типов грейзенов (см. табл. 5). В качестве примера можно привести и флюорит Хинганского месторождения, практически не содержащий примеси Mn^{2+} , несмотря на то, что температура образования этого флюорита достигает (по Г.Г. Грушкину) 400–450°C, а содержание примесей TR, являющихся индикатором высокой активности F^- в условиях кислой среды, составляет 1,5%.

Изменение содержания примеси Mn^{2+} во флюорите с глубиной хорошо

Таблица 3

Накопление Mn^{2+} в ранних генерациях акцессорного флюорита рудоносных фаз гранитных массивов по сравнению с безрудными

Количество проб	Породы различных фаз гранитных массивов	Характеристика флюорита	
		Mn^{2+} , усл. ед., ЭПП	$\frac{F^0}{O^- - TR^{2+}}, ТВ$
Каибский массив			
6	Лейкоократовые биотитовые крупно- и разнозернистые порфиroidные граниты главной и дополнительной фаз, безрудные	7,1	0,8
5	Рудоносные граниты жильной фазы I, этапа, графические зоны и мелкозернистые оторочки хрустале-флюоритоносных пегматитов	11,9	0,7
Массив бериллиеносных гранитов			
8	Биотитовые средне-крупнозернистые граниты главной фазы, аплитовидные и порфиroidные мелкозернистые граниты жильной фазы, безрудные	24,0	0,7
2	Рудоносные мелкозернистые порфиroidные граниты с пегматоидными шлирами, дополнительная фаза	58,2	0,5
Массив танталоносных гранитов			
1	Безрудные двуслюдяные порфиroidные крупно-среднезернистые граниты I фазы	27,0	0,8
8	Рудоносные апогранитовые метасоматиты (по гранитам III фазы)	73,9	0,6

прослеживается по всему генетическому ряду бериллиевых месторождений. Содержание примеси Mn^{2+} во флюорите из месторождений, глубина локализации которых на основании геологических данных оценивается в 3–5 км, составляет 40–80 усл. ед. Флюорит наименее глубинных месторождений фенакит-бертрандитовой и бертрандитовой формаций, глубина локализации которых оценивается в 1–2 км [10], не содержит примеси Mn^{2+} в своем составе. Нарушения этой закономерности наблюдаются в локальных геологических условиях, связанных с повышенной замкнутостью системы (экранирование, пологое залегание), а также с ростом удаленности месторождений от магматического источника.

Распределение примеси Mn^{2+} во флюорите конкретных месторождений характеризуется преимущественным накоплением в ранних генерациях кислотной стадии.

В грейзеновых и кварцево-жильных месторождениях надынтризивной зоны гранитных массивов почти всегда удается наблюдать вертикальную

Таблица 4

Изменение содержания Mn^{2+} в акцессорном флюорите из гранитов различных фаз рудоносного массива в зависимости от глубины эрозионного среза

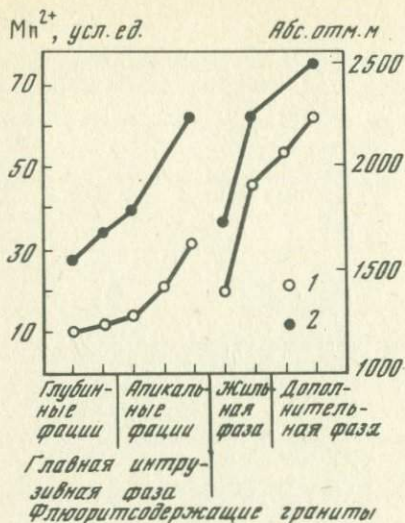
Интрузивная фаза	Фация	Абс. отм., м (по данным Л.И. Симоновой)	Mn^{2+} , усл. ед., ЭПР
Главная	Основная	1500–1600	10,2
	Эндоконтактовая	1650	12,0
	Апикальная	1800	14,4
		2225	31,0
Жильная		1750	20,0
		2225	45,6
Дополнительная		2500	62,0

"флюоритовую" зональность. Она может быть "обратной", если флюорит, обогащенный Mn^{2+} , локализуется в верхних частях жил и месторождений, и "прямой", обычно слабее проявленной, если флюорит с повышенным содержанием Mn^{2+} устанавливается в нижних горизонтах жил и месторождений.

Тот или иной тип зональности определяется условиями открытости–замкнутости системы. Обратная зональность характерна для месторождений, локализующихся в условиях относительно замкнутых систем, прямая зональность — для месторождений, локализующихся в условиях открытых систем. Согласно [8, 9, 15], обратная зональность в условиях закрытых систем связана с понижением температуры кислого гидротермального раствора, обусловившим накопление летучих минерализаторов и продуктов их гидролиза в верхних частях жил и месторождений.

Примером "обратной" флюоритовой зональности является топаз-флюорит-хризоберилловое месторождение. Верхняя часть рудных тел сложена топаз-флюоритовыми грейзенами, содержащими до 75–77 усл. ед. примеси Mn^{2+} во флюорите. Нижние горизонты рудных тел сложены преимущественно мусковит-флюоритовыми грейзенами, содержащими во флюорите всего 25–19 усл. ед. Mn^{2+} .

Отложение бериллиевой минерализации в составе мусковит-флюоритовых грейзенов обусловлено понижением кислотности раствора при удалении кислотных продуктов гидролиза в верхние части месторождения. "Прямая" флюоритовая зональность связана с возрастанием щелочности раствора, обусловленным падением давления [15] в условиях открытых систем. Накопление бериллиевой минерализации приурочено к верхним или более удаленным от рудоносного источника частям месторождения. На примере генетического ряда бериллиевых месторождений установлено, что обратная флюоритовая зональность проявляется на небольших месторождениях, характеризующихся иногда высокими содержаниями



Фиг. 1. Накопление Mn²⁺ в аксессуарном флюорите апикальных частей бериллиносного массива

1 — изменения содержания Mn²⁺ во флюорите; 2 — изменение абсолютных отметок точек отбоя

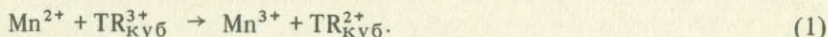
металла. Прямая, слабо проявленная зональность характерна для крупных в промышленном отношении месторождений.

Изменение условий "замкнутости" системы в зависимости от характера рудовмещающих трещин и зон со всей очевидностью проявлено на месторождении флогопит-маргарит-бериллового типа, явля-

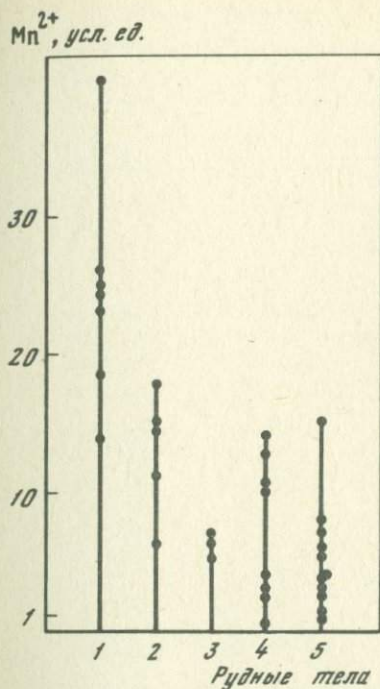
ющимся одним из наиболее глубинных. Содержание Mn²⁺ во флюорите из мощных пологих жил этого месторождения достигает 40 усл. ед., что позволяет считать, что условия кристаллизации в этих жилах отличались большей степенью замкнутости по сравнению с условиями кристаллизации крутопадающих мощных жил и зон, в которых содержание Mn²⁺ во флюорите составляет не более 14—18 усл. ед. (фиг. 2).

Содержания Mn²⁺ во флюорите наиболее ранних генераций из рудных тел грейзеновых месторождений, а также камерных пегматитов близки к содержанию этого иона в аксессуарных флюоритах из рудоносных фаз гранитов, с которыми связаны эти месторождения, что позволяет рассматривать флюорит как дополнительный критерий связи оруденения с конкретными магматическими источниками (фиг. 3).

О значении примеси Mn³⁺ во флюорите. Предположение о возможности участия Mn³⁺ в сложном процессе термолюминесценции флюорита отмечается в работе [3]. Примесь Mn³⁺ в природном флюорите устанавливалась нами косвенно, по возрастанию содержания Mn²⁺ после облучения флюорита рентгеновскими или γ -лучами Co⁶⁰. Содержание Mn²⁺ увеличивается от нескольких процентов (по отношению к исходному, принятому за 100%) до 1200%, т.е. более чем в 12 раз. При детальном исследовании зависимости содержания примеси Mn²⁺ от дозы облучения γ -лучами Co⁶⁰ был выявлен сложный характер этой зависимости. Облучение флюорита дозой 10⁴—10⁵ р приводило к понижению содержания примеси Mn²⁺ и восстановлению TR³⁺ до TR²⁺. Это взаимодействие можно выразить схематической реакцией:



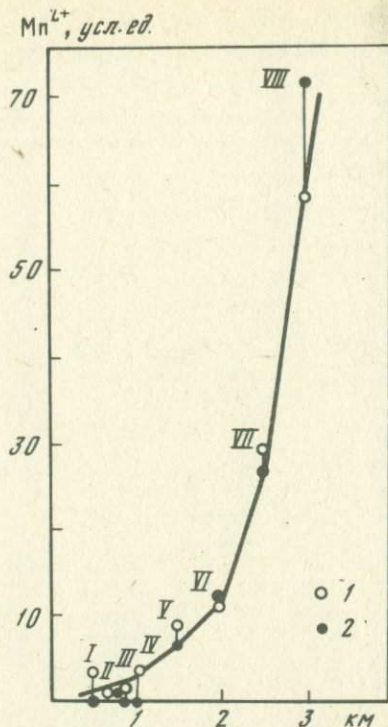
При больших дозах облучения происходит процесс радиационного восстановления Mn³⁺



Фиг. 2. Изменение содержания Mn^{2+} во флюорите в зависимости от морфологии рудных тел

1 – пологие жилы; 2 – крутые жилы; 3 – мелкие прожилки; 4 – богатые бериллием слюдитовые зоны; 5 – бедные слюдитовые зоны

Фиг. 3. Зависимость содержания Mn^{2+} в акцессорном флюорите из гранитов рудоносных фаз массивов (1) и во флюорите из рудных тел связанных с ними месторождений (2) от глубины формирования I, III – Sn; II, IV, VIII – Be; V, VII – Ta; VI – хрусталеносные пегматиты

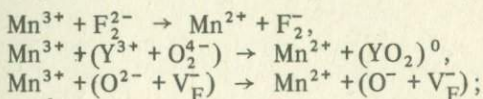


Можно отметить следующие типы реакций, приводящих к восстановлению Mn^{3+} :

1) реакции, связанные с окислением Ce^{3+} или Tb^{3+} :



2) реакции, связанные с образованием различных дырочных центров:



3) за счет радиационного окисления тех ионов, с которыми шла реакция (1).

Восстановление Mn^{3+} установлено и при термической обработке флюорита при $t \approx 400-800^\circ C$.

Исследование кривых термовысвечивания (КТВ) и спектров фотолю-

Таблица 5

Изменение содержания примеси Mn^{2+} во флюорите из различных типов грейзенов

Флюорит-полевошпат-биотитовые					Кварц-	
количество проб	массив, месторождение	Mn^{2+} , усл. ед.	$\frac{F^0}{O^- - TR^{2+}}$	глубина, км	количество проб	массив, месторождение
5	Бериллиеносные граниты	72	0,47	4-4,5 [10]	1	Кара-Оба
12	Флогопит-маргарит-берилловое (расстояние от интрузива 1,5 км)	24	1,3	4-5 [10]	8	Танталосные гранитоиды
16	Шумиловское	19	0,98		5	Шумиловское
6	Биотит-флюорит-берилловое	4,2		2-3 [10]	13	Топаз-флюорит-хризоберилловое То же
					5	Акчатау
					4	Приморье

минесценции TR^{2+} дает основание считать, что при γ -облучении преобладающую роль в реакции восстановления Mn^{3+} играют примеси Ce^{3+} и Tb^{3+} , а в случае высокотемпературного отжига — O^{2-} .

Исследование гидротермально синтезированных образцов флюорита показало, что увеличение содержания Mn^{2+} при облучении свойственно только флюориту, выращенному в щелочных средах. Систематические исследования выявили отчетливо локальный характер распространения повышенных содержаний Mn^{3+} в природном флюорите. Это преимущественно поздние генерации флюорита из месторождений грейзеновой формации, локализующиеся в нижних горизонтах рудных тел или маломощных подрудных зонах, формировавшихся в условиях замкнутых систем.

Содержание примеси Mn^{3+} в них тем выше, чем более интенсивным был процесс ранней грейзенизации. Подобный характер распределения Mn^{3+} во флюорите отражает различия кислотно-щелочных свойств растворов в нижних и верхних частях жил, обусловленные накоплением легколетучих кислотных продуктов гидролиза в верхних частях жил, подобно тому, как это рассмотрено И.Г. Ганевым для кварцево-вольфрамитовых и молибденитовых грейзеновых месторождений [8, 9].

Появление Mn^{3+} в составе флюоритов — свидетельство небольшого вертикального размаха оруденения и глубокого эрозионного среза.

топазовые			Флюорит-мусковитые				
Mn^{2+} , усл. ед.	$\frac{F^0}{O^- - TR^{2+}}$	глубина, км	количество проб	массив, месторождение	Mn^{2+} , усл. ед.	$\frac{F^0}{O^- - TR^{2+}}$	глубина, км
80	0;1	3-4 [10]	6	Мусковит-флюорит-берилловое	18	1,3	2-3 [10]
74	0,6	1,5-2 (по А.М. Гребенникову)	8	Студенческое	12,4	0,85	
		Не опр.	6	Спокойнинское	5	1,47	1-1,5 [12]
59	0,4		7	Флюорит-мусковит-берилловое	4,3	1,5	
49	1,1	1,5-2 [10]					
32	1,2	1-2 [10]	5	Топаз-флюорит-хризоберилловое	Нет-0,1	2,2	1-2 [10]
10	1,4	3-4 [10]	5	Флюорит-фенакитовое	Нет	3,4	1-1,5 [10]
Нет	1,0	1-1,5 [2]					

О геохимическом значении примесей РЗЭ во флюорите. Роли редких земель в типоморфизме флюорита посвящено значительное количество работ [5, 13, 14, 16, 19]. Тем не менее возможности этих элементов как геохимических индикаторов далеко не полностью использованы. Это связано со сложностью количественного определения по сути дела кларковых и нижекларковых количеств РЗЭ и разнообразием оптических спектров этих элементов во флюорите. До сих пор не извлечена вся заложенная в спектрах информация, вскрывающая общие закономерности изменения физических свойств в зависимости от структуры локальных центров и связи их с условиями образования флюорита.

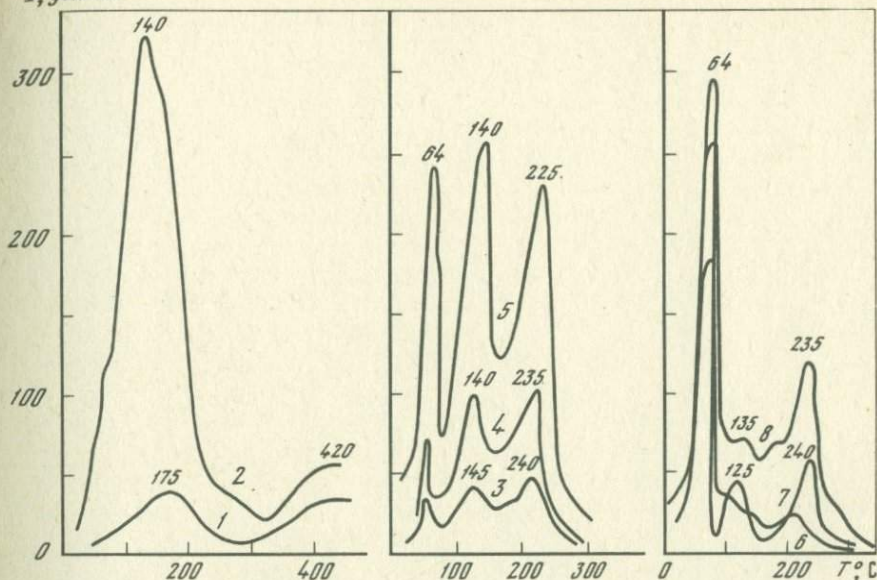
По-видимому, поэтому в настоящее время используются закономерности, связанные: 1) с изменением валового содержания редких земель и Y , которое уменьшается при снижении температуры кристаллизации и при нарастании щелочности раствора; 2) с изменением индивидуального состава TR ; $\Sigma TR_Y / \Sigma TR_{Ce}$ отношение является индикатором относительного изменения кислотности-щелочности раствора; понижение кислотности фиксируется уменьшением $\Sigma TR_Y / \Sigma TR_{Ce}$ отношения; 3) с изменением соотношения двухвалентных редких земель Yb^{2+}/Eu^{2+} ; накопление Eu^{2+} в поздних генерациях флюорита, Yb^{2+} в ранних связано с различной подвижностью этих элементов; 4) с изменением состава центров свече-

ния: свечение Mn^{2+} характерно для ранних генераций флюоритов, кристаллизовавшихся в кислых средах; Ce^{3+} — в более щелочных. Для поздних генераций флюорита характерно свечение Tb^{3+} .

Относительная концентрация дырочных F^0 -центров в структуре флюорита — новый критерий условий его образования. При исследовании флюоритов с низким содержанием примесей редких земель (суммарное содержание 10^{-3} – $10^{-5}\%$ и ниже), составляющих основную массу флюоритов эпитеpmальных жил, разнообразных метасоматитов, а также поздних генераций флюоритов в любых генетических типах месторождений, особое значение приобретает изучение локальных оптических центров, представляющих точечные дефекты структуры, собственные или примесные. Одним из наиболее чувствительных методов их исследования является метод термолюминесценции, включающий получение кривых термовысвечивания (КТВ) и спектров термолюминесценции (СТЛ). Однако сами по себе ни КТВ, ни СТЛ не дают информацию о составе центров захвата, ответственных за те или иные пики. В силу этого большой фактической материал, накопленный за годы исследований термовысвечивания природного флюорита, практически не использовался для целей типоморфизма. Для понимания КТВ природного флюорита большое значение имели исследования синтетического флюорита с добавками РЗЭ, проводившиеся с использованием анализа КТВ [1–4, 20, 22]. В работах [16, 17] делается попытка систематизировать центры захвата и центры свечения в природном флюорите.

КТВ природного флюорита имеют множество пиков, которые лежат в интервале 120 – $430^\circ C$. Большая часть этих пиков связана с центрами, образующимися при участии TR и Mn^{2+} . Интенсивность пиков находится в прямой зависимости от валового содержания Mn^{2+} и РЗЭ и от способности последних переходить под действием ионизирующего излучения в двух- [18] или четырехвалентное [7] состояние. Как показано в работе [21], это свойство имеют преимущественно $TR_{куб}^{3+}$, имеющие эффективный положительный заряд по той причине, что локальная компенсация избыточной валентности отсутствует. Концентрация одиночных изолированных примесных ионов $TR_{куб}^{3+}$ тем больше, чем меньше их относительная концентрация в кристалле [7]. Соответственно в природном флюорите с низким содержанием примесей РЗЭ следует ожидать большую относительную концентрацию TR^{2+} , о чем можно судить по интенсивности свечения TR^{2+} при фотолюминесценции, а также по величине пиков термовысвечивания. Увеличение числа $TR_{куб}^{3+}$ неизменно влечет и увеличение количества локально не связанных с TR^{3+} междузельных ионов F^- , обеспечивающих электронейтральность кристалла флюорита. Как показано Ш.А. Вахидовым и др. [6], при ионизации F^- образуется дырочный центр F^0 ($F^- - e^- \rightarrow F^0$), которому на КТВ соответствует пик $64^\circ C$. Так как центры, дающие низкотемпературные пики на КТВ (до $120^\circ C$), в природных образцах не сохраняются, образцы флюорита после термовысвечивания природной светосуммы облучались мягкими рентгеновскими лучами в течение 10 мин при комнатной температуре. При этом было установлено, что относительная интенсивность пика $64^\circ C$ сильно меняется в зависимости от содержания примесей РЗЭ и принад-

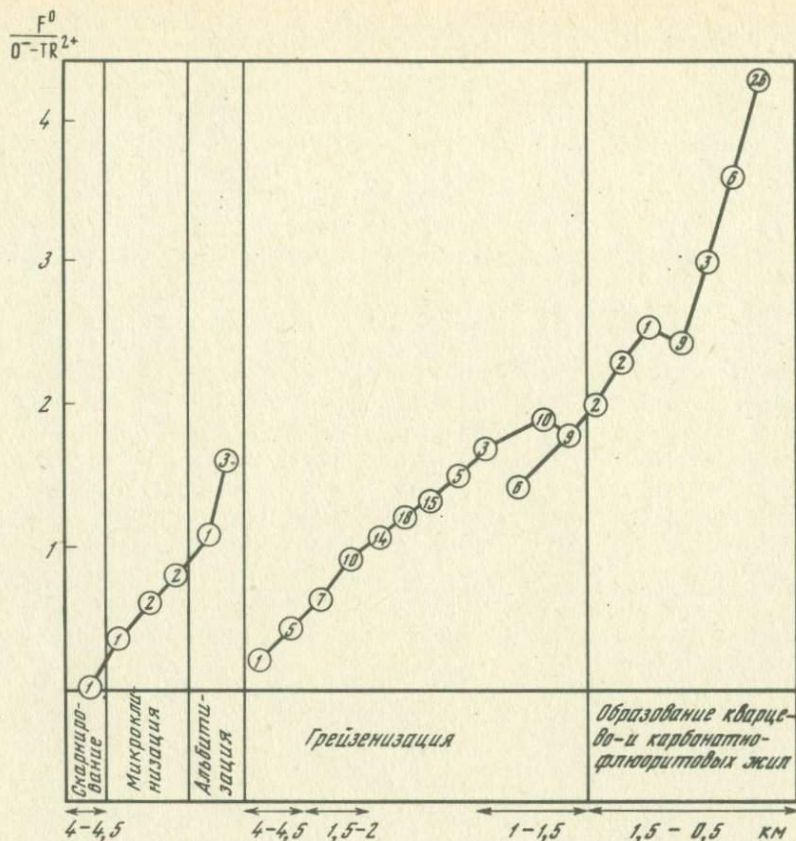
I, усл. ед.



Фиг. 4. Изменение вида КТВ флюорита, облученного рентгеновскими лучами, в зависимости от его генезиса

1 — из кварцево-топазовых грейзенов (флюорит предшествует топазу); 2 — из хрусталеносных пегматитов (флюорит, нарастающий на дымчатый кварц); 3–5 — из слюдисто-кварцевых грейзенов с вольфрамитом; 6–8 — из кварцево-флюоритовых жил

лежности флюорита к различным генетическим типам месторождений (фиг. 4). Для расчета относительной интенсивности пика 64°C было использовано отношение интенсивностей пиков с $T_{\text{max}} \approx 64^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{max}} \approx 130\text{--}140^{\circ}\text{C}$. Пик при $130\text{--}140^{\circ}\text{C}$ на КТВ соответствует донорно-акцепторному центру: $\text{O}^{-}\text{-TR}^{2+}$ [17], относительная концентрация этого центра изменяется незначительно. Из фиг. 5 видно, что $\text{F}^0/\text{O}^{-}\text{-TR}^{2+}$ отношение центров захвата закономерно увеличивается от ранних ассоциаций флюорита к более поздним. Величина этого отношения колеблется от 0,1–0,2 во флюорите ранней генерации из вольфрамоносных кварцево-топазовых грейзенов до 8–12 во флюоритах редкометалльно-флюоритового месторождения среди осадочно-вулканогенных формаций. Выявленная закономерность выдерживается как при разделении флюорита любых конкретных месторождений, так и при сопоставлении флюорита из месторождений различных генетических групп. На фиг. 6 наряду с $\text{F}^0/\text{O}^{-}\text{-TR}^{2+}$ отношением приведены также средние содержания примеси Mn^{2+} во флюорите. Обращает внимание корреляционная зависимость между ними, обусловленная близостью геохимии РЗЭ и Mn^{2+} , особенно на ранних этапах кристаллизации. Поскольку увеличение $\text{F}^0/\text{O}^{-}\text{-TR}^{2+}$ отношения происходит на фоне общего понижения содержания РЗЭ, эта закономерность сохраняется и для Mn^{2+}



Фиг. 5. Изменение $\frac{F^0}{O^- - TR^{2+}}$ отношения во флюоритах из месторождений различных генетических типов.

Цифры в кружках — количество проб флюорита.

Проведенные исследования показали, что закономерности изменения $F^0/O^- - TR^{2+}$ отношения во флюорите носят не случайный характер, а отражают общие тенденции проявления типоморфизма этого минерала.

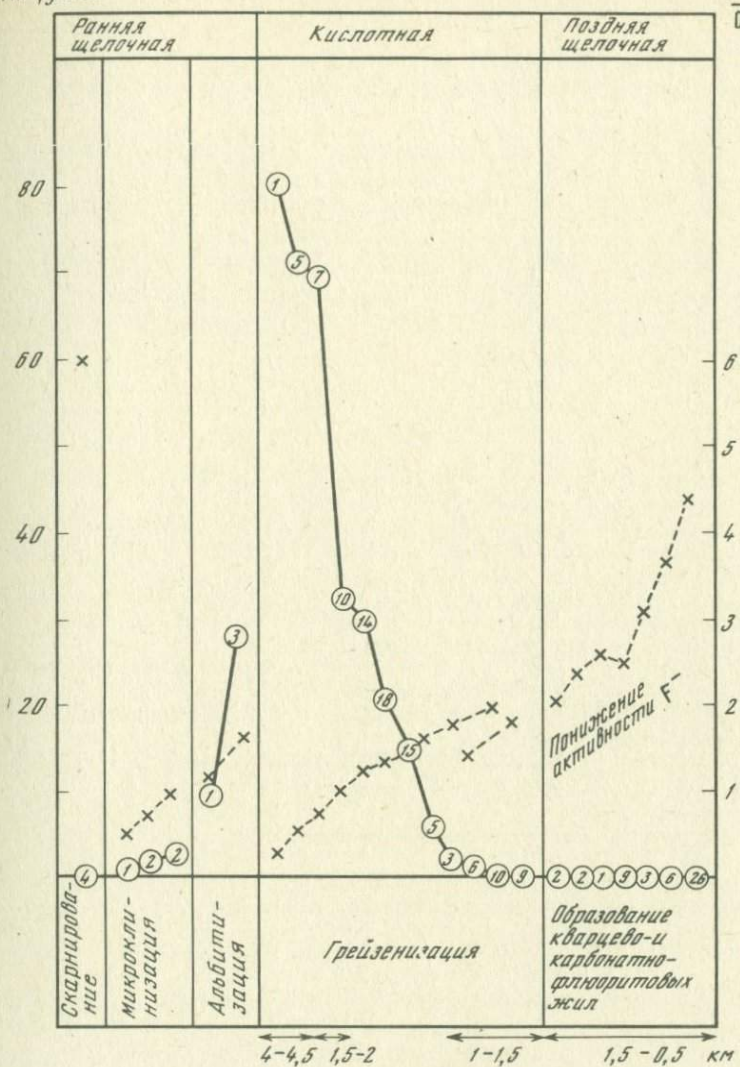
Главные типоморфные критерии флюорита — Mn^{2+} , Mn^{3+} , $F^0/O^- - TR^{2+}$, Yb/Eu , Yb^{2+}/Eu^{2+} — отражают общие закономерности развития постмагматического флюоритообразования от более глубинных условий к менее глубинным условиям локализации: возрастание степени открытости рудоподводящих и рудоконтролирующих структур при возрастании роли и значения локального экранирования; понижение активности F^- ; общий рост окислительного потенциала среды кристаллизации и значений pH гидротермальных растворов.

Mn²⁺, усл. ед.

Ta, W, Ve

CaF₂

$\frac{F^0}{O^- - TR^{2+}}$



Фиг. 6. Корреляционные соотношения между содержанием Mn²⁺ и $\frac{F^0}{O^- - TR^{2+}}$ во флюорите месторождений различных генетических типов

Сплошная линия — изменение содержания Mn²⁺ во флюорите (в усл. ед.), пунктирная — изменение величины $\frac{F^0}{O^- - TR^{2+}}$; цифра в кружке — количество проб.

Перечисленные критерии определяют глубинность месторождений и два основных типа вертикальной "флюоритовой" зональности — обратной и прямой.

Относительная глубинность месторождений определяется по возрастанию содержаний Mn^{2+} во флюорите с глубиной, с учетом условий открытости—замкнутости.

Обратная вертикальная зональность характеризуется накоплением во флюорите верхних частей месторождений примесей Mn^{2+} , TR^{3+} , низкой концентрацией неравновесных одиночных F^0 -центров в локальной структуре флюорита, высокими Yb/Eu и Yb^{2+}/Eu^{2+} отношениями.

Прямая флюоритовая зональность фиксируется, наоборот, понижением содержания примесей Mn^{2+} , TR^{3+} во флюорите, увеличением $F^0/O^- - TR^{2+}$ и уменьшением Yb/Eu и Yb^{2+}/Eu^{2+} отношений в направлении от нижних частей месторождений к верхним.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Архангельская. Термолюминесценция активированных монокристаллов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 . — Оптика и спектроскопия, 1964, т. 14, вып. 4.
2. В.А. Архангельская. Центры захвата в монокристаллах фторидов Ca, Sr и Ba, активированных редкоземельными элементами. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1965, № 29.
3. С.Х. Батыгов. Электронно-дырочные процессы в кристаллах CaF_2 , активированных редкоземельными ионами: Спектроскопия лазерных кристаллов с ионной структурой. — Труды ФИАН. М.: Наука, 1972, т. 60.
4. С.Х. Батыгов, В.В. Осико. Термовысвечивание γ -облученных кристаллов $CaF_2 - Du$ и $CaF_2 - Dy$, Се. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1968, № 32.
5. Н.Н. Василькова, С.Г. Соломкина. Типоморфные особенности флюорита и кварца. М.: Недра, 1965.
6. Ш.А. Вахидов, Б. Каипов, Г.А. Тавшунский. Свечение кристаллов $CaF_2 - TR F_3$ в поле γ -лучей Co^{60} . — Оптика и спектроскопия, 1970, т. 28, вып. 5.
7. Ю.К. Воронько, В.В. Осико, А.М. Прохоров, И.А. Шербаков. Некоторые вопросы спектроскопии лазерных кристаллов с ионной структурой. — Труды ФИАН, 1972, т. 60.
8. И.Г. Ганеев. Строение и свойства гидротермальных растворов: Форма миграции минерального вещества. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 3.
9. И.Г. Ганеев, В.Т. Покалов. Высокотемпературные вольфрамит-молибденит-кварцевые жилы и некоторые свойства гидротермальных растворов. — Сов. геол., 1975, № 5.
10. Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1975.
11. Г.Г. Грушкин. Состав газово-жидких включений во флюоритах оловорудного месторождения Хинган. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1969, ч. 98, вып. 2.
12. А.В. Дружинин. Структурно-геологические позиции рудных полей и месторождений вольфрама, олова и молибдена Восточного Забайкалья. — Труды УДН им. Патриса Лумумбы, 1968, т. 39, вып. 2.
13. О.А. Красильщикова. Связь люминесцентных свойств флюорита с его минералогическими особенностями: В Совете Ин-та геохимии и физики минералов АН УССР, 1961, 15, 6.
14. О.А. Кукушкина, М.А. Плескова, Л.И. Симонова. Типоморфизм акцессорного флюорита некоторых гранитных массивов. — В кн.: Очерки по генетической минералогии. М.: Наука, 1976.
15. Г.Б. Наумов. Кислотность постмагматических растворов и причины ее эволюции. — В кн.: Геохимия, минералогия и петрология. София, 1976, кн. 5.

16. А.Н. Таращан. Люминесценция минералов. Киев: Наукова думка, 1978.
17. А.Н. Таращан, О.А. Красильщикова, А.Н. Платонов, А.С. Поваренных. О центрах термолюминесценции в кристаллах природного CaF_2 . — Минерал. сб. Львов. ун-та, 1974, № 28, вып. 1.
18. П.П. Феофилов. Поглощение и люминесценция двухвалентных ионов редких земель в кристаллах искусственного и природного флюорита. — Оптика и спектроскопия, 1956, т. 1, вып. 8.
19. Ю.Ю. Юрк, Е.П. Гуров, Е.П. Гурова. Особенности минералогии фтора Украинского кристаллического щита. Киев: Наукова думка, 1973.
20. F.K. Fong. Color centers and thermally activated charge transfer in $\text{CaF}_2 : \text{Dy}$ (II + III) and $\text{CaF}_2 : \text{Tm}$ (II + III) systems. — Bull. Amer. Phys. Soc. Ser. 2, 1965, vol. 10, N 3/4.
21. W.H. Hayes, J.W. Twidell. Paramagnetic resonance of X-irradiated $\text{CaF}_2 : \text{Yb}$. — J. Chem. Phys., 1961, vol. 35, N 4.
22. J.L. Merz, P.S. Pershan. Charge conversion of irradiated rare-earth ions in CaF_2 . — Phys. Rev., 1967, vol. 162.

УДК 549.454.2:543

А.В. Коллус, В.В. Коротаяев

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ФЛЮОРИТЕ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕГО ГЕНЕЗИСА**

Флюорит присутствует в самых разнообразных по происхождению и составу эндогенных месторождениях, начиная от магматических и кончая низкотемпературными гидротермальными. Большой диапазон изменения физико-химических условий флюоритообразования накладывает заметный отпечаток на качественный набор и количественные соотношения входящих в плавиковый шпат примесных элементов. Их изучение весьма существенно для выяснения особенностей типоморфизма флюорита, выявления геохимических индикаторов и некоторых критериев происхождения плавиковошпатового оруденения. Особо информативными являются элементы, находящиеся во флюорите в микроколичествах, надежные оценки содержания которых могут быть получены только с помощью высокочувствительных методов анализа.

Ранее убедительно было показано важное типоморфное значение редких земель [1, 2, 4], калия, натрия, стронция, бария [5, 7, 9], ртути [3], бериллия [8]. Полученные нами данные свидетельствуют, что к числу примесей, содержание которых меняется во флюорите из месторождений различного генезиса, должны быть отнесены также галлий, германий, уран, иттрий и иттербий.

Известно, что наиболее интенсивное флюоритообразование идет в условиях средне-низкотемпературной гидротермальной деятельности, в ходе которой формируются крупные скопления плавикового шпата, относимые обычно к эпitherмальной формации. Подобное оруденение, известное в Казахстане, Узбекистане, Таджикистане, на Горном Алтае, в Забайкалье и в других горно-складчатых металлогенических районах

СССР, послужило основным объектом выполненного исследования. Месторождения флюорита этих районов сформировались в связи с тектоно-магматической активизацией консолидированных структур земной коры в позднегерцинское и более молодое время и, несмотря на разновозрастность, сходны по морфологии, составу (кварц-флюоритовый, карбонатно-флюоритовый, барит-флюоритовый, полиметаллически-флюоритовый и переходные между ними типы), литологическим и структурным условиям залегания. Месторождения не проявляют каких-либо отчетливо устанавливаемых признаков единства происхождения с определенными магматическими образованиями, что обусловило, в частности, возникновение представления о мантийном источнике фтороносных растворов. Последнее хорошо согласуется с приуроченностью флюоритового оруденения к зонам глубинных разломов и близостью его во времени с продуктами экструзивно-эффузивных фаций основного, щелочно-основного и ультраосновного-щелочного магматизма (Забайкалье, Горный Алтай и др.). Вместе с тем имеются основания рассматривать флюоритовое оруденение ряда районов (Казахстан, Средняя Азия и др.) в парагенетической связи с кислым магматизмом.

Помимо отмеченных объектов, в небольшом количестве исследовался также флюорит, по условиям образования близкий к эпитермальной формации рудопроявлений фенакит-бертраундит-флюоритового и настуран-молибденит-флюоритового состава. Первая из этих минерализаций ассоциирует с граносиенитами, кварцевыми сиенитами и образует тела замещения в карбонатно-сланцевой среде, а вторая залегает среди эффузивов среднего-кислого состава.

Кроме того, изучался флюорит из более высокотемпературных образований — пегматитовых и грейзеновых, развитых в тех же районах, где располагаются плавиково-шпатовые месторождения (Казахстан, Забайкалье, Приморье). Пегматитовые месторождения (редкоземельно-хрусталеносно-флюоритоносные) и грейзены, наложенные на граниты (редкометалльно-флюоритоносные) и карбонатные породы (слюдисто-топаз-флюоритовые), обнаруживают прямую генетическую и пространственную связь с пермо-триасовыми (Казахстан), верхнеюрскими (Забайкалье) и каледонскими (Приморье) аляскитовыми и лейкократовыми гранитами корового происхождения.

Всего проанализировано несколько сотен тщательно отобранных под биноклем монофракций флюорита. Определение содержаний урана в них производилось люминесцентным методом с чувствительностью $1 \cdot 10^{-6}\%$, после сорбции элемента на силикогеле, определение иттрия и иттербия — количественным спектральным методом из предварительно обогащенных проб с чувствительностью $Y_2O_3 - n \cdot 10^{-4}$ и $Yb_2O_3 - n \cdot 10^{-5}\%$. Данные по германию и галлию, ранее рассмотренные в ином аспекте, были заимствованы из работы [6] и заново систематизированы с учетом задач настоящего исследования.

Для наиболее изученных собственно флюоритовых месторождений произведено сопоставление содержаний примесных элементов по минеральным типам, все другие флюоритсодержащие рудные формации объединялись на основе генетической принадлежности, причем среди грейзе-

новых раздельно охарактеризованы апокарбонатные и апогранитные образования.

Приступая к рассмотрению полученных данных, напомним, что, согласно А.П. Виноградову, кларки урана, иттрия, иттербия, галлия и германия соответственно оцениваются в $2,5 \cdot 10^{-4}$, $4,0 \cdot 10^{-5}$, $3,3 \cdot 10^{-5}$, $1,9 \cdot 10^{-4}$ и $1,4 \cdot 10^{-4}\%$ (вес.).

Основные результаты исследований сводятся к следующему.

Пегматиты. Для флюорита из камерных гранитных пегматитов редкоземельно-хрусталеносно-флюоритоносной формации характерно (по данным 12 проб) низкое содержание германия (среднее 1,4 г/т) и несколько большее — галлия (3,1 г/т). Сумма этих элементов составляет 4,5 г/т, а отношение германия к галлию (0,45) существенно меньше единицы, что не установлено ни в одном другом из проанализированных типов флюоритоносных месторождений, связанных с кислыми магмами. По сравнению с флюоритом грейзеновых и гидротермальных образований рассматриваемые выделения флюорита беднее ураном (0,329 г/т — по 36 пробам) и резко обогащены иттербием ($113,5 \cdot 10^{-4}\%$ Yb_2O_3) и особенно иттрием ($3,12 \cdot 10^{-1}\%$ Y_2O_3 — каждый по 23 пробам); роль этих примесей уменьшается от ранних генераций флюорита к поздним.

Грейзены содержат флюорит, существенно обогащенный германием (7,0 г/т — по 10 пробам) и умеренно — галлием (4,1 г/т — по 10 пробам). Типично высокое суммарное содержание этих элементов (11,1 г/т) и отношение $Ge : Ga = 1,72$. Во флюорите из редкометалльно-флюоритоносных апогранитных грейзенов по сравнению с апокарбонатными слюдисто-топаз-флюоритовыми содержания упомянутых примесей и их отношения имеют большие величины. То же самое касается урана. Среднее содержание его во флюорите из апогранитных грейзенов (19 проб) составляет 1,11 г/т, из апокарбонатных (10 проб) — 0,036 г/т. Отмечается заметное снижение концентрации иттрия и иттербия по сравнению с концентрацией этих элементов во флюорите из пегматитов, причем минимальна она во флюорите апокарбонатных грейзенов ($13,5 \cdot 10^{-3}\%$ Y_2O_3 и $3,5 \cdot 10^{-4}\%$ Yb_2O_3 — среднее из 7 анализов).

Гидротермальные образования. Флюорит эпитермальных плавиково-шпатовых месторождений отличается сравнительно высокими (46 определений) средними содержаниями германия (6,7 г/т) и галлия (5,1 г/т) при их отношении, равном 1,31. По суммарному значению этих элементов (11,8 г/т) этот флюорит почти аналогичен флюориту из грейзенов и отличается только несколько большей ролью германия и меньшей — галлия. Особенно обогащен примесями германия и галлия флюорит из сульфидсодержащих кварц-флюоритовых и барит-кварц-флюоритовых ассоциаций, а также из месторождений, связанных с экструзивно-эффузивными фациями кислых вулканитов.

Максимальные значения урана зафиксированы во флюорите из настуран-молибденит-флюоритовой минерализации. В том же минерале (6 определений) из фенакит-бертрандит-флюоритовых метасоматитов среднее количество урана составляет 0,945 г/т. Значительно ниже оно (по 150 пробам 0,277 г/т) во флюорите из эпитермальных плавиковошпатовых месторож-

дений, но в отдельных типах руд (кварц-флюоритовой и кварц-флюоритовой с сульфидами) возрастает до 0,287 г/т (46 определений) — 0,346 г/т (33 определения). Минимальную ураноносность имеют флюориты из месторождений, ассоциирующих с щелочно-базальтоидными породами (0,04 г/т, по 27 анализам), умеренную ураноносность (0,17—0,20 г/т, из 32 определений) имеют флюориты из оруденения, родственного с магмами, претерпевшими изменение от основных до кислых, и максимальную (0,27—0,33 г/т, 74 определения) — из рудных ассоциаций, связанных с вулканогенными кислыми и субщелочными формациями.

Среднее содержание иттрия и иттербия во флюорите эпитермальных месторождений плавикового шпата (по данным 71 пробы) невелико ($36,9 \cdot 10^{-3}\%$ Y_2O_3 и $37 \cdot 10^{-5}\%$ Yb_2O_3). Несколько большую концентрацию этих элементов имеет флюорит из руд кварц-флюоритовых и кварц-флюоритовых с сульфидами, а минимальную — флюорит из метасоматических кальцит-флюоритовых руд, а также из типов оруденения, относящихся к единому генетическому ряду с производными щелочно-ультраосновной и щелочно-базальтоидной магм.

В заключение отметим, что полученные сведения позволяют более полно выяснить типоморфные свойства флюорита; они могут быть использованы и для повышения надежности установления минеральных кларков урана, иттрия, иттербия, германия и галлия в плавиковом шпате. Эти данные важно учитывать также в практике поисково-оценочных работ с целью выяснения генетического типа коренного источника обломков флюорита, встречаемых при описковании перспективных на плавиковый шпат территорий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Н. Василькова, С.Г. Соломкина. Типоморфные особенности флюорита и кварца. М.: Недра, 1965.
2. Н.Н. Василькова, Н.Ф. Картенко, О.А. Кукушкина. Связь свойств флюорита с его составом и условиями образования. М.: Недра, 1972.
3. А.В. Коплус, Н.А. Озерова, А.В. Волкова. Ртуть во флюоритовых месторождениях. — В кн.: Флюорит. М.: Наука, 1976.
4. М.А. Плескова, В.С. Балицкий. Типоморфные особенности и условия образования флюорита Центрального Казахстана. — Минерал. сб. Львов. ун-та, 1966, № 20, вып. 4.
5. Л.С. Пузанов, А.В. Коплус. О генетическом значении распределений содержаний калия, натрия, бария и стронция во флюоритах месторождений плавикового шпата СССР. — Геохимия, 1973, № 4.
6. Л.С. Пузанов, А.В. Коплус, И.В. Шманенков и др. О содержании германия и галлия во флюорите. — Геохимия, 1973, № 7.
7. А.Р. Файзиев, Г.А. Юргенсон. Стронций и барий во флюоритах некоторых месторождений и рудопроявлений Центрального Таджикистана. — Геохимия, 1975, № 2.
8. А.Р. Файзиев, Г.А. Юргенсон. Бериллий во флюоритах из некоторых месторождений и рудопроявлений Центрального Таджикистана. — Труды АН ТаджССР. Отд-ние физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1977, т. 20, № 2.
9. К.И. Якубович, А.М. Портнов. Стронций как геохимический индикатор связи минерализации со щелочными породами. — Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 1.

*Ф.Р. Апельцин, Т.И. Гетманская, М.А. Кудрина,
С.Б. Мозилевкин, Н.В. Скоробогатова*

ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ ВОЛЬФРАМОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Переменные свойства минералов вольфрама и некоторых их спутников в рудах вольфрамовых месторождений разных формационных типов следует рассматривать в качестве типоморфных, постоянно присущих этим минералам и зависящих от определенного сочетания физико-химических параметров и геологических условий образования руд. Различия минералов-индикаторов целесообразно сравнить для руд вольфрамовых месторождений различных типов. Ниже рассматриваются минералы, наиболее часто встречающиеся в рудах месторождений трех формационных групп [1].

1. Олово-вольфрамовая (в структурах геоантиклинального режима развития) с многократным проявлением гранитоидов собственно плутонической фации, среди которых продуктивными на вольфрамовое оруденение являются наиболее поздние образования, возникающие в завершающую фазу формирования и период распада сводовых орогенных поднятий.

2. Молибден-вольфрамовая (характерная для линейных структур активизации, наложенных на консолидированные складчатые пояса и окраины платформ и представляющих сочетания рифтогенных впадин и поднятий мозаично-блокового строения) с широко развитыми вулканоплутоническими ассоциациями коровых гранитоидных пород; среди этих пород продуктивными на вольфрамовое оруденение выступают поздние серии кислых гранитоидов повышенной (как правило, калиевой) щелочности, формирующиеся в малоглубинных условиях и подчиненные структурам линейных и кольцевых разломов.

3. Полиметаллически-вольфрамовая, локализованная в структурах необращенных наложенных прогибов, трассируемых поясами континентальных вулканитов среднего-кислого состава и их интрузивными аналогами, ареалы которых по системам сопряженных разломов распространяются за пределы прогибов, в смежные с ними поднятия.

Среди месторождений перечисленных выше формационных групп представляют интерес прежде всего типоморфные различия продуктивных минералов вольфрамовых руд: группы вольфрамита и шеелита.

Минералы группы вольфрамита. Формационные, в меньшей мере генетические отличия месторождений проявляются в химическом составе основных компонентов вольфрамитов, в наборе элементов примесей и некоторых их физических свойств, прежде всего в морфологии кристаллов. Во всех месторождениях морфология выделений вольфрамитов усложняется по мере развития рудного процесса [13]. Так, среди грейзенов ранние выделения вольфрамита имеют таблитчатую, иногда клиновидную форму. Для поздних выделений в пустотах и полостях характерны более сложные призматические формы и частые двойники по (023) и (100), имеющие форму ласточкина хвоста. Крупные таблитчатые и

клиновидные выделения раннего вольфрамита $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$ в поздних генерациях кварцевых жил сменяются мелкими выделениями более сложных форм. В месторождениях халцедон-сурьмяно-вольфрамового типа характерны тонкопластинчатые и игловидные выделения ферберита (FeWO_4) .

В месторождениях различных формационных типов в прямой зависимости от условий — температуры, кислотности—щелочности растворов, окислительного потенциала и др. находится соотношение ферберитовой и гюбнеритовой составляющих в вольфрамитах, которое связано с переменной активностью катионов железа и марганца, режимом серы и летучих компонентов в процессе рудоотложения [5, 9, 15, 20]. Типоморфными отличиями при этом можно считать:

1. В рудах месторождений олово-вольфрамовой формации всех генетических типов преобладают промежуточные по составу (между гюбнеритом и ферберитом) вольфрамиты, отклоняющиеся к существенно гюбнеритовому или ферберитовому составу лишь в наиболее поздних генерациях. Характерны кристаллы зонального строения с резкой сменой состава и тенденцией к увеличению гюбнеритового минала во внешних зонах роста [16]. Как правило, в составе поздних генераций вольфрамитов возрастает доля гюбнеритового минала, при этом тенденция к изменению состава вольфрамитов по восстанию рудных тел отражает прямую или обратную зональность отложения разновременных минеральных ассоциаций. Промежуточные разности вольфрамита, формирующиеся при более высоких температурах, в последующем нередко испытывают преобразования: появление структур спиноидального распада твердого раствора на фазы более простого состава. Возникающая блоковая структура отражается в неоднородной микротвердости кристаллов [11, 18, 16].

2. Состав вольфрамита в месторождениях молибден-вольфрамовой формационной группы зависит от генетического типа месторождения. В рудах жильно-грейзеновых месторождений в составе вольфрамитов преобладают разновидности с примерно равным соотношением гюбнеритового и ферберитового миналов.

Для жильных и штокверковых месторождений сульфидно-сульфосольно-вольфрамового типа характерно устойчивое развитие гюбнерита с незначительными вариациями состава. Образованию марганцевых разностей вольфрамита способствует высокая активность серы в период рудоотложения, связывающая железо в составе сульфидов.

3. Все месторождения полиметаллически-вольфрамовой группы формаций, образующиеся в условиях пониженных температур, в близповерхностной обстановке отличаются составом вольфрамитов, чаще соответствующим ферберитам, в связи с ограниченной смесимостью ферберита и гюбнерита при пониженных температурах.

В связи с набором факторов, определяющих формационный тип месторождений, изменяется также и состав примесей в вольфрамитах, наиболее информативными среди которых являются тантал, ниобий и скандий, что в разных аспектах рассмотрено в работах И.И. Четырбоцкой [19], Л.Ф. Ворисенко и Н.В. Лизунова [2], Г.Ф. Ивановой и И.Е. Максимиук [5] и др. В месторождениях всех формационных типов содержание при-

месей тантала и ниобия, а также их соотношение понижаются от вольфрамитов ранних высокотемпературных к более низкотемпературным минеральным ассоциациям. Понижается также и изоморфная емкость вольфрамитов к названным элементам-примесям: например, для ниобия — 0,8% в вольфрамитах грейзеновых месторождений, до 0,26 — в вольфрамитах кварцево-жильных месторождений; при указанной предельной изоморфной емкости избыточные содержания ниобия и тантала входят в состав собственных минералов, которые образуют микро-включения в вольфрамитах. Эти минералы обычно свойственны месторождениям олово-вольфрамовой группы формаций, преимущественно грейзеновым, в меньшей мере — жильным. Содержание тантала и ниобия и их соотношение изменяются в зависимости от уровня жильных тел. Так, на примере Иультинского месторождения [10] содержание тантала в вольфрамитах от уровня эрозионного вскрытия жил к поверхности скрытого интрузивного тела в интервале 300 м возрастает в 100 раз. По восстанию жильных тел содержание тантала падает быстрее, чем содержание ниобия. Таким образом, величина $Ta:Nb$ отношения в составе вольфрамита наряду с абсолютными содержаниями может служить индикатором не только формационного типа месторождения, но и уровня эрозионного среза рудных тел или их удаления от поверхности рудогенерирующего интрузивного тела гранитов.

Для примеси скандия в вольфрамитах закономерности менее отчетливы. Накопление скандия значительно чаще отмечается в вольфрамитах месторождений молибден-вольфрамовой группы формаций. В месторождениях всех типов формаций содержание скандия в вольфрамитах падает от высокотемпературных к низкотемпературным его генерациям. Снижение температуры образования вольфрамитов во всех случаях ведет к появлению стабильных крайних членов ряда, практически свободных от любых примесей.

Приведенные сведения о типоморфных отличиях вольфрамитов из месторождений различных формационных типов согласуются с данными [6] о переменном составе газовой-жидких включений в вольфрамитах как показателей различной природы рудообразующих растворов. Так, в вольфрамитах и сосуществующих с ними кварцах месторождений Монголии, принадлежащих кварцево-жильным месторождениям олово-вольфрамовой формации, отмечаются включения высококонцентрированных натрий-фторно-хлоридных растворов (с общей минерализацией более 50%), а в тех же минеральных ассоциациях из месторождений молибден-вольфрамовой формации состав включений указывает на умеренно минерализованные (порядка 4–8%) натрий-хлоридно-карбонатные рудообразующие растворы.

Важное типоморфное значение приобретает изучение изотопного состава кислорода вольфрамитов, в большей мере варьирующего в месторождениях различных формационных групп, чем в различных генетических типах месторождений одной формации. Так, по данным исследований, выполненных совместно с Ю.А. Боршевским и С.Л. Борисовой, доля тяжелого кислорода в вольфрамитах (преимущественно месторождений Забайкалья) составляет:

1) в месторождениях олово-вольфрамовой группы формаций — $\delta O_{\text{ср.}}^{18} = +2\text{‰}$;

2) в месторождениях молибден-вольфрамовой группы формаций — $\delta O_{\text{ср.}}^{18} = 0,0\text{‰}$;

3) в месторождениях полиметаллически-вольфрамовой группы формаций — $\delta O_{\text{ср.}}^{18} = -3,8\text{‰}$.

Кривые изотопно-кислородного фракционирования в системе вольфрамит—вода [3] (с учетом средней температуры образования вольфрамита в 280°C) указывают на состав кислорода рудообразующего раствора с $\delta O^{18} = +11\text{‰}$, что на $2\text{--}3\text{‰}$ выше предельного значения δO^{18} магматических вод. Источником избыточного тяжелого кислорода в составе рудообразующего раствора могла быть углекислота. В этой связи устойчивое высокое содержание углекислоты в составе газовых и жидких включений вольфрамитов следует рассматривать в качестве благоприятного типоморфного признака условий их отложения, что должно быть наиболее отчетливо проявлено в вольфрамитах продуктивного вертикального диапазона рудоотложения.

Вместе с вольфрамитами определенную изменчивость проявляют ассоциирующие с ними слюды и сульфиды (особенно висмута) в рудосных образованиях различных формационных типов.

Слюды обычно широко распространены как в продуктивных ассоциациях с вольфрамитами, так и в сопровождающих их околорудных метасоматитах месторождений олово-вольфрамовой и молибден-вольфрамовой формационных групп; меньшим развитием они пользуются в месторождениях полиметаллически-вольфрамовой формации.

В грейзеновых и жильных месторождениях олово-вольфрамовой формации слюды относятся к промежуточным разностям изоморфных серий: сидерофилит-протолигионит-цинвальдит; протолигионит-литиевый фенгит-мусковит и биотит-мусковит. В пределах одного месторождения по мере развития рудного процесса содержание железа, лития, рубидия и фтора в слюдах постепенно снижается и в поздних минеральных ассоциациях слюды представлены маложелезистыми литийсодержащими мусковитами, близкими к теоретическому составу последнего. Изменение состава слюд во времени и пространстве согласуется с метасоматической и рудной зональностью месторождений.

В месторождениях молибден-вольфрамовой формации состав слюд более однообразен и стабилен, а изменение их состава носит дискретный характер. В кварц-полевошпат-молибденитовых прожилках ранней генерации развит биотит; в стадию отложения вольфрамитов образуются мусковиты, бедные литием, но обогащенные фтором.

В месторождениях полиметаллически-вольфрамовой формации вольфрамитам крайних членов сопутствуют серициты и гидромусковиты, характеризующиеся повышенной кремнеземистостью и отсутствием фтора и лития.

Вольфрамитам в месторождениях различных формационных типов сопутствуют минералы висмута переменного состава. Висмут в основном образует собственные минеральные формы, часто рассеянные в других, преимущественно сульфидных, минералах руд.

Признаками наличия продуктивной висмутовой минерализации в рудах вольфрамовых месторождений выступают также заметные его содержания (0,01–0,1%) в составе других минералов: вольфрамитов, касситерите, пирротине, халькопирите, иногда в шеелите [12]. Минералы висмута в рудах вольфрамовых месторождений определенным образом отличаются от близких им видов в других типах руд (золотых, молибденовых, урановых) прежде всего практическим отсутствием примесей селена и теллура, что отмечалось ранее В.В. Ивановым и др. [7].

Видовой состав минералов висмута заметно отличается в рудах вольфрамовых месторождений разных генетических и формационных типов. Так, в рудах скарно-шеелитовых месторождений Западного Узбекистана [14] наибольшим распространением пользуются сульфиды висмута (висмутин, козалит, галенобисмутит), реже он встречается здесь в самородном виде и совсем редко — в виде теллуридов (жозеита-А и хедлейта).

В рудах месторождений олово-вольфрамовой формации, особенно грейзеновых, висмут находится в виде висмутина, лиллианита, иногда козалита; теллуриды висмута встречаются редко и только среди наиболее поздних минеральных ассоциаций.

В рудах месторождений молибден-вольфрамовой формации состав минералов висмута наиболее сложен. На месторождении Караоба последовательность выделения минералов висмута различного состава определяется изменявшимся отношением активностей висмута и свинца в растворах. В ранних парагенезисах появляются висмутин и самородный висмут, а в более поздних — галенобисмутит и другие сложные сульфиды свинца и висмута, в которых доля свинца возрастает в последовательно образующихся: галенобисмутите — лиллианите и далее — в рецбаниите и айкините. Таким образом, состав минералов висмута последовательно усложняется на более поздних стадиях минералообразования.

Распределение минералов висмута в рудах Бом-Горхонского жильного сульфидно-гюбнеритового месторождения, изучавшееся с помощью микроскопа [17], обнаруживает определенную пространственную зональность: от верхних к нижним горизонтам рудных тел, по мере некоторого увеличения железа в составе гюбнерита, сопутствующая ему козалит-лиллианитовая ассоциация минералов висмута сменяется более высокотемпературной висмутин-айкинитовой. Устанавливается при этом возрастание концентрации висмута с глубиной как за счет объема минералов висмута, так и в связи с изменением видовой состава минералов висмутин-айкинитового ряда. Если на верхних горизонтах преобладают линдстремит-айкинитовые разности, то на нижних горизонтах их сменяют висмутин-гладитовые, более богатые висмутом. Среднее содержание висмута в минералах висмутин-айкинитового ряда составляет: на верхних горизонтах — 48,7%, на нижних — 73,6%.

Охарактеризованная изменчивость минералов висмута может быть использована для оценки уровней эрозионного среза рудных тел и определения перспектив продуктивной вольфрамовой и сопутствующей минерализации на глубину.

Минералы группы шеелита. Вариации типоморфных, в существенной мере типохимических свойств шеелитов в рудах вольфрамовых месторождений различных формационных типов (или в разных частях одного месторождения) зависят от ряда факторов. Среди последних выступают не только формационные особенности шеелитовых месторождений, но и генетические условия образования шеелитсодержащего минерального парагенезиса, то отвечающего кварц-полевошпатовым метасоматитам (в апоскарновых или других образованиях повышенной основности), то более низкотемпературным парагенезисам последующих стадий грейзенизации, альбитизации, пропицитизации, березитизации вплоть до низкотемпературных аргиллизитов, в ассоциации с которыми шеелит образуется в составе сурьмяно-ртутно-вольфрамовых месторождений или среди хрусталеносных жильных залежей. Во всех этих случаях типоморфизм (скорее типохимия) шеелита проявляется в изменчивости его состава в ряду шеелит — молибдошеелит — (зейречит) — повеллит, а также в вариации элементов-примесей в любом из членов этого ряда, главным образом редкоземельных элементов, урана, стронция, марганца, тантала, ниобия, иногда меди; последняя, в частности в купрошеелите, представляет пример провинциальной аномалии состава шеелита. Другие вариации примесей предопределяются особенностями состава и режима формирования рудогенерирующих массивов гранитоидов; составом предрудных метасоматитов, минеральными парагенезисами шеелита и другими особенностями, в своей совокупности определяющими формационный тип вольфрамового месторождения. Последний наиболее четко выражен в уровнях содержания в шеелите молибдена, наиболее характерного для шеелитов из месторождений молибден-вольфрамовой группы формаций, в которых содержание молибдена на один-два порядка выше, чем в шеелитах месторождений других рудных формаций.

Следует подчеркнуть, что тенденция накопления молибдена в шеелитах свойственна его высокотемпературным генерациям, что предопределяется термодинамическими возможностями вхождения молибдена в решетку шеелита [9]. Однако в месторождениях вольфрама других формаций такие шеелиты имеют пониженное содержание молибдена.

Помимо молибдена, индикаторами температуры, кислотности—щелочности и других параметров минералообразования выступают в шеелитах примеси урана, редких земель и марганца.

Накопление примеси урана (обычно наложенной) в шеелите характерно для его низкотемпературных генераций. Различные формы вхождения марганца в шеелит, как показали исследования О.В. Кононова и И.В. Нестерова [8], отличают высокотемпературные от низкотемпературных генераций шеелита в единых рудных телах.

Наиболее общей закономерностью накопления индивидуальных лантаноидов и иттрия в шеелитах является преобладание иттрия и иттриевых редких земель на поздних этапах гипогенного процесса, будь то шеелиты поздних генераций или шеелиты из метасоматитов относительно низких температур образования. Для шеелитов всех скарновых месторождений характерно существенное преобладание редкоземельных элементов цериевой группы.

В заметной мере шеелиты из месторождений разных формационных типов отличаются по уровню концентрации меди, повышенные содержания которой характерны для шеелитов из месторождений полиметаллически-вольфрамовой группы формаций.

По общему низкому уровню концентрации редкоземельных элементов и стронция выделяются шеелиты всех типов месторождений, в которых сосуществующие с шеелитом минералы кальция (иногда калия и бария) выступают в роли более благоприятных концентраторов этих элементов. Такому же механизму обязаны различные уровни концентрации редких земель и стронция в шеелитах разных генераций (или стадий минералообразования) в месторождениях с многостадийным режимом развития рудного процесса. Шеелиты, обогащенные редкоземельными элементами (более 0,5%), отмечаются в составе бедных слабыми основаниями мусковит-альбитовых апогранитных метасоматитов; те же шеелиты выделяются повышенными содержаниями ниобия (порядка 1%) и тантала.

Шеелиты из месторождений различных формационных типов отличаются соотношениями индивидуальных редкоземельных элементов, о составе которых можно судить по спектрам люминесценции шеелитов. Так, по интенсивному свечению трехвалентных редких земель, в спектре которых различаются линии празеодима, неодима, самария, европия, диспрозия, эрбия, информативными в отношении генетической природы шеелита выступают: празеодим — для шеелитоносных кварц-полевошпатовых метасоматитов; самарий — для шеелитоносных альбититов; европий — для кварц-турмалиновых шеелитоносных грейзенов. В шеелитоносных скарных спектры фотолюминесценции редких земель фиксируются слабо.

Вторичные шеелиты по вольфрамитам во всех типах месторождений отличаются присутствием редкоземельных элементов преимущественно иттриевой группы и почти полным отсутствием молибдена.

Определенную информацию представляют уровни содержания ниобия и тантала в шеелитах. Среда кристаллизации шеелита, близкая к нейтральной, предопределяет преимущественное вхождение в него ниобия, содержание которого превышает кларк на порядок и более. Относительное понижение ниобий-танталового отношения характерно лишь для шеелитов грейзеновых месторождений. Относительно повышенное содержание тантала, как и редкоземельных элементов, фиксируется в различных шеелитоносных образованиях молибден-вольфрамовой формации, наиболее тесно связанных с гранитоидами повышенной кислотности и щелочности.

Исключительный интерес в плане типоморфизма шеелитов представляют вариации изотопного состава его кислорода. Как было установлено нами совместно с Ю.А. Борщевским и С.Л. Борисовой, изотопно-кислородный состав шеелитов из месторождений различных формационных и генетических типов заметно отличается: по содержанию тяжелого изотопа кислорода выделяются шеелиты скарных месторождений всех формационных групп ($\delta O_{\text{ср}}^{18} = +5,3\text{‰}$); шеелиты из кварцево-жильных месторождений всех формационных типов содержат меньше тяжелого изотопа кислорода ($\delta O_{\text{ср}}^{18} = +2,6\text{‰}$); общий уровень вариации тяжелого изотопа кислорода изученных шеелитов составляет от $-1,8$ до $+6,8\text{‰}$.

Экспериментальные и расчетные кривые изотопно-кислородного фракционирования в системе "шеелит — вода" [4] и "шеелит — кварц" [3] свидетельствуют, что доля тяжелого изотопа кислорода в рудоносном растворе, отлагавшем шеелит, варьирует в пределах от +7,0 до +15,0‰, при этом всегда выше примерно на 8,5‰ относительно δO^{18} отложившегося из них шеелита. Растворы, с которыми, например, связано отложение апоскарнового комплекса шеелитоносных метасоматитов, могли обладать избытком тяжелого изотопа кислорода за счет углекислоты, в составе которой δO^{18} варьирует в пределах 30—40‰; режим углекислоты в рудоносных растворах в свою очередь должен был выступать в качестве регулятора распада вольфрамоносных комплексов и оложения шеелита. В таком случае шеелит с повышенной долей тяжелого изотопа кислорода и обильными включениями углекислоты может выступать в качестве типоморфного признака благоприятной фации его отложения.

Охарактеризованные выше индивидуальные черты типохимии шеелитов в месторождениях различных формационных и генетических типов, в том числе шеелитов разных стадий (генераций) рудного процесса, могут быть успешно использованы в качестве критериев оценки перспектив оруденения разного типа, элементов его зональности и стадийности отложения.

Для продуктивных парагенезисов шеелита показательно постоянное присутствие минералов, обогащенных летучими: P, Cl, F, B — (апатита, флюорита, турмалина), сульфидов и др. При этом в качестве индикаторов продуктивного оруденения выступают также определенные минеральные ассоциации шеелита, отвечающие различным формационным типам рудоносных метасоматитов. Минеральные и геохимические черты последних наряду с типохимией заключенного в них шеелита являются также информативными в отношении формационных и генетических типов шеелитоносных образований.

ВЫВОДЫ

1. Типоморфные особенности минералов вольфрама и некоторых их спутников являются признаками формационной принадлежности месторождений и могут быть использованы в качестве оценочных критериев.

2. Наиболее информативные свойства минералов группы вольфрамита — химический состав и примеси Ta, Nb. Основной закономерностью изменения состава является ограничение смесимости в ряду ферберит — гюбнерит с понижением температуры формирования оруденения и образовании марганцевых разностей в условиях высокой активности серы.

Содержание Ta и Nb в вольфрамитах является характерным свойством месторождений олово-вольфрамовой формации, а величина их отношения может быть использована для определения уровня эрозийного среза рудных тел или их удаления от поверхности рудогенерирующего интрузивного тела гранитов.

3. Индивидуальные черты типохимии шеелитов в месторождениях различных рудных формаций и генетических типов (в том числе и генераций), связанные с изменчивостью в составе шеелита таких элементов-

примесей, как молибден, редкоземельные элементы, уран, стронций, марганец, тантал, ниобий, иногда медь, а также вариации изотопного состава его кислорода несут определенную информацию о характере рудного процесса и могут быть применены в качестве минералогических критериев оценки перспектив оруденения разного типа, элементов его зональности и стадийности отложения руд.

4. Минералы висмута в рудах вольфрамовых месторождений отличаются от сходных минералов золоторудных, молибденовых, урановых и других месторождений значительно более низким содержанием селена и теллура.

В рудах всех типов месторождений олово-вольфрамовой формации висмут находится в форме висмутита, лиллианита, иногда козалита. В месторождениях молибден-вольфрамовой формации состав минералов висмута значительно усложняется и проявляется зональность отложения. От ранних стадий рудного процесса к поздним возрастает свинцово-висмутовое отношение в минералах — висмутин сменяется галенобисмутитом, козалитом, минералами густавит-лиллианитового ряда.

5. Слюдь в рудных ассоциациях месторождений оловянно-вольфрамовой формации широко варьируют по составу и относятся к промежуточным, постепенно эволюционирующим разностям изоморфных серий: сидерофиллит — протолитионит — циннвальдит; протолитионит — литиевый фенгит-мусковит и биотит-мусковит. В месторождениях молибден-вольфрамовой формации состав слюд более однообразен и стабилен, а изменение их состава носит дискретный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф.Р. Апельцин. Формации вольфрамовых месторождений. — В кн.: Принципы прогноза и оценки месторождений полезных ископаемых. М.: Недра, 1977, т. 1.
2. Л.Ф. Борисенко, Н.В. Лизунов. К вопросу о распределении скандия в вольфрамитах. — Геохимия, 1958, № 6.
3. Ю.А. Борщевский, С.Л. Борисова, Х.Б. Амосова и др. Изотопно-кислородные исследования вольфрамитов и шеелитов из вольфрамовых месторождений различных рудных формаций. — В кн.: Тез. докл. VI Всесоюз. симпоз. по стабильным изотопам в геохимии. М., 1976.
4. Ю.А. Борщевский, Л.А. Грибов, О.Б. Зубкова и др. Геохимическая интерпретация изотопно-кислородных данных по рудным месторождениям на основе использования теоретически рассчитанных β -факторов H_2O и ряда рудных минералов. — В кн.: Там же.
5. Г.Ф. Иванова, И.К. Максимюк. Зависимость состава вольфрамитов от ряда геолого-минералогических и физико-химических факторов. — Геохимия, 1971, № 9.
6. Г.Ф. Иванова, Л.И. Лавкина, Д.Н. Хитаров, Л.М. Банных, Г.А. Миловский. Химический состав вольфрамоносных гидротермальных растворов. — Геохимия, 1976, № 12.
7. В.В. Иванов, О.Е. Юшко-Захарова. Месторождения рассеянных элементов (регий, селен, теллур, кадмий, галлий, таллий, индий, скандий). — В кн.: Рудные месторождения СССР. М.: Недра, 1974, т. 3.
8. О.В. Кононов, И.В. Нестеров. О формах вхождения Mn^{2+} в структуру шеелита как возможном типоморфном признаке этого минерала. — В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975.
9. С.А. Коренбаум. Физико-химические условия кристаллизации минералов вольфрама и молибдена в гидротермальных средах. М.: Наука, 1970.

10. С.Ф. Лугов. Геологические особенности оловянно-вольфрамового оруденения Чукотки и вопросы поисков. М.: Недра, 1965.
11. И.Е. Максимюк. Касситериты и вольфрамиты. М.: Недра, 1972.
12. Э.Ф. Минцер, Г.Н. Нечелюстов. Ассоциации висмутовых минералов в вольфрамовых месторождениях. — В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975, вып. 3.
13. К.А. Мухля. Типоморфные особенности некоторых минералов редкометалльных месторождений различных генетических формаций. — Труды ГИН АН КазССР, 1973, т. 6.
14. Г.Н. Нечелюстов. Исследование некоторых редких минералов вимута из вольфрамовых месторождений. — В кн.: Тез. совещ. по минералогии, геохимии, генезису и комплексному использованию вольфрамовых месторождений СССР. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971.
15. Д.О. Онтоев. К вопросу о причинах вариации составов вольфрамитов. — В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975, вып. 3.
16. М.Б. Рафальсон, Г.А. Шейнина. Дополнительные данные по зависимости параметров решетки вольфрамитов от их состава. — В кн.: Вопросы геохимии и типоморфизма минералов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976, вып. 1.
17. В.С. Тимофеева, С.Б. Могилевкин, Н.В. Скоробогатова. Зональность отложения висмутовой минерализации Бом-Горхонского вольфрамового месторождения (Западное Забайкалье) как критерий установления эрозионного среза и перспективной оценки промышленного оруденения. — В кн.: Тезисы докладов семинара "Проблема генетической информации в минералогии". Сыктывкар, Коми фил. ГИН АН СССР, 1976.
18. Н.Р. Хисина, В.С. Урусов. О спиоидальном механизме распада изоморфных смесей минералов. — Геохимия, 1972, № 7.
19. И.И. Четырбоцкая. Вольфрамит как индикатор и новый источник танталового сырья. М.: Недра, 1972.
20. Г.Н. Щерба. Формирование редкометалльных месторождений Центрального Казахстана. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1960.

УДК 549.761.53

О.В. Кононов, Е.Н. Граменицкий

**ТИПОМОРФНАЯ ПАРА ШЕЕЛИТ — ПЛАГИОКЛАЗ
И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ В ОЦЕНКЕ ПЕРСПЕКТИВ МОЛИБДЕН-
ВОЛЬФРАМОВОГО ОРУДЕНЕНИЯ СКАРНОВОГО ТИПА**

Типоморфная минеральная пара, или ассоциация, определяется как совокупность сосуществующих минералов, в которой изменчивость состава, структурных особенностей и связанных с ними физических свойств каждого минерала является отражением различных физико-химических параметров минералообразования. Примером типоморфной пары-индикатора протяженности и масштаба проявления молибден-вольфрамового оруденения может служить ассоциация шеелита и плагиоклаза, участвующая в сложении продуктивной формации высокотемпературных послескарновых метасоматитов месторождения Тырнауз, прослеженной по вертикали на 1 км.

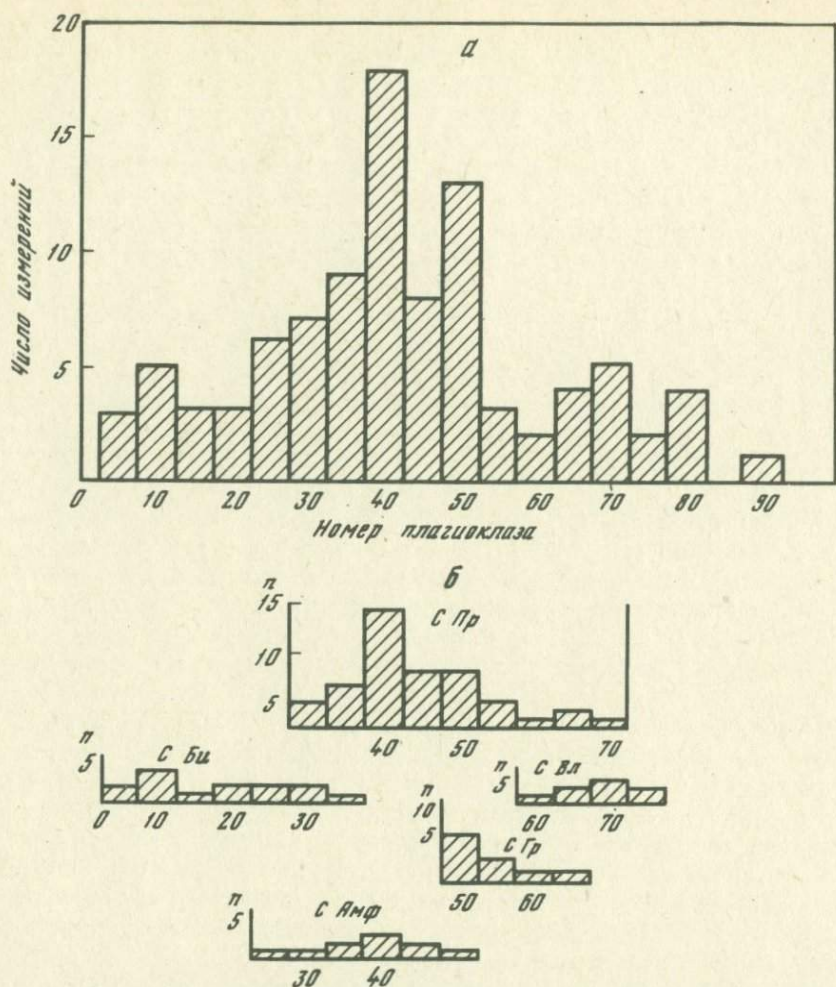
Для шеелита и плагиоклаза этой формации, описанной ранее [1], характерна широкая изменчивость химического состава, обусловленная

литологической фаціальностью метасоматитов, т.е. составом замещающих пород, а также типом локальной (околотрещинной) зональности и степенью ее проявления. С целью изучения пространственной изменчивости состава шеелита и плагиоклаза в рудных телах месторождения были обобщены известные и получены новые данные.

Определения состава плагиоклаза сделаны по оптическим константам в шлифах, по показателям преломления, измеренным иммерсионным методом, по сдвигу аналитических рентгеновских отражений на дифрактограммах; для отдельных представителей были выполнены химические анализы.

Широкая изменчивость состава плагиоклаза в различных ассоциациях формации послескарновых метасоматитов Тырныауза иллюстрируется гистограммой (фиг. 1), составленной на основе почти ста определений. Можно видеть, что каждая ассоциация имеет определенный предел состава плагиоклаза. Более основной плагиоклаз характерен для ассоциаций, развивающихся за счет мраморов или скарнов по мраморам, а более кислый присущ ассоциациям, замещающим роговики или граниты. Выявленная определенность состава плагиоклаза в каждой ассоциации находит отражение в диаграмме состав — парагенезис послескарновых метасоматитов (фиг. 2). Вместе с тем наблюдается перекрытие состава плагиоклаза в смежных ассоциациях, которое не связано с методическими погрешностями и противоречит правилу фаз, что может быть объяснено только пространственной изменчивостью формации метасоматитов, обусловленной различиями некоторых физико-химических параметров минералообразования каждой литологической фации в разных частях месторождения. В целом это находит свое отражение в экстремальном характере изменения состава плагиоклаза каждой ассоциации (фиг. 3): наиболее кислый плагиоклаз приурочен к средним горизонтам месторождения, а более основной — к верхним и нижним.

Состав шеелита определялся по методике, описанной ранее [6] на основе результатов химического анализа проб и выделенных из них концентратов, специально отобранных в рудных телах на всех доступных горизонтах месторождения. Каждая проба (15–20 кг) представляла достаточно однородный в отношении минеральных ассоциаций интервал в разрезах через рудное тело, поскольку химические анализы на WO_3 , $Mo_{вал}$ и $Mo_{окисл}$ недостаточны для раздельного определения в пробах содержания шеелита и молибдошеелита и тем более их состава. Дальнейшая обработка аналитических данных проводилась с учетом результатов люминесцентного фазового анализа. Изучением спектров излучения и возбуждения люминесценции в концентратах проб определено соотношение главных структурно-химических типов шеелита и содержание в них молибдена. Полученные данные о фазовом составе проб и химическом составе разновидностей шеелита контролировались визуальным макро-микроскопическим изучением проб в ультрафиолетовом свете, что позволило по цвету голубой и желтой люминесценции оценить их относительное содержание, распределение и взаимоотношения. Эти исследования были дополнены изучением строения и состава отдельных кристаллов шеелита методом цветной катодной люминесценции



Фиг. 1. Гистограмма распространности составов плагиоклаза различных ассоциаций формации послескарновых метасоматитов (а) и изменчивость состава плагиоклаза в каждой минеральной ассоциации (б)

Условные обозначения те же, что и на фиг. 2

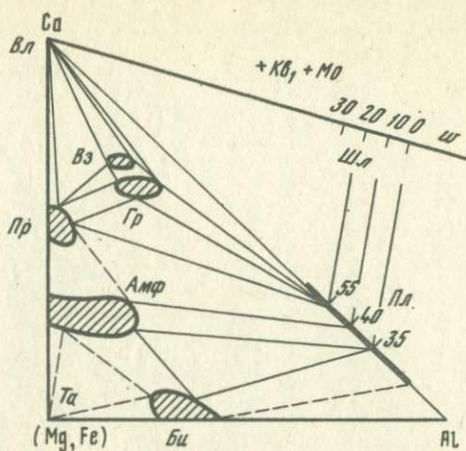
в растровом электронном микроскопе и с помощью рентгено-спектрального микроанализа [5].

Изменчивость состава шеелита Тырнауза довольно подробно была изучена ранее [2, 4]. Она может иллюстрироваться гистограммой (фиг. 4), составленной на основе 50 определений для одного из средних горизонтов месторождения.

Изменение предельного состава молибдошеелита в вертикальном разрезе схематически показано на фиг. 3. Оно характеризуется постепенным ростом содержания молибдена в молибдошеелите. Как было уже показано, с глубиной уменьшаются относительные содержания чистого

Фиг. 2. Парагенетические ассоциации послескарновых продуктивных метасоматитов для одного из средних горизонтов Главного рудного тела

Пр — геденбергитовый пироксен; Гр — гроссуляр-андрадитовый гранат; Пл — плагиоклаз (цифры — номер); Амф — амфибол; Би — биотит; Вз — везувиан; Вл — волластонит; Та — тальк; Кв — кварц; Мо — молибденит; Шл — шеелит; цифры повелитового минала (в %)



шеелита и молибденита и увеличивается количество упорядоченного молибдена в молибдошеелите со структурами распада, содержащем включения повеллита [4].

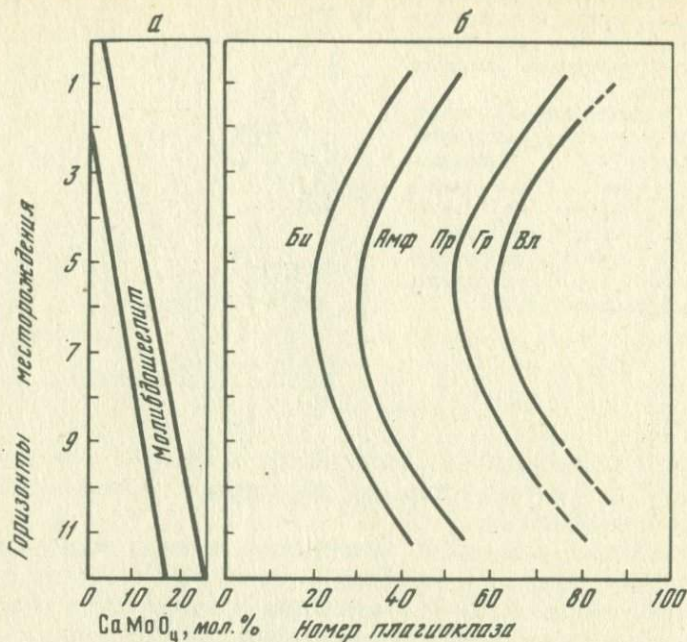
Максимальное содержание молибдена в молибдошеелите на каждом горизонте связано с ассоциацией плагиоклаза и граната и чаще с весьма развитой ассоциацией плагиоклаза и пироксена, которые образуются путем метасоматического замещения пироксен-гранатовых скарнов. Кварцсодержащие ассоциации метасоматитов — с пироксеном или плагиоклазом — чаще содержат относительно маломолибденистый молибдошеелит.

Количественная сторона этого вопроса недостаточно разработана. Соответствие состава молибдошеелита в каждой минеральной ассоциации метасоматитов, намеченное на диаграмме состав-парагенезис, отражает только данные для средних горизонтов. Для верхних и нижних горизонтов эта связь имеет несколько иной характер.

Монотонная вертикальная зональность, выявленная по предельному составу молибдошеелита, есть отражение прежде всего температурного градиента. Основанием для этого вывода послужили выполненные нами термодинамические расчеты, связывающие на количественной основе главные факторы равновесий (T , fS_2 и fO_2 реальных минеральных ассоциаций молибдошеелита с кварцем, гранатом, геденбергитом и волластонитом [4]. В результате более поздних экспериментальных исследований некоторых из ассоциаций [8] было получено хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений, что полностью подтвердило сделанные нами выводы. По этим данным величина вертикального геотермического градиента в пределах Главного рудного тела в стадию послескарновых метасоматитов составляла 150° км.

В пределах каждой фации состав плагиоклаза и молибдошеелита зависит от положения в локальной (околожильной) метасоматической колонке.

Как было установлено, от передовых зон к замыкающим параллельно со сменой основного плагиоклаза более кислым и далее кварцем

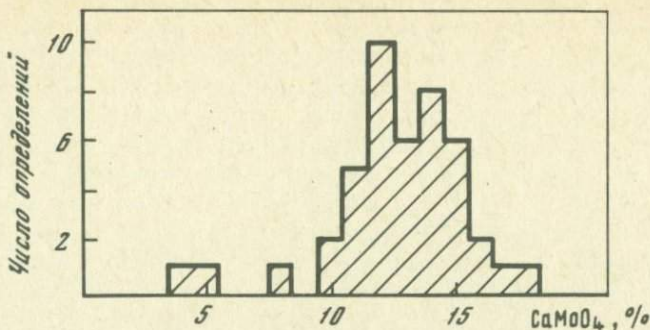


Фиг. 3. Изменение предельного состава молибдошеелита (а) плагиоклаза различных ассоциаций (б) на разных горизонтах месторождения Тырынауз

уменьшается содержание молибдена в молибдошеелите, а затем происходит замещение его шеелитом и молибденитом.

Локальная (околожильная) согласованная изменчивость состава плагиоклаза и молибдошеелита безусловно является отражением снижения кислотности минералообразующих растворов в направлении передовых зон метасоматической колонки в результате их нейтрализации в процессе взаимодействия с исходными породами.

Подробное рассмотрение последовательного изменения химического и минерального составов по колонке от передовых зон к тыловым и соответствующих реакций метасоматического замещения на границах зон показывает [1], что наиболее общей тенденцией процесса являются вынос оснований, начиная с сильных (СаО, MgO) и кончая амфотерами, и окварцевание пород. Направленность минеральных замещений (граната плагиоклазом, амфиболо биотитом, всех минералов кварцем) постоянно смещена в сторону более кислотофильных минералов. Все это позволяет классифицировать процесс как кислотное выщелачивание. В соответствии с общей направленностью процесса находятся изменения состава интересующих нас минералов. Для плагиоклаза — это его явное подкисление в зонах наиболее интенсивного метасоматоза, для молибдошеелита — уменьшение содержания повеллитового минала, коррелирующее с возрастанием относительной роли молибденита. Очень наглядно указанные закономерности видны в случаях незавершенности замещения на границах зон метасоматической колонки в пределах отдельных зерен.



Фиг. 4. Гистограмма распространенности состава молибдошеелита на одном из средних горизонтов Тырнаузского месторождения

Кристаллы основного плагиоклаза пронизываются тончайшими жилками более кислого плагиоклаза, напоминающими антипертиты. Для молибдошеелита характерны зональные кристаллы с более молибденовым ядром.

Характерное резкое изменение состава минералов при переходе из одной зоны метасоматической колонки в другую свидетельствует об инфльтрационном характере процесса.

Степень развития каждой колонки соответствует максимальной физико-химической контрастности между поровыми растворами замещаемых пород и активными минералообразующими растворами. Максимальной контрастности соответствуют также наиболее густая вкрапленность рудных минералов и самое высокое содержание Mo и W в метасоматитах.

Экстремальная зональность плагиоклаза связывается с формированием в потоке минералообразующих растворов опережающей волны кислотности и буферирующим (нейтрализующим) влиянием выщелоченных оснований, преобладающих на верхних горизонтах месторождения. Следует подчеркнуть, что определение состава плагиоклаза проводилось для минеральных ассоциаций, являющихся инвариантными, т.е. таких, в которых при произвольных, но определяющих значениях интенсивных параметров (T , P , μ_{Na} и pH) основность плагиоклаза строго фиксирована. Вывод о предпочтительной роли кислотности как определяющем факторе был сделан на основе анализа локальной метасоматической зональности послескарновых метасоматитов (о чем уже шла речь раньше), расчетов относительной основности минералов и минеральных ассоциаций разными методами и целого ряда общих соображений. Интерпретация зональности выполнена с использованием математической модели кислотности Д.С. Коржинского.

В модель прохождения волны кислотных компонентов через породы заложен синусоидальный закон изменения физико-химических параметров рудоотложения во времени и пространстве. Его приложение основано на эмпирических данных о конечности рудных тел, часто имеющих линзовидную форму с интервалами богатого оруденения, сменяющимися вверх и вниз безрудными зонами. Очевидно, синусоидальный закон изменения в вертикальном разрезе месторождений физико-химических

параметров, вызывающих рудоотложение, определяет закономерное распределение не только рудных, но и нерудных компонентов, с которыми, в частности, могут быть связаны закономерные вариации состава минералов—твердых растворов метасоматитов, синхронных оруденению.

Характер изменения состава плагиоклаза в разрезе месторождения Тырнауз подчиняется выведенному Д.С. Коржинским промежуточному случаю, когда основной компонент частично задерживается при фильтрации через породы.

На месторождении интервал кислотности экстремума коррелируется с максимальным содержанием и запасами Mo и W на средних горизонтах, что отражает упомянутую выше контрастность физико-химических параметров на фронте замещения при оптимально высокой температуре, активизирующей процессы минералообразования.

Согласование монотонного для молибдошеелита и экстремального для плагиоклаза типов зональности между собой и содержанием руд служит основой использования химического состава минералов этой типоморфной пары как индикаторов не только относительного уровня эрозионного среза, но и протяженности и масштабов (мощности) рудных тел.

Для верхних частей рудных тел определяющим признаком является сочетание высокой основности плагиоклаза с низким содержанием молибдена в молибдошеелите. Признаком выклинивания рудных тел на глубину служит сочетание высокой основности плагиоклаза с высокомолибденистым молибдошеелитом. Относительно кислый плагиоклаз и умеренная или низкая молибденистость шеелита указывают на промежуточный интервал рудных тел. Необходимо подчеркнуть, что, поскольку флотационные свойства молибдошеелита зависят от его состава и структурных особенностей [6], одновременно можно осуществить и прогноз качества руд на глубину.

Установленная ранее зависимость люминесцентных характеристик от состава молибдошеелита [3, 4], а также связь оптических констант и рентгенометрических параметров с составом плагиоклаза позволяют использовать их в качестве экспрессопределимых типоморфных признаков минералов этой пары.

Предварительные исследования, проведенные по предлагаемой методике, позволяют наметить коантуры и интервалы протяженности перспективного Mo-W оруденения в еще неразведанных частях Тырнауза.

В заключение следует отметить, что выявление типоморфных пар представляется надежным методом изучения зональности месторождений различных генетических типов. В случае Тырнауза типоморфное значение состава молибдошеелита как геологического термометра определяется насыщенностью молибдошеелита молибденом в ассоциации с молибденимом. В качестве замены молибдошеелита в каждом конкретном случае могут быть использованы любые другие минералы или признаки, несущие термометрическую информацию, полученную различными методами: по газовой-жидким включениям, распределению компонентов в сосуществующих минералах и т.д.

Особенно важно выявить типоморфные минералы или признаки, позволяющие определить величину и интервалы максимума кислотного

выщелачивания в рудных телах. В этом отношении интерес могли бы представлять минералы с варьирующим содержанием и соотношением изоморфных компонентов, которые различаются кислотно-основными свойствами (Sr/Ca, Ba/Ca, Rb/K и т.д.).

Необходимо, однако, иметь в виду, что положение максимума оруденения для различных рудных формаций может быть смещено относительно максимума кислотно-основного выщелачивания, что также требует методических исследований для месторождений каждого генетического типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е.Н. Граменицкий, Н.Г. Зиновьева, О.В. Кононов, И.В. Нестеров.* Основные черты минералогии и зональности послескарновых продуктивных метасоматитов Тырнауза. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1978, вып. 7.
2. *О.В. Кононов.* О составе и некоторых физических свойствах шеелитов Тырнаузского месторождения. — Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология, 1960, № 2.
3. *О.В. Кононов.* Особенности фотолуминесценции молибденосодержащих шеелитов. — Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 7.
4. *О.В. Кононов, Е.Н. Граменицкий.* Зональность молибден-вольфрамового оруденения Тырнауза: (Северный Кавказ). — Геол. рудн. месторожд., 1972, № 7.
5. *О.В. Кононов, Г.В. Спивак, Г.В. Сапарин, М.К. Антошин, И.В. Нестеров, Ю.С. Бородаев.* Цветной контраст в растровой электронной микроскопии (РЭМ). — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1974, т. 38, № 11.
6. *О.В. Кононов, Е.Н. Граменицкий, С.М. Ключарева.* Изменчивость состава шеелита и ее значение в оценке качества руд (на примере Тырнаузского месторождения). — В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975.
7. *Д.С. Коржинский.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 110 с.
8. *Hsu L. C.* Effects of oxygen and sulfur fugacities on the scheelite-tungstenite and powellite-molybdenite stability relations. — Econ. Geol., 1977, vol. 72.

УДК 552.18 (470.21)

Б.Е. Боруцкий

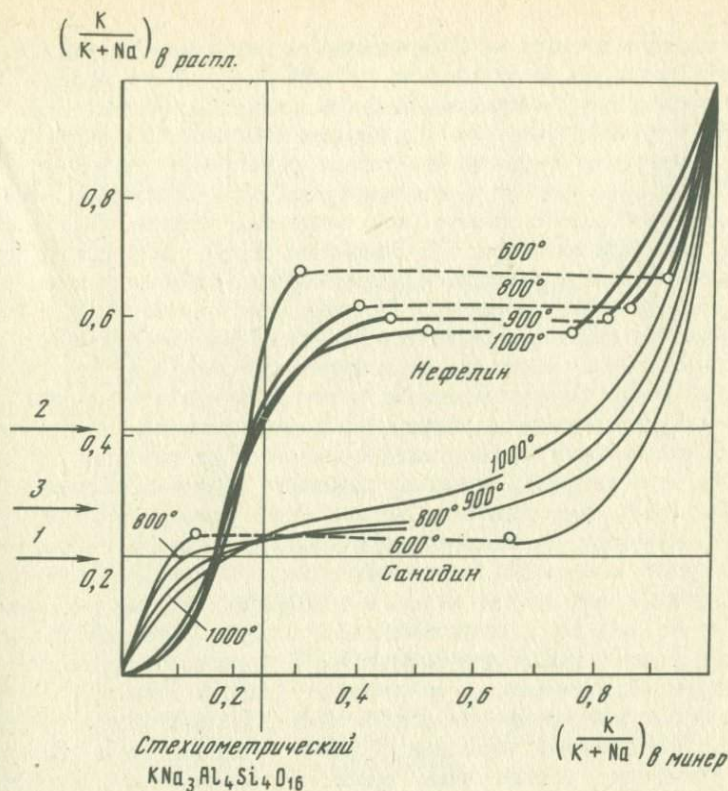
ТИПОМОРФИЗМ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ ХИБИНСКОГО МАССИВА

Породообразующие минералы должны использоваться в качестве основного источника генетической информации, так как они составляют основу пород, пегматитов и других геологических образований и, очевидно, являлись главными свидетелями всех минералообразующих процессов на Земле, а их состав и особенности структуры отражают условия образования. Однако современный состав и структурные особенности, а также связанные с ними физические свойства минералов обусловлены не только условиями кристаллизации, но и последующими метаморфическими процессами, т.е. представляют собой результат всей длительной истории формирования региона — с момента зарождения минералов до наших дней. Этого нельзя не учитывать при изучении типоморфизма минералов.

В Хибинском массиве выделяют два главных типа магматических пород: нефелиновые сиениты (составляющие основу массива) и мельтейгит-уртиты (развитые в виде узкой дуги в средней его части) [9]. Разный химический состав этих пород, отражающий, очевидно, существенные различия в химизме породивших их магматических расплавов, предопределяет главные типоморфные особенности слагающих породообразующих минералов [4]. Так, в нефелиновых сиенитах, заметно обогащенных кремнием и алюминием, но обедненных кальцием и магнием, кристаллизовались высоконатриевые щелочные полевые шпаты (вплоть до анортноклаза), богатый натрием и "избыточным" кремнеземом нефелин и железистые щелочные пироксены и амфиболы (эгирин-салит, арфведсонит). Для мельтейгит-уртитов, обогащенных кальцием и магнием, характерны кальциево-магнезиальные щелочные пироксены и амфиболы (эгирин-диопсид, магнезиоарфведсонит, рихтерит), а более низкое содержание кремния при максимально высоком содержании натрия объясняет вытеснение в этих породах полевого шпата нефелином (хотя полевой шпат все же присутствует в мельтейгит-уртитах, достигая заметных концентраций в отдельных разностях). Парадоксальным, однако, представляется тот факт, что нефелин в мельтейгит-уртитах более обогащен калием, чем в нефелиновых сиенитах, а в некоторых их разностях (уртитах, ювитах) — более калиевый, чем стехиометрический состав нефелина $\text{KNa}_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$. Полевой шпат в этих породах чисто калиевый, т.е. практически не содержит натрия. Подобную закономерность трудно объяснить с позиций магматической кристаллизации независимо от последовательности выделения минералов из расплава.

В случае агапитового порядка кристаллизации, когда лейкократовые минералы выделялись первыми, соотношение щелочных металлов в составе минералов должно наиболее полно отвечать соотношению их в расплаве с учетом эффекта сокристаллизации, описываемого диаграммами фазового соответствия [12, 13]. Согласно диаграмме, представленной на фиг. 1 [13], нефелин, обогащенный калием по сравнению со стехиометрическим его составом, может кристаллизоваться совместно с существенно калиевым полевым шпатом только из расплава, богатого калием. Из расплавов, обогащенных натрием, соответствующих хибинским мельтейгит-уртитам, лейкократовые минералы подобного состава не могли возникнуть. В этих условиях должен был кристаллизоваться нефелин, богатый натрием, в ассоциации с существенно натриевым полевым шпатом (анортноклазом) — во всяком случае, более обогащенные натрием, чем нефелин и полевой шпат в значительно более богатых калием нефелиновых сиенитах.

В случае нормального порядка кристаллизации (свойственного, однако, только наиболее обогащенным фемическим компонентам мельтейгитов и ийолитов Хибинского массива) первоначальное выделение в общем не слишком богатого натрием эгирин-диопсида не могло настолько изменить соотношение щелочных металлов в остаточных порциях расплава, чтобы из них начали кристаллизоваться минералы, обогащенные калием. Некоторое повышение роли калия в минералах этих пород, конечно, должно было произойти в результате эффекта кислотно-основного



Фиг. 1. Диаграмма фазового соответствия расплав – нефелин – сосуществующий полевой шпат (санидин), по В.Н. Зырянову и др. [13]

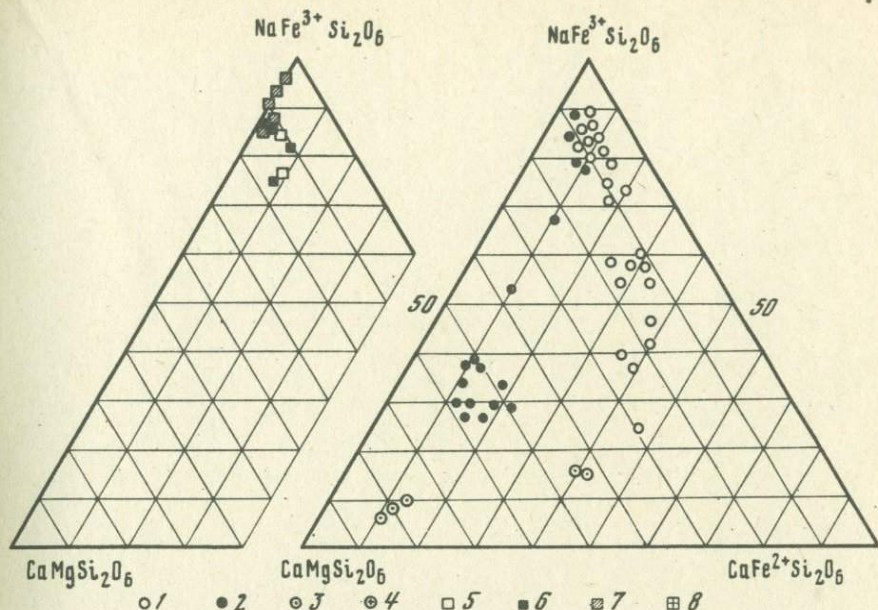
Стрелками с цифрами показан состав пород Хибинского массива: 1 – наиболее обогащенных натрием [$\text{K} : (\text{K} + \text{Na}) = 19,5$] ийолит-уртитов I субфазы; 2 – наиболее обогащенных калием (40,5) пойкилитовых нефелиновых сиенитов (рисчорритов); 3 – среднего состава пород массива ("Генеральная проба Хибинь") [$\text{K} : (\text{K} + \text{NaL}) = 28,1$]

взаимодействия, поскольку основность мельтейгит-уртитового расплава, существенно обогащенного щелочными и щелочно-земельными металлами, значительно выше нефелин-сиенитового. Однако этим могут быть обусловлены лишь более тонкие различия в составе породообразующих минералов мельтейгит-уртитов, например обогащение их барием, рубидием и т.п., но не может быть объяснено появление в существенно натриевых породах полевого шпата, практически лишенного натрия. Таким образом, образование в мельтейгит-уртитах богатого калием нефелина и особенно чисто калиевого полевого шпата является проблемой загадочной и требующей еще своего разрешения.

Уникальность состава породообразующих минералов мельтейгит-уртитов Хибинского массива наглядно видна при сопоставлении их состава с составом минералов богатых натрием пород соседнего Ловозерского массива [8]. В отличие от Хибин породообразующие минералы

Ловозерского массива не обнаруживают столь заметных закономерных отличий в составе в зависимости от типа материнских пород. Так, во всех породах дифференцированного комплекса (луявритах — фойяитах — ювитах — урритах), равно как и в породах комплекса эвдиалитовых луйавритов, пироксены представлены только разностями существенно эгиринового состава (фиг. 2), а нефелины еще более обогащены натрием и "избыточным" кремнеземом, чем нефелины нефелиновых сиенитов Хибинского массива (фиг. 3). Эгирин-диопсиды, характерные для хибинских мельтейгит-урритов, и эгирин-салиты, характерные для хибинских нефелиновых сиенитов, в Ловозерском массиве не установлены. Только в пироксене из пойкилитовых гидросодалитовых сиенитов наблюдалось некоторое увеличение диопсидовой составляющей (до 49%) [8]. Полевые шпаты во всех разностях пород Ловозерского массива исключительно кали-натриевые, причем содержание натрия в них возрастает от фойяитов к луйавритам и далее к ювитах и урритам, так что в ловозерских урритах распространены наиболее натриевые полевые шпаты и даже альбит. Нанесение этих данных на диаграмму фазового соответствия показывает, что составы сосуществующих лейкократовых породообразующих минералов в разнообразных, богатых натрием породах Ловозерского массива, так же как и в хибинских нефелиновых сиенитах, хорошо согласуются с представлением об образовании этих пород в результате магматической кристаллизации. В то же время хибинские мельтейгит-урриты, особенно те их разности (урриты, ювиты), в которых развиты богатый калием нефелин и чисто калиевый полевой шпат, являются, по-видимому, породами "особого" генезиса; в их формировании принимали участие иные процессы, скорее всего постмагматические.

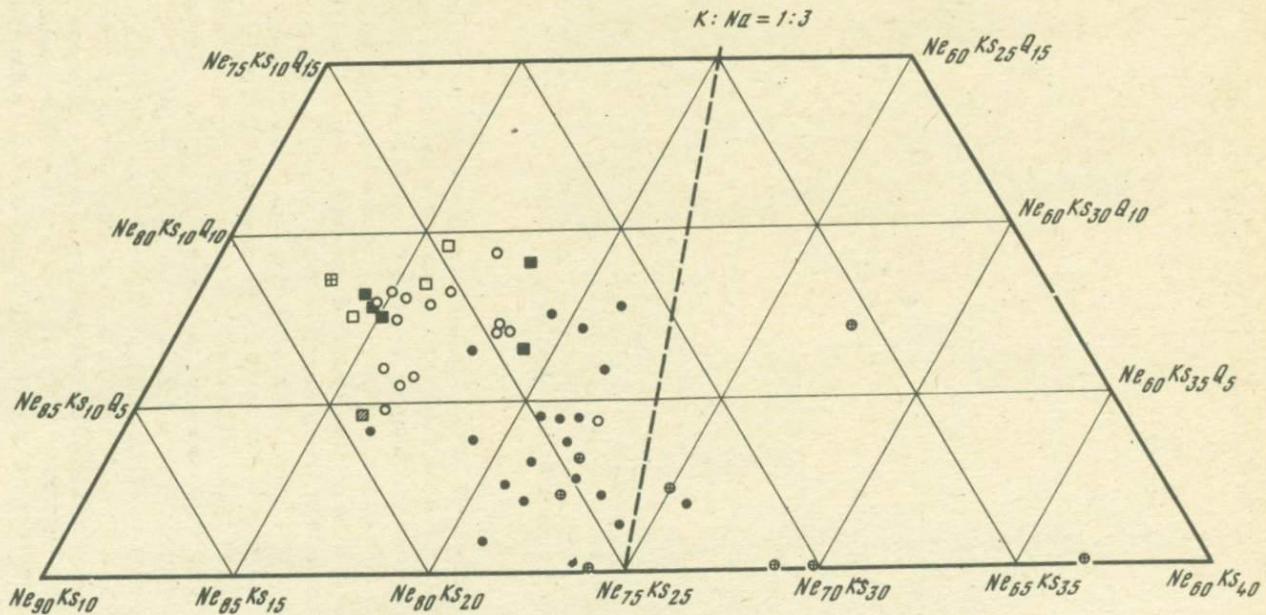
Отчетливые отличия в составе породообразующих минералов наблюдаются в щелочных габброидах Хибинского массива, развитых в виде пород дайковой серии [5]. Пироксены щелочных габброидов представлены разностями ряда диопсид — геденбергит (см. фиг. 2). Изменение их состава указывает на постепенное обогащение железом относительно магния (а также натрия) остаточных порций щелочно-основного расплава. Так, в ядрах порфировых вкрапленников развиты диопсид, постепенно переходящий в салит по направлению к краям пироксеновых зерен, а в основной массе породы и в периферических каемках вокруг вкрапленников — эгирин-салит. В этих пироксенах, кроме того, установлены повышенные содержания алюминия и титана, что позволяет классифицировать эти разности как переходные к титанистому авгиту. Амфиболы щелочных габброидов также титансодержащие и должны быть отнесены к ряду керсутит — баркевикит. Изменение их состава также указывает на обогащение магмы железом по мере ее кристаллизации (во вкрапленниках — керсутит, в основной массе и периферических каемках вокруг керсутита и пироксена — баркевикит). Лейкократовые минералы представлены главным образом кислым плагиоклазом, но нередко (вероятно, в результате взаимодействия щелочно-основного расплава с вмещающими нефелиновыми сиенитами) появляются кали-натриевые полевые шпаты.



Фиг. 2. Химический состав пироксенов Хибинского и Ловозерского массивов

1 – в нефелиновых сиенитах; 2 – мельтейгит-уртитах; 3 – щелочных габброидах и 4 – пойкилитовых нефелиновых сиенитах Хибинского массива; 5 – в фойяитах; 6 – ювитах и урритах; 7 – луавритах – малиньитах; 8 – пойкилитовых нефелин-содалитовых сиенитах Ловозерского массива

При желании использовать составы породообразующих минералов для определения физико-химических параметров процессов минералообразования необходимо выявить первоначальный их состав, свободный от последующих изменений, различать первичные генерации минералов от вторичных. Так, есть все основания полагать, что первоначальный облик кали-натриевых полевых шпатов Хибинского и Ловозерского массивов приближался к тому, какой имеют сейчас структурно-неупорядоченные криптопертиты из фельдшпатоидных сиенитов массива Лос в Африке [11], где постмагматические процессы не получили широкого развития. В отличие от них большинство хибинских полевых шпатов в настоящее время представляет собой максимально упорядоченные микроклин-микропертиты с интенсивно проявленной собирательной перекристаллизацией продуктов фазового распада, сопровождавшейся Si/Al упорядочением и микродвойникованием, с частичным выносом натриевого компонента в интерстиции [1, 2]. Реликты неупорядоченных ортоклаз-криптопертитов и кали-натриевых полевых шпатов с субмикроскопической степенью распада в нефелиновых сиенитах Хибин сохраняются редко, в особой специфической обстановке – в закаленных участках пород (например на контакте с ксенолитами вмещающих пород), в породах жильной фации, в ксенолитах нефелиновых сиенитов, захваченных породами дайковой серии, а иногда в ядрах или отдельных участках полевых шпатов



Фиг. 3. Химический состав нефелина Хибинского и Ловозерского массивов
Условные обозначения те же, что и на фиг. 2

товых зерен микропертитового строения. Таким образом, в Хибинском массиве только суммарный состав микропертитов и детальное изучение реликтов менее преобразованных кали-натриевых полевых шпатов позволяют реставрировать первоначальный их состав и структуру.

Подобные же преобразования, свидетельствующие об интенсивности процессов автометаморфизма в породах Хибинского массива, наблюдаются в титаномагнетите и в других минералах переменного состава. Хибинские первичномагматические пироксены (и в нефелиновых сиенитах, и в мельтейгит-уртитах) в той или иной степени замещены поздним, практически чистым эгирином, псевдоморфно развивающимся с периферии зерен или образующим игольчатые кристаллы, выделяющиеся в виде лучистых агрегатов вдоль спайности, в трещинах и нарушениях в породе. Иногда это замещение бывает практически полным и реликты первичного пироксена можно обнаружить только при исследовании под электронным зондом. На фоне этих интенсивных преобразований представляется вероятным, что изменениям подвергался также и первоначально кристаллизовавшийся нефелин. На это указывает, в частности, то, что наряду с обогащенными натрием или калием и "избыточным" кремнеземом разностями в тех же породах присутствуют зерна, отвечающие стехиометричному составу $\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$, устойчивому, как известно, при относительно низких температурах. Распада на фазы в хибинских нефелинах при наблюдениях под оптическим микроскопом или под электронном зондом не наблюдалось, но в некоторых из них были обнаружены обособления самостоятельной фазы кальсилита [6], что могло быть результатом сброса лишнего калиевого компонента при изменении состава минерала под воздействием низкотемпературных постмагматических растворов.

Таким образом, опыт изучения минералов Хибинского массива убеждает нас в необходимости осторожного использования данных об их составе и структуре для суждения о физико-химических условиях кристаллизации с учетом возможного их изменения в результате последующего метаморфизма. Кстати, для получения подобной информации часто используют "законсервированные" включения минералообразующей среды в минералах. Однако очевидно, что в ходе твердофазовых превращений во включающих их минералах известному "метаморфизму" должны подвергаться и сами включения. В первую очередь это относится к полевым шпатам, в которых первичные включения по этой причине просто отсутствуют. Но это следует иметь в виду и при исследовании включений в других минералах — пироксене, нефелине, апатите. В частности, за раскрытые расплавленные включения и минералы-узники легко принять продукты более поздних преобразований, например игольчатый эгирин, имеющий, как показано выше, постмагматическое происхождение.

Результаты исследования типоморфизма породообразующих минералов могут оказаться основополагающими при решении вопросов перво-степенной практической важности о генезисе пойкилитовых нефелиновых сиенитов и ливчорритов Хибинского массива.

Пойкилитовые нефелиновые сиениты — наиболее распространенные породы Центральной дуги Хибинского массива. Они развиты как в ле-

жачем или висячем боке мельтейгит-уртитовой интрузии, на контактах с нефелиновыми сиенитами (рисчорриты), так и в пределах мельтейгит-уртитов (ювиты). Рисчорриты — гигантозернистые породы, соответствующие по составу обогащенным калием нефелиновым сиенитам, — характеризуются своеобразной пойкилитовой структурой (крупные кристаллы калиевого полевого шпата, достигающие от 3—5 до 15—20 см, выполняют весь объем породы и содержат мелкие включения нефелина). Геологами и петрологами они выделяются в самостоятельную интрузивную фазу или даже две интрузивные фазы (полнокольцевая и неполнокольцевая интрузии). Ювиты — те же рисчорриты, обогащенные в той или иной степени нефелином, рассматриваются ими как завершающая пострудная субфаза мельтейгит-уртитов. Нефелин пойкилитовых нефелиновых сиенитов наиболее богат калием по сравнению с остальными породами массива и меньше всего содержит "избыточного" кремнезема (см. фиг. 3), а полевого шпата — чисто калиевый, точно такой же, как в мельтейгит-уртитах [3]. Пироксен в этих породах имеет существенно эгиринный состав.

Среди пойкилитовых нефелиновых сиенитов присутствуют небольшие тела апатит-нефелиновых пород, в ассоциации с которыми наблюдаются прослои ийолитов и массивных уртитов, вмещающих апатитовое оруденение на главных хибинских месторождениях. Поэтому неясно, являются ли эти тела особым типом апатит-нефелиновых образований в пойкилитовых нефелиновых сиенитах, или представляют собой реликты обычных апатитовых залежей, генетически связанных с мельтейгит-уртитами, срезанных или замещенных пойкилитовыми нефелиновыми сиенитами. Рисчорриты рассматриваются как дорудные образования (более древние, чем мельтейгит-уртиты), поэтому срезать или замещать рудные тела могут только пострудные ювиты. Однако между этими двумя разновидностями пойкилитовых нефелиновых сиенитов существуют весьма постепенные переходы; в толще рисчорритов встречаются ювитоподобные (обогащенные нефелином) участки, а в толще ювитов — рисчорритоподобные (обогащенные полевым шпатом). В результате без геологической привязки образцы этих пород невозможно диагностировать однозначно.

Тесная пространственная связь варьирующих по составу пойкилитовых нефелиновых сиенитов и мельтейгит-уртитов, их переслаивание и взаимные переходы, а также близкие тиморфные особенности ряда пороодообразующих минералов позволили А.В. Галахову [9] прийти к выводу о существовании единой дифференцированной интрузии "мельтейгит-уртитов — рисчорритов — апатит-нефелиновых пород". Подобная гипотеза предполагает отщепление и самостоятельную эволюцию высокощелочных расплавов в изолированном магматическом очаге, их расслоение или кристаллизационную дифференциацию "in situ", а также внедрение в промежутки между внедрением интрузий нефелиновых сиенитов, поскольку предполагается, что ливчорриты и фойяиты являются более поздними образованиями и срезают дифференцированную толщу мельтейгит-уртитов — рисчорритов вместе с залегающими в ней апатит-нефелиновыми рудными телами. Механизм этой дифференциации неясен.

Однако преобладание среди пород "дифференцированной" серии пойкилитовых нефелиновых сиенитов указывает, очевидно, на то, что исходный расплав должен был быть близким по химизму к рихорритовому и, следовательно, скорее всего именно кристаллизация полевого шпата и нефелина из такого расплава могла привести к образованию остаточных расплавов, обогащенных фемическими компонентами, и кристаллизации пород мельтейгит-уртитового ряда.

При решении вопроса о генезисе пойкилитовых нефелиновых сиенитов необходимо принимать во внимание следующие минералогические и геологические данные.

1. Как уже отмечалось ранее исходя из рассмотрения диаграммы фазового соответствия (см. фиг. 1), обогащенный калием нефелин и существенно калиевый полевой шпат не могли кристаллизоваться одновременно из расплавов мельтейгит-уртитового состава с высоким содержанием натрия. Не могли они возникнуть и из расплава рихорритового состава, в котором отношение $K : (K + Na)$ достигает $\sim 0,40$ [8]. Из расплава такого состава должны (в интервале температур $1000-600^\circ$) были кристаллизоваться нефелин и полевой шпат, содержащие больше натрия, чем реально наблюдается в породообразующих минералах пойкилитовых нефелиновых сиенитов (см. фиг. 3). Для кристаллизации реально наблюдающихся составов необходима более богатая калием минералообразующая среда. Поэтому приходится предположить, что кристаллизующаяся система не была "закрыта" в отношении щелочей и, кроме того, отношение $K : Na$ в расплаве (или в растворах, что более вероятно в таком случае) было более высоким. Это предположение подтверждается тем, что в породах Центральной дуги массива — как мельтейгит-уртитовых (породах максимальной основности), так и рихорритах (основность которых ниже) — распространены одни и те же ассоциации специфических акцессорных минералов с наивысшим содержанием щелочей (натрия и калия), выделенные нами в качестве самостоятельного "ультраапаитового типа" минеральных ассоциаций (см. статью М.Н. Соколовой и Б.Е. Борущкого в этом сборнике).

При кристаллизации из более богатой калием среды при высоких температурах ($1000-900^\circ$) в ассоциации с существенно калиевым полевым шпатом должен был выделяться нефелин, более обогащенный калием, чем реально наблюдается в рихорритах, содержащий до 40–50% кальсилитового компонента. Однако не исключено, что при более низких температурах (800°C и ниже) в таких условиях могли совместно кристаллизоваться существенно калиевый полевой шпат и нефелин, содержащие около 30% кальсилитовой составляющей; при этом вместе с ними могла выпасть из расплава (или растворов) третья фаза — самостоятельные выделения чистого кальсилита. Подобные образования обнаружены нами в дактилоскопических агрегатах среди пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива [7]. Кальсилит с нефелином образуют здесь пластинчатые вроски в полевошпате, а также выделяются в виде мелких зерен в интерстициях между кристаллами полевого шпата, что, несомненно, указывает на совместную кристаллизацию всех этих трех минералов. Однако кальсилит-нефелин-полевошпатовые агрегаты в Хи-

бинском массиве относительно редки и обнаруживают признаки перекристаллизации дактилоскопической структуры в пойкилитовую, что, очевидно, свидетельствует о более позднем формировании последней.

Из сказанного можно сделать выводы: во-первых, обогащенные калием нефелин и полевой шпат, а также акцессорные ультраапатитовые минералы, наблюдающиеся в породах Центральной дуги массива, кристаллизовались из более богатой калием минералообразующей среды, чем могут "обеспечить" рисчорритовый, мельтейгит-уртитовый или гипотетический "рисчоррит-мельтейгит-уртитовый" расплавы; во-вторых, кристаллизация нефелина и полевого шпата из подобных расплавов не могла привести к кристаллизационной дифференциации, обусловившей формирование рисчорритов и пород мельтейгит-уртитовой серии; в-третьих, необходимо искать источник для возникновения резко пересыщенных калием остаточных или иных растворов или расплавов, весьма подвижных, поскольку обогащенный калием нефелин и пойкилитический калиевый полевой шпат в той или иной степени распространены во всех породах Центральной дуги независимо от состава этих пород.

2. В отличие от остальных пород Хибинского массива достоверные данные о существовании в рисчорритах пород жильной их фации отсутствуют. Контакты пойкилитовых нефелиновых сиенитов с окружающими нефелиновыми сиенитами (как трахитоидными хибинитами, так и фойяитами и лявочорритами) нерезкие; закалка или уменьшение зернистости, обтекание плоскости контакта лейстами полевого шпата не наблюдаются. Это плохо согласуется с предположением о магматическом их происхождении.

3. Структурное исследование калиевого полевого шпата пойкилитовых нефелиновых сиенитов и мельтейгит-уртитов выявило еще одну специфическую особенность — сосуществование в одной и той же породе и нередко даже в пределах одного и того же полевошпатового индивида двух структурных модификаций, весьма неупорядоченного в отношении Si/Al распределения в структуре ортоклаза с концентрацией Al в T_1 до 79–83% и $\Delta_p = 0$ и максимально упорядоченного микроклина с концентрацией Al до 92–100% в T_1O и $\Delta_p = 0,83-1,00$ [3, 4, 7]. Массовое определение оптической и рентгеновской триклинности и измерение углов оптических осей калиевых полевых шпатов показало, что между ортоклазом и микроклином отсутствуют постепенные переходы, указывающие на изменение их структурного состояния в процессе магматической кристаллизации или последующих преобразований в твердом состоянии, как это наблюдалось в полевых шпатах нефелиновых сиенитов Хибинского массива [1–3]. Подобная структурная неоднородность калиевых полевых шпатов может свидетельствовать как о существенном изменении физико-химических параметров среды минералообразования в ходе формирования этих пород (две генерации полевого шпата), так и о различных путях возникновения разных структурных модификаций калиевого полевого шпата в одинаковых (или близких) физико-химических условиях.

Как известно, микроклин кристаллизуется при более низкой температуре, чем санидин или ортоклаз, что должно указывать на относительно

низкотемпературные условия формирования его в рисчорритах и мельтейгит-уртитых. Отсутствие в этих породах в ассоциации с микроклином альбита может быть объяснено резким обогащением минералообразующей среды калием (о чем говорилось выше). Однако исследование полевых шпатов из эндоконтактных разностей рисчорритов показало, что там сохранились реликты кали-натриевых ортоклаз- и микроклин-микропертитов, типичных для окружающих хибинитов, фойяитов и лявочорритов [3]. Преобразование таких полевошпатовых реликтов идет двумя путями: в одних из них преобладают вынос натриевого компонента в интерстиции и Si/Al упорядочение калиевой фазы до максимального микроклина; в других — перераспределение пертитового альбита в мелкие трещинки, ориентированные вдоль (001), и частичное Si/Al разупорядочение калиевой фазы. Во вмещающей реликты рисчорритовой породе наблюдается "объединение" близко ориентированных зерен полевого шпата (проявляющееся в волнистом их угасании), сопровождающееся коррозией и замещением зерен нефелина (отдельные группы его выделений с неправильными очертаниями угасают одинаково); пертитовый альбит в таких полевошпатовых агрегатах уже отсутствует.

Если выводы, вытекающие из наблюдений в эндоконтактах рисчорритов, правомерно распространять на формирование всей их толщи, то естественно предположить, что микроклины в рисчорритах представляют собой продукты ионообменного замещения между микроклин-микропертитами нефелиновых сиенитов и богатыми калием растворами, а ортоклазы — продукты более полной перекристаллизации полевого шпата нефелиновых сиенитов, сопровождавшейся его разупорядочением, или кристаллизации калиевого полевого шпата из таких растворов в полостях растворения. Санидин и ортоклаз, как известно, кристаллизуются до температуры 550–600°C, а в присутствии водных флюидов могут кристаллизоваться и при более низкой температуре, метастабильно, в виде неупорядоченной модификации калиевого полевого шпата.

Все сказанное, вместе взятое, позволило нам прийти к выводу о постмагматической природе пойкилитовых нефелиновых сиенитов и формировании их в районе Центральной дуги массива в результате перекристаллизации вмещающих мельтейгит-уртитовую интрузию нефелиновых сиенитов, а частично и самих мельтейгит-уртитов при воздействии на эти породы относительно низкотемпературных (500–600°C), богатых калием растворов [3, 4]. Источником таких растворов могли быть сами мельтейгит-уртиты, поскольку в результате кристаллизации эгирин-диопсида остаточные расплавы должны были существенно обогащаться щелочами, в первую очередь калием. Но, кроме того, внедрение гигантской кольцевой дайки мельтейгит-уртитов должно было привести к существенному разогреву в районе Центральной дуги массива и резкому повышению активности щелочных растворов, насыщающих окружающие породы. По-видимому, не случайно именно в Центральной дуге и прилегающих к ней областях массива наиболее широко развиты пегматитовые образования, эгириновые, альбитовые и натролитовые жилы, зоны альбитизации и эгиринизации нефелиновых сиенитов. Именно в этой зоне происходит изменение минерального состава пород и пегматитов и наряду с миаски-

товой минерализацией появляются разнообразные высокощелочные агапитовые и ультраагапитовые минералы.

Лявочорриты по химическому и минеральному составу, текстурам и типоморфным особенностям породообразующих минералов не отличаются от прочих нефелиновых сиенитов Хибинского массива. Первостепенное практическое значение имеет решение вопроса о времени их внедрения. На основании данных поисково-разведочного бурения сети скважин до глубины около 2000 м в районе Центральной дуги геологи Хибиногорской ГРП пришли к выводу о более позднем образовании лявочорритов, чем рисчорритов, мельтейгит-уртитов и залегающих в них апатит-нефелиновых пород, что подтверждает гипотезу Н.А. Елисеева. Основаниями для такого заключения явились более крутое падение внешнего контакта лявочорритовой интрузии по сравнению с более пологой слоистостью в мельтейгит-уртитах (непосредственное срезание, однако, не наблюдалось), пересечение мельтейгит-уртитов маломощными прожилками нефелин-сиенитового состава (предполагаемая жильная фация лявочорритов) и обнаружение ксенолитов (?), пойкилитовых нефелиновых сиенитов в лявочорритах. Подобный вывод практически исключает возможность обнаружения на глубине новых апатитовых залежей.

Вместе с тем недавно появилась гипотеза М.М. Калинкина [10], рассматривающая лявочорриты как звено дифференцированной серии: "рисчорриты — ювиты — мельтейгит-уртиты (apatит-нефелиновые породы) — лявочорриты". Прожилки лявочорритов, секущие мельтейгит-уртиты, в этом случае рассматриваются как переслаивающиеся прослои, а ксенолиты рисчорритов в мельтейгит-уртитах — как обогащенные полевым шпатом линзы.

Мы надеемся, что в будущем новые геологические данные позволят однозначно решить вопрос о возрасте лявочорритов. Для этого, по-видимому, необходима проходка глубокой структурной скважины через толщу рисчорритов, мельтейгит-уртитов и лявочорритов или серии таких скважин. В настоящее время у нас нет оснований приписывать лявочорритам (и фойяитам) более молодой возраст. Этому противоречат данные минералогического и петрохимического характера, свидетельствующие об отсутствии каких-либо "перепадов" в эволюционном ряду хибиниты — трахитоидные хибиниты — лявочорриты — фойяиты, рассмотренные выше контактовые взаимоотношения лявочорритов с рисчорритами, а также общие тенденции в изменении характеристик основности пород, их щелочности, коэффициентов агапитности, интенсивности постмагматических изменений, усложнении минерализации и т.п. по направлению от нефелиновых сиенитов к породам Центральной дуги, что, по нашему мнению, указывает на широкое развитие здесь разнообразных постмагматических процессов в заключительную стадию становления Хибинского массива. Что касается гипотезы М.М. Калинкина, то объединению мельтейгит-уртитов (или рисчорритов) с лявочорритами в единую серию дифференцированных пород препятствуют уже резко различные типоморфные особенности породообразующих минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Боруцкий Б.Е.* Химический состав и структурное состояние щелочных полевых шпатов в нефелиновых сиенитах Хибинского массива. — В кн.: Вопросы однородности и неоднородности минералов М.: Наука, 1971.
2. *Боруцкий Б.Е.* Рентгеновское исследование структур распада в щелочных полевых шпатах из нефелиновых сиенитов Хибинского массива. — Докл. АН СССР, 1971, т. 200, № 2.
3. *Боруцкий Б.Е., Боруцкая В.Л., Некрасова Л.П.* Щелочные полевые шпаты пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива. — В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975.
4. *Боруцкий Б.Е., Соколова М.Н., Шлюкова З.В.* Типоморфизм и условия образования минералов и минеральных ассоциаций в щелочных породах Хибинского массива. — В кн.: Состав и структура минералов как показатели их генезиса. М.: Наука, 1978.
5. *Боруцкий Б.Е., Цепин А.И.* Исследования породообразующих минералов Хибинского массива на электронном зонде MS 46 (Камека). — В кн.: Новое в минералогических исследованиях. М.: ВИМС, 1976.
6. *Боруцкий Б.Е., Цепин А.И., Власова Е.В.* Новые данные о Хибинском кальсилите. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976 (Труды Минерал. музея АН СССР, вып. 25).
7. *Боруцкий Б.Е., Цепин А.И., Кузнецов Ж.М.* Кальсилит из Хибинского массива нефелиновых сиенитов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 5.
8. *Буссен И.В., Сахаров А.С.* Петрология Ловозерского щелочного массива. Л.: Наука, 1972.
9. *Галахов А.В.* Петрология Хибинского массива. Л.: Наука, 1975.
10. *Калинкин М.М.* О соотношениях продуктивных ийолитов и ливочорритов в Хибинском массиве. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1974, № 10, с. 70–77.
11. *Каменцев И.Е., Лазаренков В.Г.* Рентгеновское и оптическое исследование калий-натриевых полевых шпатов фельдшпатоидных сиенитов массива Лос. — В кн.: Физика минералов и проблемы типоморфизма. Л.: ЛГИ, 1976.
12. *Перчук Л.Л.* Равновесия породообразующих минералов. М.: Наука, 1970.
13. *Zyrianov V.N., Perchuk L.L., Podlesskii K.K.* Nepheline — alkali feldspar equilibria. I. Experimental data and thermodynamic calculations. — J. Petrol., 1978, vol. 19, pt 1.

УДК 549.623.55/56.548.31

З.Г. Караева, В.С. Гайдукова, Л.С. Солнцева

ТИПОМОРФНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАЛИЕВЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

В последнее время уделяется большое внимание вопросам типоморфизма породообразующих минералов с целью выявления генетических особенностей пород и признаков их рудоносности. В этой связи имеет значение изучение типоморфных особенностей калиевых полевых шпатов (КПШ), к которым относятся: структурное состояние, определяемое методами ИК-спектроскопии и рентгенографии, состав и содержание элементов-примесей, микростроение. Ниже рассматриваются микростроение КПШ, выявленное с помощью электронного микроскопа, и структурное состояние по данным ИК-спектроскопии.

При рассмотрении генетических однотипных образований КППШ обращает на себя внимание то, что в породах мезозойских провинций присутствует главным образом ортоклаз, а в нижнепалеозойских и докембрийских — микроклин. На это указывал Мармо [2], считая, что подобные особенности объясняются разной скоростью кристаллизации ортоклаза и микроклина. По данным Виара и Сабатье [3], кристаллизация микроклина происходит медленно, в условиях температур, ниже перехода триклинной формы КППШ в моноклинную, а ортоклаз выделяется при более высоких температурах или при коротком периоде кристаллизации. В рассматриваемом нами случае такое разделение КППШ может быть объяснено глубиной формирования пород: для гранитоидов мезозоя — 0,5–1,5 км, а гранитоидов нижнего палеозоя и докембрия — выше 3 км. При этом в случае гипабиссальных пород нижнепалеозойских и докембрийских регионов основная роль принадлежит летучим компонентам, которые тормозят кристаллизацию или способствуют перекристаллизации первичного КППШ. Ими особенно насыщены расплавы этих областей.

Электронно-микроскопическое изучение КППШ (методом одноступенчатых угольных реплик на приборе Тесла БС-513) показало существенное различие между микроклинами и ортоклазами, которое заключается в блочном строении первых. Ниже рассматриваются особенности строения КППШ и приводится раздельное описание групп ортоклаза и микроклина.

Исследовались ортоклазы гранитоидов оловорудных провинций мезозоя из различных комплексов пород: гранитов, порфиробласты КППШ гранодиоритов, диоритов, милонитов (по гранитоидам); КППШ из гнезд и шпировидных выделений в гранитах и из кварц-полевошпатовых жил.

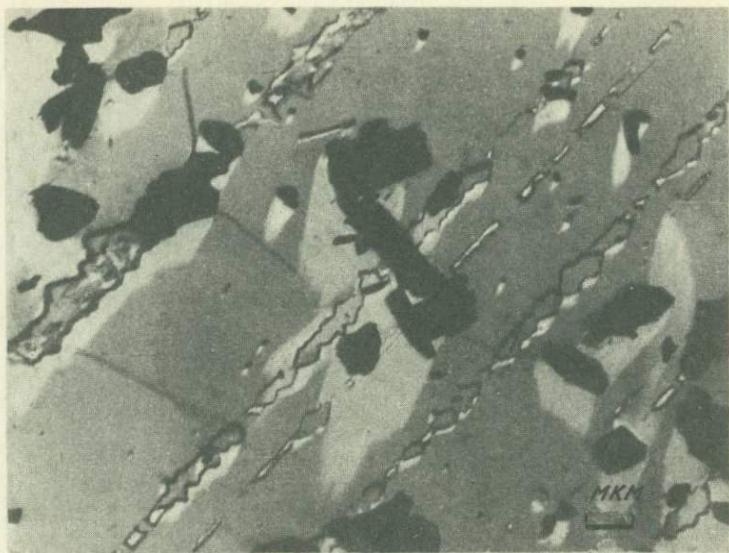
Из всей серии рассматриваемых ортоклазов наиболее специфичными чертами обладают порфиробласты гранодиоритов, диоритов и КППШ пегматоидных гранитов, образованные метасоматическим (возможно, автосоматическим) путем. Они имеют зональное строение, обусловленное распределением по зонам роста биотита и кварца (фиг. 1), содержат реликты деанортизированного плагиоклаза (часто ориентированные и, возможно, принадлежавшие вкрапленнику). В пегматоидных гранитах процесс калишпатизации проявился более интенсивно, и в ортоклазе сохранены лишь единичные реликты биотита и пятнистый остаточный пертит. Для рассматриваемой группы ортоклазов характерны низкая степень Al/Si упорядоченности и совершенная кристаллическая структура. Электронно-микроскопическое изучение выявило в них структуры распада, представляющие тонкоглобулярный агрегат альбита в КППШ; нередко наблюдается его сегрегация в ламели (фиг. 2) с образованием зубчатых полос пертита в однородной матрице (фиг. 3). Весьма возможно, что степень сегрегации глобуль с образованием в конечной стадии субмикроскопических пертитовых вростков указывает на длительность формирования ортоклаза. Вероятно, что при быстром замещении плагиоклаза ортоклазом произошел распад твердого раствора (скорее всего разделение на две несмешивающиеся фазы, типа эмульсии) с вхождением избытка натрия в тончайшие глобулы альбита, впоследствии сегрегированные в пластины. Подобные структуры были встречены только в ортоклазах гранитоидных пород (безрудные пегматоидные граниты, вкрапленники



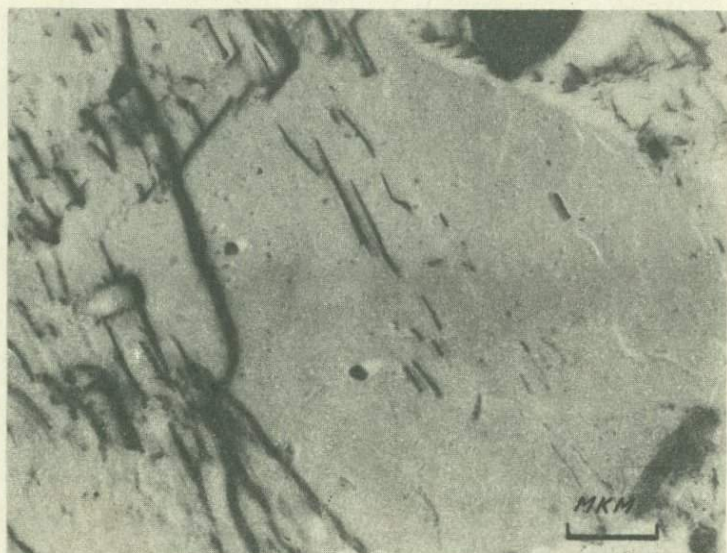
Фиг. 1. Вкрапленники ортоклаза в гранодиорите; распределение по зонам роста биотита (1) и кварца (2)



Фиг. 2. Тонкоглобулярная структура вкрапленника; сегрегация глобул (1) в ламели (2)



Фиг. 3. Зубчатые образования пертита (l) в ортоклазе вкрапленника



Фиг. 4. Перекристаллизованный ортоклаз с реликтовыми участками первичного ортоклаза

в гранодиоритах и диоритах), не претерпевших сколько-нибудь значительных перекристаллизационных изменений. В отличие от них ортоклазы кварц-полевошпатовых прожилков, гнезд и "шлировидных" выделений в безрудных гранитоидах и милонитах по ним имеют однородное строение, иногда в них проявляется слабое, нечетко выраженное грубообломочное строение или полисинтетическое двойникование, что, очевидно, связано с деформацией и частичной перекристаллизацией КПШ.

Ортоклазы оловоносных гранитов, образующие порфиробласты, часто перекристаллизованные и сегрегированные в шлировидные обособления и гнезда, характеризуются более высокой степенью Al/Si упорядоченности (часто фиксируется появление дополнительной микроклиновой фазы) и менее совершенным кристаллическим строением по сравнению с ортоклазами безрудных пород. Для них характерны (по данным электронной микроскопии) проявления в отдельных участках грубой и своеобразной тонкой блочности с параллельной ориентировкой блоков, полисинтетического двойникования деформационного характера. С процессом перекристаллизации связано "очищение" ортоклаза от тонкопримесного альбита, очень редко сохраняются реликтовые участки первичного ортоклаза со структурами распада (фиг. 4).

Интересным представляется то, что ортоклазы со структурами распада травятся в HF значительно хуже, чем перекристаллизованные разновидности, в которых в первую очередь "вытравливаются" участки блочного строения и, вероятно, зонки с недооформленной блочной структурой.

Таким образом, типоморфные особенности¹ группы ортоклазов заключаются в следующем: 1) ортоклазы безрудных гранитоидов, не претерпевшие сколько-либо значительной перекристаллизации, характеризуются относительно низкой Al/Si упорядоченностью и более совершенным кристаллическим строением по сравнению с КПШ оловоносных гранитов; 2) для ортоклазов безрудных гранитоидов характерны структуры распада, а для оловоносных характерна однородная матрица с появлением в отдельных участках блочного строения, полисинтетического двойникования, реликтов ортоклаза со структурами распада.

В группе микроклинов рассматриваются КПШ пород различного возраста — от протерозоя до верхнего палеозоя; в большинстве случаев формирование рассматриваемых постпротерозойских пород происходило в зонах региональных разломов докембрийского основания в условиях амфиболитовой фации метаморфизма. Образование гипабиссальных пород связано с расплавом или растворами, богатыми летучими компонентами.

Были исследованы микроклины мигматитов, гранито-гнейсов, микроклинизированных диоритов, редкометальных гранитов, безрудных и редкометальных пегматитов, гидротермальных кварц-полевошпатовых жил и метакристаллы из цемента рудной брекчии. В большинстве случаев микроклины имеют неполнорешетчатое строение и обычно представлены микроклин-пертитами. Перекристаллизованные и образованные гидротермальным путем микроклины—полнорешетчатого строения, почти не

¹ Типоморфизм элементов-примесей не рассматривается.

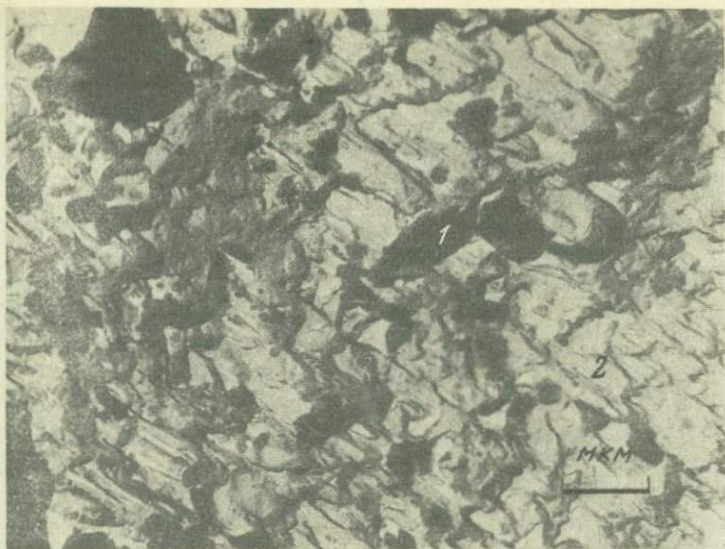
содержат пертита, часто имеют темно-серую и зеленую (амазониты) окраску. Рассматриваемые микроклины по структурному состоянию весьма грубо можно расчленить на три группы: 1) микроклины редкометального пегматитового пояса; 2) микроклины метасоматитов зон активизации; 3) амазониты из различных пород.

1. Микроклины редкометального пегматитового пояса (независимо от минерального состава и генетических особенностей пород) характеризуются мало- и несовершенным кристаллическим строением, весьма необычным соотношением ИК-спектроскопических параметров "А" и "С" (интенсивности полос поглощения в областях спектра $A - 630 \text{ см}^{-1}$, $C - 775 \text{ см}^{-1}$), присущим только КППШ этой провинции. Так, например, параметр "А" (Al в позиции Т, $o - [1]$) по своим значениям соответствует ортоклазу ($A = 0,15-0,25$), параметр "С" (Al в 4 тетраэдрических позициях с учетом степени совершенства) — максимальному микроклину ($C > 0,35$), которому также соответствует и степень триклинности микроклина ($0,94-1,0$). Электронно-микроскопическое изучение выявило различия микроклинов рудоносных и безрудных пегматитов. Для последних характерна крупноблочная структура, блоки нередко имеют хорошую огранку. Микроклины рудных комплексов характеризуются более мелкоблочной структурой с преимущественным развитием короткостолбчатых блоков, имеющих субпараллельную ориентировку; иногда встречаются блоки со структурами распада. Но существенное различие микроклинов рудных и безрудных пегматитов заключается в интенсивном замещении первых слоистым силикатом, количество которого особенно велико (50–60% площади поверхности) в рубидиевом микроклине ($Rb_2O-3,8\%$)¹. Этот образец практически представляет смесь промежуточного микроклина и слоистого силиката (фиг. 5), в тесной ассоциации с которым находится пленочный минерал, богатый рубидием (более 20%; определено В.Т. Дубинчуком методом ЭММА). На этом основании можно считать, что основная часть рубидия в данном образце микроклина концентрируется в микровключениях и не может считаться изоморфной.

Таким образом, для микроклинов пегматитового пояса характерны аномально низкое содержание Al в позиции Т, 0, меньшее совершенство структуры микроклинов рудных пегматитов по сравнению с безрудными; характерная для первых мелкая блочность с четко ограниченными субпараллельными блоками; основное существенное различие микроклинов рудных и безрудных пегматитов заключается в значительном развитии слоистого силиката, особенно в микроклинах, богатых редкими щелочами.

2. Ко второй группе относятся КППШ метасоматитов зон активизации протерозоя, они представлены микроклинами разнообразных пород зон региональных разломов (мигматиты, гранито-гнейсы, кварц-полевошпатовые жилы, порфиробласты из милонитов, мелкоблочные, короткостолбчатые кристаллы в амфиболитизированном цементе рудной брекчи).

¹ Образец В.В. Рябцева.



Фиг. 5. Микровключения слоистого силиката (1) в мелкоблочном рубидийсодержащем микроклине (2) из редкометалльных пегматитов

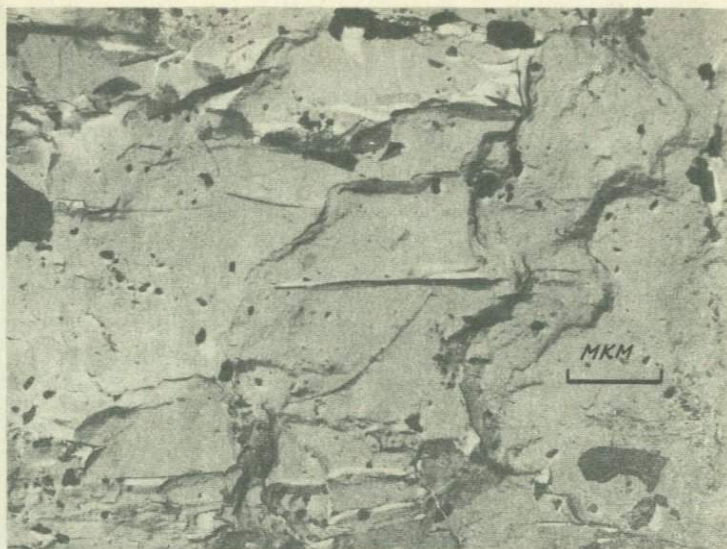


Фиг. 6. Грубоблочная структура микроклина кварц-полевошатовой жилы

Микроклины рудной брекчии характеризуются меньшей степенью триклинности ($\Delta\rho = 0,7-0,92$) по сравнению с безрудными ($\Delta\rho = 0,94-1,0$). По соотношению ИК-спектроскопических параметров А и С они занимают промежуточное положение ($A = 0,3-0,35$, $C = 0,4-0,5$) между микроклинами мигматитов и анатектитов ($A = 0,35-0,4$, $C = 0,3-0,4$) и гидротермальных кварц-полевошпатовых жил ($A = 0,3-0,4$, $C > 0,5$). Электронно-микроскопическое изучение выявило крупноблочное строение микроклин безрудных пород (фиг. 6). Блоки обычно имеют неправильную форму и лишь в единичных случаях (вкрапленники в милонитах) хорошей огранки. Микроклины из рудных пород имеют более мелкоблочную структуру, часто с хорошо оформленными короткостолбчатыми субпараллельно ориентированными блоками (редко встречаются блоки округлой или изометричной формы), повторяющими морфологию кристаллов (фиг. 7). Так же как в случае пегматитов, микроклины рудоносных пород более значительно замещены вторичными слоистыми силикатами по сравнению с безрудными. Здесь в составе слоистых силикатов обычно присутствуют два минерала: галлуазит и слюда.

3. К третьей группе относятся амазониты из самых разнообразных пород: кварц-амазонитовых жил и амазонитизированных гнейсов зон активизации протерозоя, из редкометальных гранитоидов и кварц-амазонитовых жил. Формирование амазонитсодержащих гранитоидов связано с сегрегацией и перекристаллизацией первичного КШШ в надкритической стадии, образование амазонита кварц-полевошпатовых жил большей частью обязано гидротермальным растворам. Все амазонитсодержащие породы являются потенциально танталоносными и формировались в условиях значительной активности летучих компонентов, особенно фтора. Различия между амазонитами рудоносных и потенциально рудоносных пород заключаются в большем совершенстве структуры последних. По сравнению с микроклинами предыдущих групп для них характерны максимальные значения ИК-спектроскопических параметров ($A > 0,35$; $C > 0,4$). Электронно-микроскопическое изучение КШШ выявило только различия между амазонитами гранитоидных и жильных пород (без учета их рудоносности). Прежде всего все амазониты отличаются от иных микроклин очень характерной блочной структурой, с четко ограниченными блоками изометричной или несколько удлиненной формы (фиг. 8). Амазониты гранитоидных пород характеризуются крупноблочным, а гидротермальных — мелкоблочным строением с весьма хорошей огранкой субпараллельно ориентированных блоков, но иногда мелкая блочность бывает нечетко выраженной. В отличие от микроклин редкометальных пегматитов амазониты рудоносных пород значительно меньше замещены вторичным слоистым силикатом. Весьма стабильное содержание в них рубидия ($0,6-0,8\%$ Rb_2O) и отсутствие рубидийсодержащих вторичных слоистых силикатов, возможно, свидетельствуют об изоморфном вхождении рубидия в амазониты.

Все микроклины, а особенно амазониты, протравляются в HF значительно быстрее и легче (травятся даже в парах HF), чем ортоклазы. Степень травления увеличивается (при одном времени травления) от грубоблочных разновидностей к мелкоблочным. При травлении



Фиг. 7. Мелкоблочная структура микроклина из рудной брекчии



Фиг. 8. Блочная структура амазонита из редкометального гранита

КПШ в HF обычно образуется гиератит (K_2SiF_6), а в богатых натрием КПШ—гиератит и малладрит (Na_2SiF_6). Интересно то, что щелочи не оказывают воздействия на КПШ¹, за исключением микроклинов из пегматитов, образованных в условиях щелочной среды.

Таким образом, типоморфизм КПШ по данным ИК-спектроскопии и электронной микроскопии заключается в следующем.

1. КПШ рудоносных комплексов по сравнению с безрудными характеризуются меньшим совершенством кристаллической структуры; ИК-спектроскопические характеристики, характеризующие распределение Al по структурным позициям, подчеркивают провинциальные особенности КПШ.

2. Электронно-микроскопическое изучение выявило:

а) резкое различие в строении ортоклазов и микроклинов, выраженное в появлении структур распада в ортоклазах и блочном строении микроклина; промежуточными можно считать в различной степени перекристаллизованные ортоклазы, в которых появляется дополнительная микроклиноватая фаза; для перекристаллизованных участков характерны грубоблочное строение, деформационное полисинтетическое двойникование, присутствие реликтовых участков со структурами распада;

б) блочное строение микроклинов; для первичных характерно КПШ грубоблочное строение с блоками хорошей огранки, часто субпараллельной ориентировки; с увеличением степени перекристаллизации КПШ уменьшается размер блоков; микроклины, образованные путем перекристаллизации ортоклаза, нередко содержат реликтовые участки (в виде отдельных блоков) со структурами распада; обычно микроклины мелкоблочного строения характерны для рудоносных комплексов;

в) высокие содержания в микроклинах редкометалльных пегматитов микровключений слоистых силикатов, в которых иногда концентрируются редкие щелочи; амазониты редкометалльных гранитов не содержат микровключений, и редкие щелочи в них, видимо, изоморфные;

г) увеличение степени травления в HF и в других кислотах от ортоклазов к мелкоблочным микроклинам и амазонитам; скорость и интенсивность травления КПШ могут служить диагностическими признаками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.К. Кривоконева, Л.С. Солнцева. Сопоставление рентгенографических и ИК-спектроскопических характеристик структурного состояния калиевых полевых шпатов. — В кн.: Рентгенография минерального сырья. М., 1978. Ротапринт.
2. Marmo Vladi. Orthoclase and microcline granites. — Am. Journ. Sci., vol. 256, 1958.
3. G. Wyart and G. Sabatier. Transformations mutuelles des feldspath alcalins; reproduction du microcline et de l'albite. — Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr., 1956, 79.

¹ Максимальное время травления 10 мин.

Г.Г. Родионов, А.Г. Бушев, Е.Н. Калугин

**ТИПОМОРФИЗМ
ЭВТЕКТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ
ПЕГМАТИТОВ РАЗНЫХ ФОРМАЦИЙ**

В последнее время установлено, что пегматиты разной полезной минерализации — слюдоносные, редкометалльные, хрусталеносные и редкоземельные — формируются в различных геологических условиях и в различных породах по составу и степени регионального метаморфизма. Так, слюдоносные пегматиты приурочены к областям развития пород кианит-альмандиновой субфации амфиболитовой фации метаморфизма, редкометалльные — кордиерит-антофиллитовой субфации этой же фации метаморфизма, редкоземельные — к гранулитовой и хрусталеносные — к зеленосланцевой фациям метаморфизма. По данным Г.Г. Родионова и А.И. Гинзбурга [8, 9, 24], эти пегматиты образуются на различных глубинах и в условиях отличающихся литостатических давлений. На основании этого было сформулировано понятие о пегматитовых формациях [25].

Сравнительное изучение пегматитов разных формаций — слюдоносных, редкометалльных, редкоземельных и хрусталеносных — показало, что типоморфными особенностями обладают как отдельные минералы, так и минеральные ассоциации, образующиеся в одни и те же этапы процесса пегматитообразования. Типоморфизм последних наиболее четко выявляется на примере пегматитов графической структуры. В пегматитовых телах разных формаций они занимают одинаковое закономерное пространственное положение, что определяет возможность сопоставлять их особенности. Решение этого вопроса имеет прямое отношение к общей проблеме генезиса пегматитов графической структуры (письменных гранитов), природа образования которых рассматривается различно. Одни исследователи считают, что полевой шпат и кварц графических пегматитов кристаллизуются из расплава одновременно по типу эвтектики [23, 26, 3, 4, 30, 31, 34, 35, 42, 43], другие — как образования, возникающие в результате перекристаллизации исходных аплитов и гранитов [13, 21, 22, 32], третьи отстаивают положения о метасоматическом развитии кварцевых вростков по крупным кристаллам полевых шпатов, образовавшимся также метасоматическим путем [37, 38, 44].

В последующие годы на основе различных методов определения палеотемператур и давлений появилось большое количество работ, посвященных определению условий образования пегматитов [1, 2, 5, 10, 14, 16—19, 36], а также ряд работ по экспериментальным исследованиям силикатных систем [6, 7, 11, 15, 20, 33, 39].

Петрологический анализ пегматитов разных формаций, проведенный авторами [26, 27, 29], позволил показать, что процесс кристаллизации в них проходит одни и те же этапы, но на разных глубинах и при разных давлениях и температурах, что и определяет их различную полезную минерализацию: мусковит, берилл, сподумен, топаз, горный хрусталь.

Следует отметить, что начальная температура кристаллизации сходных минеральных ассоциаций — наименьшая для слюдоносных пегматитов (500–600°C) и наибольшая для хрусталеносных (700–1100°C). Давление имеет обратный порядок: максимальное — для слюдоносных (6–8 кбар) и наименьшее — для хрусталеносных (1–3 кбар). Редкометалльные пегматиты по всем параметрам занимают промежуточное положение.

На ранних этапах исследований пегматитов [31] считалось, что зональные пегматитовые жилы (слюдоносные, редкометалльные, хрусталеносные) формировались при постепенном падении температуры от 900 до 400°C и ниже в течение десяти геофаз (А, В, С, D, . . . , L). Так, формирование слюдоносных пегматитов связывалось с геофазами D–E (600–500°C), редкометалльных — F–G (500–400°C) и т.д., т.е. промышленная ценность пегматитов ("специализация") зависела от степени их "вызревания". Образование графических пегматитов во всех формациях происходило в начальные этапы становления пегматитов — в геофазу С (700–600°C) с постоянным количественным соотношением кварца и полевого шпата.

Изучение показало, что в зональных пегматитовых телах любой формации выделяются пегматиты графической структуры кварц-плагиоклазового и кварц-микроклинового составов. Первые располагаются за аплитовидными или гипидиоморфнозернистыми пегматитами, а вторые — ближе к центру жилы.

Наличие сходных минеральных ассоциаций в пегматитах разных формаций создает хорошие условия для сравнительного изучения их типоморфных особенностей и условий образования.

Пегматиты графической структуры микроклинового состава. В наиболее ранних работах было впервые отмечено закономерное положение кварцевых вростков во вмещающем их полевоом шпате, обращено внимание также на постоянство состава и высказана мысль об одновременной кристаллизации обоих минералов по типу эвтектики [30, 31].

В наших работах [26, 28, 29] были приведены дополнительные данные, основанные на изучении строения графических сростаний кварца и полевого шпата, свидетельствующие об эвтектической природе графических пегматитов. Ниже приводятся результаты исследований, касающиеся типоморфизма графических пегматитов разных формаций, подтверждающие тот же вывод.

Теоретический состав пегматитов графической структуры, согласно Фогту, должен быть строго определенным: 74,25% микроклина и 25,75% кварца; по Иогансону и Ферсману — соответственно 75,5 и 24,5% [31]. Однако результаты исследований пегматитов разных формаций выявили непостоянство таких соотношений (табл. I).

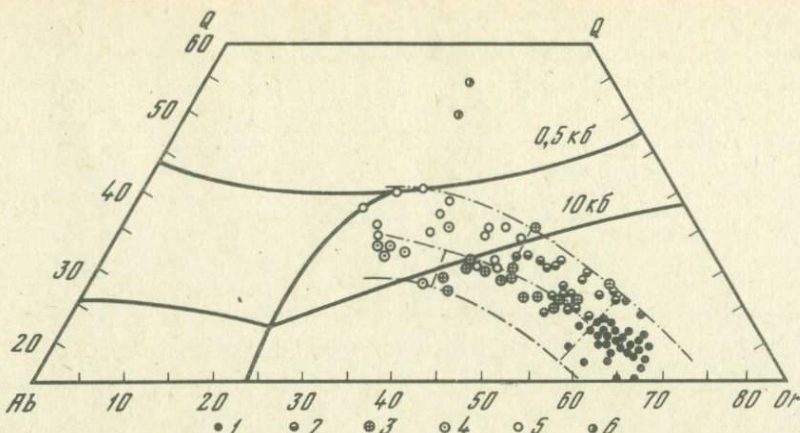
В пегматите графической структуры кварц-микроклинового состава из слюдоносных пегматитов количество кварца по многочисленным определениям варьирует от 18 до 23%. Переменное количественное соотношение минералов послужило одним из доводов против эвтектической природы формирования письменного гранита и использовалось как аргумент при доказательстве возникновения пегматитов графической

Таблица 1

Химический и минеральный составы микроклиновых графических пегматитов

Компонент	Формации и типы пегматитов						
	слюдоносные	редкометалльные		редкоземельные	хрусталеносные		
		с бериллом и сподуменом	с драгоценными камнями		флюорит-редкоземельные	с топазом и бериллом	с цирконосиликатами
Химический состав, %							
SiO ₂	70,72	73,43	74,04	73,16	75,29	75,44	75,20
Al ₂ O ₃	15,87	14,57	13,96	13,54	13,01	12,19	6,47
Fe ₂ O ₃	0,65	0,35	0,50	1,25	0,98	2,71	4,21
FeO							
MgO							
MnO	0,35	0,23	0,43	1,08	0,54	0,36	0,24
CaO	1,96	2,42	2,33	2,27	3,62	2,49	4,81
Na ₂ O	10,15	8,96	8,43	7,76	5,71	5,65	3,99
K ₂ O	0,54	0,16	0,37	0,79	0,35	1,05	1,08
Прочие	100,24	100,10	100,05	99,85	99,50	99,89	99,82
Сумма	Минеральный состав, %						
Микроклин	78	76	72	71	69	62	46
Кварц	22	24	28	29	31	38	54
Количество определений	10	5	5	10	7	5	2

структуры в результате перекристаллизации [13, 21, 22] или кремниевое метасоматоза [12]. Проведенные нами исследования показали, что количество кварца в пегматите графической структуры зависит от физико-химических условий образования каждой конкретной жилы. Так, в Мамско-Чуйском слюдоносном регионе, по данным декрепитации, установлено, что пегматиты графической структуры из жил, содержащих аксессуарный берилл (слюдяно-редкометалльные), кристаллизуются при более высокой температуре — 525–550°C, чем из пегматитовых тел чисто слюдоносных — 480–520°C. Последнее соответственно отражается и на особенностях их состава. Так, содержание кварца в первом случае составляет 25%, Na₂O в составе микроклина — 2,95%, а во втором — кварца — 18–23% и Na₂O — 1,67%. Отмеченная особенность в формировании пегматитов графической структуры кварц-микроклинового состава подтверждается и по двуполевошпатовому геотермометру: для жил с аксессуарным бериллом — 520–560°C, для чисто слюдоносных — 480–520°C.



Фиг. 1. Положение микроклиновых графических пегматитов на диаграмме альбит – ортоклаз – кварц

1 – слюдоносные; 2 – редкометалльные; 3 – редкоземельные; 4 – флюорит-редкоземельные; 5 – хрусталеносные; 6 – редкоземельные с цирконосиликатами

Эта закономерность изменения количества кварца в составе эвтектики от РТ-условий образования наиболее отчетливо выражена при сравнении пегматитов графической структуры разных формаций (см. табл. 1). Содержание кварца в письменных гранитах из слюдоносных пегматитов, как видно из табл. 1, колеблется от 18 до 23%, в редкометалльных пегматитах оно возрастает до 24–28%, в редкоземельных – 29% и хрусталеносных – до 30–54%. Таким образом, наблюдается закономерное увеличение количественной роли кварца в эвтектической системе от пегматитов больших глубин к пегматитам малых глубин. В этом же порядке происходит увеличение и содержания альбитовой составляющей в микроклине от слюдоносных пегматитов к хрусталеносным с 14 до 37%. Кроме того, изменяются количества основных окислов, входящих в состав кварц-кальципатовой эвтектики: увеличивается содержание SiO_2 и Na_2O , но уменьшается Al_2O_3 и K_2O (см. табл. 1; фиг. 1).

Минералотермометрические исследования показали, что температура кристаллизации микроклиновых графических пегматитов месторождений разных формаций – от слюдоносных (480–520°C) к редкометалльным (600–650°C) и хрусталеносным (700–780°C) – возрастает. Вместе с тем при формировании слюдоносных пегматитов давление, по данным В.М. Макагона [36], было наибольшим (5,7–6,5 кбар), а хрусталеносных [5] – наименьшим (1,5–3 кбар).

Закономерное изменение состава эвтектики в зависимости от РТ условий кристаллизации было доказано экспериментальными исследованиями в системе ортоклаз – кварц [39].

Следует обратить внимание на своеобразное положение графических пегматитов из редкоземельного и флюорит-редкоземельного типа жил (см. табл. 1, фиг. 1). Первые характеризуются несколько меньшими содержаниями кварца относительно редкометалльных пегматитов, но при

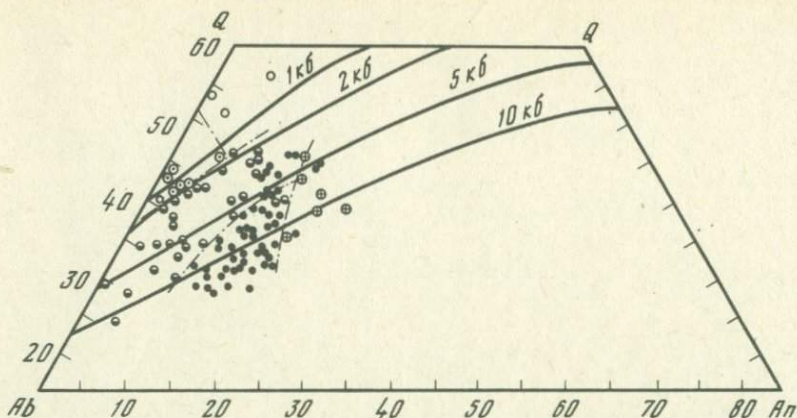
Таблица 2

Химический и минеральный составы плагиоклазовых графических пегматитов

Компонент	Формации и типы пегматитов				
	слодоносные	редкометалльные	редкоземельные	хрусталеносные	
				флюорит-редкоземельные	с топазом и бериллом
Химический состав, %					
SiO ₂	72,30	74,81	75,19	77,34	79,34
Al ₂ O ₃	16,60	13,70	14,95	12,87	11,94
Fe ₂ O ₃	1,09	2,19	0,63	1,13	1,49
FeO					
MgO					
MnO					
CaO	2,90	1,39	2,91	0,93	0,61
Na ₂ O	5,51	5,38	5,27	5,46	4,52
K ₂ O	0,94	1,27	0,59	1,71	1,49
Прочие	0,57	1,00	0,64	0,39	0,75
Сумма	99,90	99,74	100,18	99,83	100,14
Минеральный состав, %					
Плагиоклаз (№)	(28) 69,0	(12) 63,0	(31) 62,0	(7) 60,0	(8) 58,0
Кварц	31,0	37,0	38,0	40,0	42,0
Количество определенных	8	6	3	5	3

близком содержании альбитовой составляющей в калиевом полевоом шпате. Графические пегматиты флюорит-редкоземельного типа имеют аналогичные особенности по отношению к хрусталеносным пегматитам. Формирование редкоземельных и флюорит-редкоземельных пегматитов происходило при давлении летучих компонентов, близких к редкометалльным и хрусталеносным пегматитам, но при несколько пониженных температурах. Эта особенность обусловлена влиянием на кристаллизацию эвтектики летучих компонентов, таких, как хлор и фтор, количество которых в пегматитах редкоземельного и флюорит-редкоземельного типа достигает значительных величин. Наличие фтора в расплаве, как известно, значительно снижает температуру кристаллизации.

Плагиоклазовые графические пегматиты. В графических пегматитах кварц-плагиоклазового состава в отличие от кварц-микроклиновых кварцевые вроски чаще имеют неправильную или каплевидную форму, реже они образуют хорошо выраженную клинопись. Кристаллы плагиоклаза, вмещающего кварцевые вроски, достигают часто крупных размеров. В шлифах индивиды двойников плагиоклаза имеют четкое па-



Фиг. 2. Положение плагиоклазовых графических пегматитов на диаграмме альбит – анортит – кварц

раллельное расположение, которое не нарушается пересекающими их кварцевыми вростками. Последнее опровергает представление о том, что появление кварцевых вросток в полевом шпате связано с его предварительным дроблением.

Обращает внимание, что химический и минеральный состав кварц-плагиоклазовых графических пегматитов от слюдоносных к хрусталеносным также закономерно изменяется. При этом отмечается тенденция к увеличению содержания кремнезема, окиси калия и уменьшению количества глинозема, окиси кальция и натрия (табл. 2).

В слюдоносных пегматитах графической структуры количество кремнезема составляет 70–72%, что значительно меньше, чем в редкометальных (73–75%), редкоземельных (74–76%) и хрусталеносных (77–79%). И, наоборот, отмечается наибольшее количество глинозема – 16,60% по сравнению с редкометальными (13,70%) и хрусталеносными (11,94%). Содержание СаО от слюдоносных к хрусталеносным уменьшается от 2,90 до 0,61%. Исключение составляют редкоземельные пегматиты, которые, как отмечено выше, кристаллизуются в специфических условиях. Особенности в изменении химического состава наглядно иллюстрируются различным положением пегматита графической структуры кварц-плагиоклазового состава на диаграмме альбит-анортит-кварц (фиг. 2).

Соотношение кварца и плагиоклаза также закономерно изменяется. В графических пегматитах слюдоносной формации количество кварца составляет 24,4–33,0%, редкометальной – 34,4–38,5% и хрусталеносной – самое высокое – 40,0–44,0%. Основность плагиоклаза уменьшается от слюдоносных к хрусталеносным пегматитам. В наиболее глубоких слюдоносных пегматитах плагиоклаз более основной: олигоклаз – андезин № 28–32, в редкометальных – олигоклаз № 13–23 и в хрусталеносных – альбит № 5–8. В редкоземельных пегматитах состав плагиоклаза близок плагиоклазу из слюдоносных пегматитов.

Закономерное увеличение кварца в пегматитах и изменение основности плагиоклаза в зависимости от РТ условий кристаллизации хорошо под-

тверждаются результатами экспериментальных исследований систем альбит-кварц-вода и анортит-кварц-вода [39, 40, 41]. Так, плагиоклазовые графические пегматиты в слюдоносных жилах образуются при больших давлениях, но при более низких температурах по сравнению с редкометальными и хрусталеносными: по альбит-анортит-кварцевому геотермометру температура кристаллизации плагиоклазовых пегматитов в жилах слюдоносной формации составляет 600–650°C, в редкометальных 650–700°C и хрусталеносных – 700–1000°C. Изменение давления при этом имеет обратный порядок: для слюдоносных оно составляет 5–6 кбар, а для хрусталеносных – 1–2 кбар.

Таким образом, из приведенных материалов можно сделать вывод, что состав минеральной ассоциации, представленной плагиоклазовыми графическими пегматитами, зависит от РТ условий кристаллизации, а не от интенсивности процессов замещения или сегрегации.

ВЫВОДЫ.

1. Пегматиты графической структуры кристаллизуются непосредственно из расплава. Полевой шпат и кварц письменных гранитов возникают одновременно; закономерно срастаясь, они образуют четко выраженную минерально-парагенетическую ассоциацию.

2. Графические пегматиты разных формаций в зависимости от РТ условий образования закономерно изменяют свой химический состав, количественные соотношения кварца и полевых шпатов, а также физико-химические свойства слагающих минералов.

3. Выявленные типоморфные особенности состава отдельных минералов и парагенетических ассоциаций минералов могут использоваться для определения формационной принадлежности пегматитов, что является важным поисковым критерием пегматитов разных формаций при оценке новых территорий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Ш. Базаров. Изменение физико-химических условий в процессе формирования пегматитов Центрального Казахстана. – В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 1.
2. Т.Ю. Базаров, И.Т. Бакуменко, В.П. Костюк, Л.И. Панина, В.С. Соболев, А.И. Чепуров. Магματοгенная кристаллизация по данным изучения включений. Новосибирск: Наука, 1975.
3. И.Т. Бакуменко. Закономерные кварц-полевошпатовые срастания в пегматитах и их генезис. М.: Наука, 1966.
4. И.Т. Бакуменко. О структурных соотношениях в "индукционных" письменных пегматитах. – Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 2-я серия, 1966, ч. 95, вып. 4.
5. И.Т. Бакуменко. О процессах образования высокотемпературных зон пегматитов. – В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 1.
6. К.В. Бернем. Гидротермальные флюиды магматической стадии. – В кн.: Геология гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970.
7. К.В. Бернем. Система $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ -термодинамическая модель магм. – В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М.: Наука, 1975.
8. А.И. Гинзбург. О влиянии внешнего давления на ход пегматитового процесса. – В кн.: Вопросы геологии и генезиса пегматитов. Геология месторождений редких элементов. М.: Недра, 1964, вып. 22.
13. Зак. 1704

9. *А.И. Гинзбург, Г.Г. Родионов.* О глубинах образования гранитных пегматитов. — Геол. рудн. месторожд. М.: Недра, 1960, № 1.
10. *Ю.А. Долгов.* Геологическая интерпретация температур и давлений при минералообразовании. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1965.
11. *В.А. Жариков, И.П. Иванов, В.И. Фонарев.* Минеральные равновесия в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. М.: Наука, 1972.
12. *М.А. Завалишин, И.К. Карпов.* О метасоматической природе микроклиновой графики пегматитов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 2-я серия. 1963, ч. 92, вып. 6.
13. *А.Н. Заварицкий.* О пегматитах как образованиях промежуточных между изверженными горными породами и рудными жилами. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1947, ч. 76, № 1.
14. *А.И. Захарченко.* Камерные пегматиты и их термодинамические и химические особенности формирования. — В кн.: Пегматиты (минералогия, генезис и промышленная оценка). Л.: ЛГИ, 1972.
15. *А.А. Кадик, Е.Б. Лебедев, П.И. Хитров.* Вода в магматических расплавах. М.: Наука, 1971.
16. *И.К. Карпов.* Применение термометрических расчетов к анализу минеральных равновесий в мамских пегматитах. — Геол. и геофиз., 1965, № 10.
17. *Б.Е. Карский, Б.И. Зорин.* Газово-жидкие включения в мусковите из пегматитов Мамского района. — В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия. М.: Наука, 1968, т. 2.
18. *В.М. Макагон.* О температурах образования и послемагматического изменения слюдоносных пегматитов Мамского района. — В кн.: Геохимия пегматитов Восточной Сибири. М.: Наука, 1971.
19. *В.М. Макагон, Б.М. Шмакин.* Физико-химические параметры процессов образования и изменения мусковитовых пегматитов Мамского района. — В кн.: Ежегодник 1968. Иркутск: Сиб. ГЕОХИ, 1969.
20. *В.В. Наседкин.* Петрогенезис кислых вулканитов. М.: Наука, 1975.
21. *В.Д. Никитин.* Основные черты генезиса керамических пегматитов Южной Карелии. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1949, ч. 78, вып. 3.
22. *В.Д. Никитин.* Строение и генезис письменных гранитов в пегматитовых жилах. — Зап. Ленингр. горн. ин-та, 1958, т. 33, вып. 2.
23. *Г.Г. Родионов.* Типы слюдоносных пегматитовых жил и их промышленная оценка. — Труды ВИМС. Нов. сер., 1959, вып. 4.
24. *Г.Г. Родионов.* Закономерности размещения пегматитовых полей в Саяно-Становой области Сибири. — В кн.: Металлогения докембрийских щитов и древних подвижных зон. Киев: Изд-во АН УССР, 1960, ч. 1.
25. *Г.Г. Родионов.* Классификация пегматитов и особенности процесса пегматитообразования. — В кн.: Геология месторождений редких элементов (Вопросы геологии и генезиса пегматитов). М.: Недра, 1964, вып. 22.
26. *Г.Г. Родионов, А.Г. Бушев, Е.Н. Калугин.* Особенности пегматитов, вызываемые условиями образования. — Геол. рудн. месторожд., 1976, № 6.
27. *Г.Г. Родионов, А.Г. Бушев, Е.Н. Калугин.* Типоморфные особенности минералов пегматитов разных формаций. — В кн.: Мусковитовые пегматиты СССР. Л.: Наука, 1975.
28. *Г.Г. Родионов, Е.Н. Калугин, Л.И. Баландина, Н.С. Петрова.* О природе и соотношениях графических и блоковых пегматитов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1972, № 8.
29. *Г.Г. Родионов, Е.Н. Калугин, А.Г. Бушев.* Магматогенные пегматиты. — В кн.: Слюдоносные пегматиты. М.: ВИМС, 1974.
30. *А.Е. Ферсман.* Письменная структура пегматитов и причины ее возникновения. — Изв. АН СССР. Сер. 6, 1915.
31. *А.Е. Ферсман.* Пегматиты. М.: Изд-во АН СССР, 1940.
32. *Ф.Л. Хесс.* Пегматиты Западных штатов. — В кн.: Геология рудных месторождений Западных штатов США. М.; Л., 1937.

33. Н.И. Хитаров, Е.Б. Лебедев. Влияние летучих компонентов на вязкость и электропроводность силикатных расплавов. — В кн.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М.: Наука, 1975.
34. Б.В. Чесноков. Измерение кристаллов при помощи столика Е.С. Федорова и бинокулярной лупы. — Труды Свердлов. горн. ин-та. 1960, вып. 35.
35. Б.В. Чесноков. К вопросу о строении письменных гранитов. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 2-я серия, 1963, ч. 92, вып. 3.
36. Б.М. Шмакин, В.М. Макагон. Физико-химические условия процессов формирования мусковитовых пегматитов. — В кн.: Докл. I Междунар. геохим. конгр. М., 1972, т. 3, кн. 2.
37. F.K. Drescher-Kaden. Beiträge zur Kenntnis der Migmatit und Assimilationsbildungen sowie der synantetischen Reaktionsformen. — Chem. Erde, 1942, Bd. 14, N 3.
38. F.K. Drescher-Kaden. Die Feldspat-Quarz-Reaktionsgefüge der Granite und Gneisse. — Miner. und Petrogr. Einzeldarstell., 1948, Bd. 1.
39. W.C. Luth. The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2$ and $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{—SiO}_2$ to 20 kbar and the relationship between H_2O content $P_{\text{H}_2\text{O}}$ and P_{total} in granite magmas. — Amer. J. Sci., 1969, vol. 267A.
40. D.B. Steward. System $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{—SiO}_2\text{—H}_2\text{O}$. — Bull. Geol. Soc. Amer., 1958, vol. 69, N 12/2.
41. J.F. Schairer, N.L. Bowen. The system anorthite-leucites — silica. — Bull. Soc. geol. Finland, 1947, vol. 67, N 140.
42. J.H.L. Vogt. — Norske vidensk. selsk. forhandl. (О дорастании письменного гранита), 1929, № 25.
43. J.H.L. Vogt. The physical chemistry of the magmatic differentiation of igneous rocks. Skrifter Utgitt av Det Norske Videnskaps — Akademie i Oslo. — J. mat.-naturw. Kl., 1930, N 3.
44. E.E. Wahlstrom. Graphic granite. — Amer. Miner., 1939, vol. 24, N 11.

УДК 552.18 (470.21)

М.Н. Соколова, Б.Е. Боруцкий

УЛЬТРААГПАЙТОВЫЙ ТИП МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ В ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ

Щелочные породы, как известно, подразделяются на два типа — миаскитовый и агпайтовый, различающиеся главным образом содержанием щелочей в слагающих их минералах [5]. Поэтому можно выделить два типа минеральных ассоциаций — миаскитовый и агпайтовый. Своеобразная "промежуточная" ассоциация минералов, отличающаяся повышенной ролью кальция и стронция, описана А.И. Гинзбургом и А.М. Портновым [6] в массиве Бурпала (Прибайкалье), занимающем промежуточное положение между типичными миаскитовыми и агпайтовыми породами.

В последние годы в Хибинском и Ловозерском массивах нефелиновых сиенитов обнаружены специфические минеральные ассоциации, характеризующиеся широким развитием минералов с необычно высоким содержанием калия и натрия. Детальные минералогические исследования позволили выявить степень распространенности этих минералов и их типоморфные особенности [3, 9, 13, 17]. В отличие от типичных для нефелиновых сиенитов миаскитовых и агпайтовых ассоциаций минералов

этот тип ассоциаций целесообразно рассматривать как самостоятельный — ультраагпаитовый [2, 10, 15, 16].

Классическим примером широкого развития разнообразных минералов агпаитовых ассоциаций является Ловозерский массив [4, 12]. Кроме того, в Ловозере на горе Карнасурт установлены своеобразные ультращелочные пегматиты и гидротермалиты, генетически связанные с пойкилитовыми нефелиновыми и содалитовыми сиенитами [3, 11, 17], выделенные А.П. Хомяковым [16] как ультраагпаитовый тип пегматитов. Они сложены богатыми натрием породообразующими минералами — нефелином, содалитом, уссингитом. Однако полевой шпат в отличие от высоконатриевых полевых шпатов в породах массива является чисто калиевым микроклином. В отличие от умеренно щелочных (агпаитовых) соединений титана, ниобия и циркония, в ультраагпаитовых пегматитах Ловозерского массива развиты минералы (см. таблицу) с предельно высокими концентрациями щелочных металлов (главным образом Na), летучих (в основном Cl или H_2O) и редких элементов. В их числе титаносиликаты (ломоносовит, мурманит, борнеманит, вуоннемит, лапландит, лейкофенит, нарсарсукит, натисит, зорит, ильмаюкит, пенквилсит, казаковит); цирконосиликаты (цирсиналит, ловозерит, нордит); своеобразные натриевые силикаты (раит, сажинит, фосинаит, серандит, ловдарит), фосфаты (беловит), галогениды (виллиомит, галит), а также в незначительных количествах сульфиды, в состав которых входит натрий (эрдит) или калий (джерфишерит¹, расвумит). Как отмечает А.П. Хомяков [16], ультраагпаитовая ассоциация характеризуется неустойчивостью ряда минералов, легко замещающихся гидратными аналогами в эпитермальных или гипергенных условиях и при взаимодействии с воздухом (псевдоморфозы ловозерита по цирсиналиту, эпистолита по вуоннемицу, мурманита по ломоносовиту).

Для Хибинского массива характерны минеральные ассоциации трех типов: миаскитового, агпаитового и ультраагпаитового [2], что свидетельствует о широких вариациях щелочности минералообразующей среды, достигавшей максимальных значений при формировании пород и пегматитов, развитых в Центральной его дуге.

Отдельные минералы, относящиеся к ассоциации ультраагпаитового типа, отмечались здесь многими исследователями. Е.М. Еськовой с соавторами в 1954 г. был описан шербаковит, П.К. Семеновым в 1959 г. — виллиомит, И.П. Тихоненковым с соавторами в 1960 г. — вадеит и т.д. Целый ряд минералов этой ассоциации (пектолит, дельхайелит, ломоносовит и новые минералы — канасит, фенаксит, натрофосфат) был найден и детально изучен М.Д. Дорфманом [7] в гигантском пегматите, вскрытом штольной Материальная на месторождении Юкспор.

Близкая по типу, но еще более разнообразная минерализация была установлена вслед за этим во многих пегматитах гигантского пегмати-

¹ Вызывает недоумение отсутствие указаний на определение Cl в анализе джерфишерита из пород Ловозерского массива [8], хотя Cl является характерным элементом джерфишерита, установлен во всех анализах этого минерала из Хибин, Якутии, Тажерана и других месторождений и, как показала расшифровка его структуры М.Т. Дмитриевой, занимает в ней вполне определенную позицию.

тового поля в толще массивных уртитов, подстилающих апатитовое рудное тело, на центральных апатитовых месторождениях — Кукисвумчорр, Юкспор и Расвумчорр [13]. Кроме массивных уртитов, представляющих основную область распространения минералов ультраагпаитовых ассоциаций в Хибинском массиве, они встречаются в том же районе в рисчорритах, покрывающих рудное тело, и особенно широко развиты в залегающих среди них пегматитах, например на месторождении Расвумчорр (Апатитовый цирк и Плато Расвумчорр). В ходе систематических исследований минеральные ассоциации этого типа прослежены по кернам поисково-разведочных скважин и на флангах апатитовой дуги — от гор Партомчорр и Рисчорр на северо-западе до горы Коашва на юго-востоке [9, 10, 17]. Таким образом, ультраагпаитовый тип ассоциаций развит в пределах практически всей Центральной дуги Хибинского массива, сложенной рисчорритами и мельтейгит-уртитам, вмещающими апатитовое оруденение.

Типоморфными пороодообразующими минералами являются адуляровидный, существенно калиевый ортоклаз и обогащенный калием нефелин. Адуляровидный ортоклаз по морфологии, структуре и составу представляет собой уникальное образование (см. статью Б.Е. Боруцкого в этом сборнике). Такой полевой шпат неизвестен в нефелиновых сиенитах и уртитах других массивов, включая и Ловозерский. Похожие образования описаны в Мурунском и Сыннырском массивах, где распространены псевдолейцититы с кальсилитом, напоминающие в общих чертах хибинские рисчорриты. Одним из авторов [1] кальсилит был обнаружен и в пойкилитовых нефелиновых сиенитах Хибин. Темноцветные минералы представлены эгирин-диопсидом (в уртитах) или эгирином (в рисчорритах), но в рисчорритах очень широким развитием пользуется также биотит. Наряду с нефелином, в породах и пегматитах нередко содержится содалит.

Акцессорные минералы ассоциаций ультраагпаитового типа в сравнении с минералами агпаитовой ассоциации характеризуются более высокой щелочностью, сложным составом и представлены весьма редкими минеральными видами, обнаруженными только в Хибинах или в нескольких районах земного шара. Среди них преобладают титаносиликаты (ломоносовит, беталомоносовит, мурманит, щербаковит, ферсманит, тинаксит, илимаусит, коашвит, вуоннемит и др.), широко распространены цирконосиликаты (вадеит, келдышит, хибинскит, цирсианит, ловозерит), щелочные силикаты (пектолит, дельхайелит, канасит, фенаксит, фоснаит), калийсодержащие сульфиды (джерфшерит, расвумит) (см. таблицу). Характерным минералом этой ассоциации является также виллиомит, наблюдающийся в парагенезисе со многими из перечисленных выше минералов.

В участках гидротермального изменения пегматитов и в гидротермальных жилах Центральной дуги Хибинского массива развиты минералы более поздних стадий, в частности цеолитизации (сода, натрофосфат, барит, соединения углерода и др.). Они ассоциируют с ультраагпаитовыми минералами, но фактически не относятся к ультраагпаитовой ассоциации, так как образуются в условиях существенного понижения щелочности минералообразующих растворов.

Минералы	Формула
Калиевый полевой шпат	$KAlSi_3O_8$
Альбит	$NaAlSi_3O_8$
Нефелин	$KNa_3Al_4Si_4O_{16}$
Кальсилит	$KAlSiO_4$
Содалит	$Na_8[AlSiO_4]_6(Cl, S)_2$
Уссингит	$NaAlSi_3O_8 \cdot (OH)$
Пироксены	$(Ca, Na)(Mg, Fe^{3+})SiO_6$
Амфиболы	$(Na, Ca, K)_3(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})_5Si_8O_{22}(OH, F)_2$
Слюды	$K(Fe^{2+}, Mg, Li)_3[Si(Al, Fe^{3+})O_{10}](OH, F)_2$

Силикаты

Пектолит	$Ca_2Na[Si_3O_8(OH)]$
Серандит	$NaMnCa[Si_3O_8(OH)]$
Раит	$(Mn, Na)_2[Si_3O_7(OH)_2] \cdot 2H_2O$
Дельхайелит	$K_6Na_3Ca_4Al_2[Si_3O_8]_4(F, OH, Cl)_7$
Фенаксит	$(K, Na)_4Fe^{2+}[Si_4O_{10}]_2$
Канасит	$Ca_5Na_4K_2[Si_{12}O_{30}](OH, F)_4$
Фосинаит	$Na_3(Ca, TR)SiPO_7 \cdot H_2O$
Чкаловит	$Na_2BeSi_2O_6$
Умбозерит	$Na_2Sr_3TRSi_6O_{18}$
Натросилит	$Na_2Si_2O_5$
Сажинит	$Na_3CeSi_6O_{15} \cdot 6H_2O$

Титаносиликаты

Ломоносовит	$Na_3Ti_4Si_4(O, F)_{18} \cdot 2Na_3PO_4$
Беталомоносовит	$Na_3Ti_4Si_4(O, OH, F)_{18}Na_3H_3(PO_4)_2$
Мурманит	$Na_3Ti_4Si_4(O, OH, F)_{18} \cdot nH_2O$
Буоннемит	$Na_{11}TiNb_2Si_4O_{17} \cdot 2Na_3PO_4$
Борнеманит	$Na_4Ba_4Ti_9Mn_2Nb_3Si_{16}O_{69}F_3 \cdot 4Na_3PO_4$
Лампрофиллит	$(Sr, Ba)_2(Na, K)_2(Ti, Fe)Ti_2O_2[Si_4O_{12}](O, OH, F)_4$
Щербаквит	$(Na, K, Ba)_3(Ti, Nb)_2O_2[Si_4O_{12}]$
Лейкосфенит	$Na_4BaTi_2B_2Si_{10}O_{30}$
Илимаусит	$(Ba, Na, K)_7Ce(Ti, Nb, Fe)_3Si_8O_{28} \cdot 5H_2O$
Рамзаит	$Na_2Ti_2Si_2O_9$
Нарсарсуцит	$Na_2TiSi_4O_{11}$
Ринкит (ловчоррит)	$Na(Ca, Na)_2(Ca, TR)_4(Ti, Nb)[Si_2O_7]_2(O, F)_2F_2$
Стенструпин	$Na_3Ce_2MnP_5Si_5O_{18} \cdot 6H_2O$
Ферсманит	$(Ca, Na)_2(Ti, Nb)SiO_5(O, F)$
Тинаксит	$Na_2K_4Ca_3MnTi_2Si_{14}O_{38}(OH)_2$

Акцессорные

Распространенность, типоморфные особенности в массивах	
Хибинский	Ловозерский
Преобладает адуляровидный неупорядоченный ортоклаз, присутствует микроклин	Высокоупорядоченный микроклин
Отсутствует	Характерен
Богатый калием	Обогащенный натрием
Редок	Отсутствует
Типичен для обоих массивов	
Отсутствует	Характерен
Эгирин-диопсид, эгирин	Эгирин
Магнезиоарфведсонит, рихтерит	Магнезиоарфведсонит, реже магнезиорибекит
Биотит	Полилитнионит

Силикаты

Типичен для обоих массивов	
Редок (шизолит)	Типичен
Единичные находки	Редок
Широко распространен	Отсутствует
То же	"
Редок	"
Встречается в обоих массивах	
Отсутствует	Характерен
"	"
"	Редок
"	Характерен

Титаносиликаты

Типичен для обоих массивов	
Характерен для обоих массивов	
Редок	Типичен
Редок	Редок
Отсутствует	Характерен
Типичен для обоих массивов	
Типичен	Единичные находки
Отсутствует	Характерен
Единичные находки	Отсутствует
Типичен для обоих массивов	
Отсутствует	Характерен
Характерен для обоих массивов	
Отсутствует	Характерен
Типичен	Отсутствует
"	"

Таблица (окончание)

Минералы	Формула
Нептунит	$KNa_2Li(Fe, Mn)_2Ti_2Si_8O_{24}$
Ненадкевичит	$(Na, Ca, K)_6(Nb, Ti)_8[Si_4O_{12}](O, OH)_8 \cdot nH_2O$
Лабунцовит	$(K, Na, Ba)_{9,5}(Ti, Nb)_9[Si_4O_{12}]_4(O, OH)_{10} \cdot nH_2O$
Виноградовит	$Na_4Ti_4[Si_2O_6]_2[(Si, Al)_4O_{10}]O_4 \cdot nH_2O$
Казаковит	$Na_6MnTiSi_6O_{18}$
Натисит	Na_2TiSiO_5
Зорит	$Na_9NbTi_4Si_{12}O_{39} \cdot 14H_2O$
Ильмаюкит	$Na_2TiSi_3O_9 \cdot 6H_2O$
Пенквилсит	$(Na, Ca)_4Ti_2Si_8O_{22} \cdot 5H_2O$
Лапландит	$Na_4TiPSi_7O_{22}Cl \cdot 5H_2O$
Цирконосиликаты	
Вадеит	$K_2ZrSi_3O_9$
Келдышит	$Na_2ZrSi_2O_7$
Цирсиналит	$Na_6CaZrSi_6O_{18}$
Ловозерит	$(Na, Ca)_2ZrSi_6O_{12}(OH)_6$
Хибинскит	$K_2ZrSi_2O_7$
Нордит	$Na_3CeSrZrSi_6O_{17}$
Галогениды	
Виллиомит	NaF
Галит	NaCl
Сульфиды	
Джерфишерит	$K_6Na(Fe, Cu)_{24}S_{26}Cl$
Расвумит	KFe_2S_3
Эрдит	$NaFeS_2 \cdot 2H_2O$
Фосфаты	
Sr содержащий апатит	$(Ca, Sr, TR)_5(PO_4)_3(OH, F)$
Беловит	$NaCeSr_3P_3O_{12}F$
Нагрофосфат	$Na_6H(PO_4)_2F \cdot 17H_2O$
Сульфаты	
Барит	$BaSO_4$
Карбонаты	
Сода	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
Углеродистые соединения	
Битумы	$C_mH_nO_p$

Акцессорные

Распространенность, типоморфные особенности в массивах		
	Хибинский	Ловозерский
	Характерен для обоих массивов	
	То же	
	"	
	"	
Отсутствует		Характерен
"		"
"		"
"		"
"		"
"		"
Цирконосиликаты		
Типичен		Единичные находки
	Встречается в обоих массивах	
	Характерен для обоих массивов	
	То же	
Редок		Отсутствует
Отсутствует		Характерен
Галогениды		
	Типичен для обоих массивов	
	Встречается в обоих массивах	
Сульфиды		
Типичен		Редок
"		"
Отсутствует		Единичные находки
Фосфаты		
	Характерен для обоих массивов	
Отсутствует		Характерен
Характерен		Отсутствует
Сульфаты		
Характерен		Отсутствует
Карбонаты		
	Характерна для обоих массивов	
	Углеродистые соединения	
	Встречаются в обоих массивах	

Как показывает анализ минерального состава (см. таблицу), минералы ультраагпаитовых ассоциаций Хибинского массива характеризуются наиболее высоким содержанием щелочей и отличаются от Ловозерских высоким отношением калия к натрию. Для них характерно также значительное содержание галогенов при более существенной роли фтора по отношению к хлору в сравнении с минералами агпаитовых ассоциаций. В некоторых из них в заметных количествах присутствует вода, роль которой увеличивается в минералах цеолитовой стадии. К этой поздней стадии относится и выделение разнообразных самостоятельных углеродных соединений (импсонит, альбертит и др.), свидетельствующих о возрастании роли углерода. Намечается, таким образом, эволюция состава летучих от ранних стадий минералообразования (преобладание F и Cl) к поздним (возрастание роли воды и углерода).

Большое значение в минералах ультраагпаитовой ассоциации Хибинского массива имеет сера, играющая существенную роль на всех стадиях минералообразования. Но если на поздних стадиях выделялись только простые сульфиды свинца и цинка (галенит, сфалерит) и редко сульфаты (барит), то на ранних сера входила в состав не только сульфидов, но и силикатов (гакманит). Кроме обычных сульфидов железа и меди (пирротина, троилита, халькопирита), возникли уникальные по составу сульфиды (джерфишерит и расвумит), содержащие наряду с халькофильными литофильные элементы — калий, натрий и хлор. Хотя эти сульфиды рассеяны и не образуют промышленных концентраций, они являются типоморфными и широко распространенными минералами пород Центральной дуги.

В предыдущих работах авторов отмечалась одна из специфических черт минералов ультраагпаитового типа ассоциаций — неустойчивость многих минералов в условиях, отличных от условий их кристаллизации. Общеизвестны легкая растворимость в поверхностных водах виллиомита и натрофосфата и быстрое разрушение на воздухе прозрачных кристаллов соды, превращающихся в порошок термонатрита. Мурманит, как показали исследования и эксперименты Н.И. Забавниковой по обработке водой ломоносовита, является продуктом его изменения в природных условиях в результате выноса натрия, фосфора и гидратации [14]. Многообразие изменений ломоносовита можно выразить следующей схемой: ломоносовит → ненадкевичит, ломоносовит → тинаксит (более высокотемпературные гидротермальные); ломоносовит → мурманит → белянкинит, ломоносовит → белянкинит (низкотемпературные гидротермальные и гипергенные). Анализы дельхайелита, ринкита и ловозерита также свидетельствуют о легком выносе щелочных металлов в процессе их изменения. При обработке расвумита даже дистиллированной водой калий легко переходит в раствор, что указывает на неустойчивость этого минерала и объясняет наблюдающееся в анализах непостоянство отношения K/S. Все это свидетельствует об узком интервале P-T условий образования минералов ультраагпаитовых ассоциаций и предельно высокой щелочности минералообразующих растворов.

Как было показано авторами [2], формирование ассоциаций ультраагпаитового типа в Хибинском массиве связано с процессами перекрис-

таллизации первичномагматических нефелиновых сиенитов, мельтейгуртитов и пегматитов в них, сопровождавшимися калиевым метасоматозом, под действием высокотемпературных растворов высокой щелочности. Эти процессы проявились в отдельных участках Центральной дуги, главным образом вблизи апатит-нефелиновых рудных залежей. Находка минералов, относящихся к этим ассоциациям в пегматитах сложного состава среди апатит-нефелиновых пород, свидетельствует о наложении ультраагпаитовой минерализации также на апатитовое оруденение, на что указывает и появление в апатит-нефелиновых породах джерфшерита, выполняющего межзерновое пространство в апатитовом агрегате и трещинки в зернах апатита.

В результате сопоставления ультраагпаитовых ассоциаций Ловозерского и Хибинского массивов можно выделить основные общие черты ассоциаций ультраагпаитового типа. Это в первую очередь максимальная высокая щелочность минералов, значительная роль среди них алюмино-, титано- и цирконосиликатов, высокое содержание в минералах летучих — фтора, хлора, воды, углерода, а также серы и фосфора. Фосфор, как и сера, входит в состав силикатов (ловдарит, фосинаит) и, кроме того, ряда титаносиликатов (ломоносвит, беталомоносвит, борнеманит, вуонеманит, лапландит). В кристаллических структурах этих минералов фосфор занимает вполне определенную самостоятельную позицию, как, например, в ломоносвите и беталомоносвите. Для этих ассоциаций характерны сульфиды, содержащие щелочи (эрдит, расвумит), а также щелочи и хлор (джерфшерит).

Минералы ультраагпаитового типа образуются в условиях наивысшей основности минералообразующей среды, которая может определяться высокой концентрацией не только щелочей, но и щелочно-земельных элементов. Это, в частности, объясняет парагенезис высокощелочных минералов с кальциево-магнезиальными, такими, как эгирин-диопсид, магнезиоарфедсонит, пектолит, канасит, ферсманит и др. Образование минералов ультраагпаитового типа в специфических условиях обуславливает их крайнюю неустойчивость и объясняет легкость их замещения и разрушения при последующих процессах.

Характерной особенностью ассоциаций ультраагпаитового типа, как следует из изложенных выше данных, является преобладание минералов натрия или калия в зависимости от состава минералообразующей среды. Так, в Ловозерском массиве, сложном нефелиновыми сиенитами натриевого ряда, преобладают минералы с высоким содержанием натрия, не встречающиеся в богатых калием щелочных породах (натисит, сажинит, натросилит, лапландит, ловдарит и др.). С другой стороны, специфические ассоциации редких существенно калиевых минералов, неизвестных в Ловозере, но характерных для Хибин, встречаются в других нефелин-сиенитовых массивах калиевого ряда. Например, в калиевых метасоматитах Мурунского массива (Северо-Западный Алдан) развиты ортоклаз, кальсилит, канасит, чароит, вадеит, тинаксит, джерфшерит; в богатых калием щелочных эффузивах вулкана Нирагонго (Заир, Центральная Африка) описаны характерные для рассматриваемой ассоциации Хибинского массива ортоклаз, кальсилит, калиевый нефелин, дельхайелит.

Таким образом, минералообразование в щелочных породах происходило в условиях широких вариаций основности минералобразующей среды. При наивысшей щелочности (калиевой или натриевой) возникали специфические минеральные ассоциации, отличающиеся от известных ранее ассоциаций микснитового, апатитового (и промежуточного между ними) типов. На основании изложенного выше они представляют собой самостоятельный тип минеральных ассоциаций, который предлагается называть ультраапатитовым.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.Е. Боруцкий, А.И. Цепин, Ж.М. Кузнецов. Кальсилит из Хибинского массива нефелиновых сиенитов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 5.
2. Б.Е. Боруцкий, М.Н. Соколова, З.В. Шлюкова. Типоморфизм и условия образования минералов и минеральных ассоциаций в щелочных породах Хибинского массива. — В кн.: Состав и структура минералов как показатель их генезиса. М.: Наука, 1978.
3. И.В. Буссен, Е.М. Еськова, Ю.П. Меньшиков и др. Основные черты минералогии и геохимии ультращелочных пегматитов и гидротермалитов. — В кн.: Материалы по минералогии и геохимии щелочных комплексов пород Кольского полуострова. Апатиты: Изд-во Кол. фил. АН СССР, 1975.
4. К.А. Власов, М.В. Кузьменко, Е.М. Еськова. Ловозерский щелочной массив. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
5. В.И. Герасимовский. Характерные особенности минералогии пегматитов апатитовых нефелиновых сиенитов. — В кн.: Минералогия и генезис пегматитов: Международный геологический конгресс. XXII сессия. Доклады советских геологов. Проблема 6. М.: Недра, 1965.
6. А.И. Гинзбург, А.М. Портнов. О минеральных ассоциациях щелочных пород. — Геохимия, 1966, № 4.
7. М.Д. Дорфман. Минералогия пегматитов ийолит-уртитов горы Юкспор Хибинского массива. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
8. Т.Н. Ифантопуло, О.Е. Юшко-Захарова, М.С. Дубакина. Джерфишерит из Ловозерского массива. — Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 1.
9. Ю.Л. Капустин, А.П. Хомяков, Е.И. Семенов и др. Фосинаит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 5.
10. Е.Е. Костылева-Лабунцова, Б.Е. Боруцкий, М.Н. Соколова и др. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука, 1978, т. 1, 2.
11. Е.И. Семенова. Минералогическо-геохимические типы нефелин-сиенитовых дериватов. — В кн.: Минералогия пегматитов и гидротермалитов щелочных массивов. М.: Наука, 1967.
12. Е.И. Семенов. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1972.
13. М.Н. Соколова. Минералогия пегматитов ийолит-уртитов Хибинского массива. Автореф. дис. ...канд. геол.-минерал. наук. М.: ИГЕМ АН СССР, 1972.
14. М.Н. Соколова, Н.И. Забавникова, Е.С. Рудницкая. Новые данные о составе ломоносита и мурманита. — Труды Минерал. музея, 1973, вып. 22.
15. М.Н. Соколова. Типоморфизм ультраапатитовой ассоциации Хибинского массива. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций: (Тез. докл. на 2-м совещ. по проблеме типоморфизма минералов). М., 1977.
16. А.П. Хомяков. Типоморфизм минералов ультраапатитовых пегматитов. — В кн.: XI съезд Междунар. минерал. ассоциации: Тез. докл. Новосибирск: ИГ СО АН СССР, 1978, т. 1.
17. А.П. Хомяков, А.А. Воронков. Новые силикаты циркона в Ловозерском и Хибинском массивах. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1975, вып. 22.

А.П. Хомяков

ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ СЕМЕЙСТВА ЛОВОЗЕРИТА

Цирконосиликаты и родственные им соединения семейства ловозерита (табл. 1) составляют одну из важнейших групп типоморфных минералов щелочных пород, а в отдельных случаях приобретают важное экономическое значение. Эти минералы оказались весьма характерными для особого типа пересыщенных щелочами, летучими и редкими элементами дериватов нефелиновых сиенитов (уссингитовых, содалитовых и др.), выделяемых как ультраагпаитовые или ультращелочные пегматиты и гидротермалиты [1, 2, 19]. Подобные дериваты широко распространены в щелочных массивах Кольского полуострова (Ловозеро, Хибины) и Гренландии (Илимаусак), где они сопровождают месторождения редкометалльного и фосфатного сырья, а также образуют самостоятельные штоки и пластообразные тела с рудами Ti, Nb и Zr. В верхней части массивов эти образования обычно интенсивно изменены благодаря присутствию малостойких силикатов, фосфатов, карбонатов и галогенидов натрия.

В последние годы в Ловозерском массиве, на горах Карнасурт и Аллуайв, и в Хибинском массиве, в районе гор Расвумчорр, Юкспор, Коашва, были вскрыты тела ультраагпаитовых пегматитов, расположенные значительно ниже зоны поверхностного выветривания. В этих телах сотрудниками ИМГРЭ и Геологического института Кольского филиала АН СССР за короткий срок было установлено свыше 20 новых минералов, включая несколько минералов семейства ловозерита [7, 8, 22]. Были сделаны многочисленные повторные находки известных минералов данного семейства, что позволило существенно углубить представления об их природе и типоморфных особенностях.

Семейство ловозерита объединяет минералы с общей формулой $A_3V_3C_2M[Si_6O_{18}]$, где А и В — преимущественно щелочные катионы и протоны; С — Са, Мп, Fe; М — Zr, Ti, Mn, Fe, Са [23]. Согласно данным цитированной работы, в основе строения всех этих минералов лежит единая "простейшая" ромбоэдрическая ячейка с параметрами $a_0 = 7 \cdot 3 - 7 \cdot 4 \text{ \AA}$, $\alpha_0 = 88 - 89^\circ$. Перпендикулярно тройной оси указанной ячейки располагаются слои из дискретных М-октаэдров, которые связаны между собой дискретными кольцами $[Si_6O_{18}]^{12-}$. Образующий Si-тетраэдрами и М-октаэдрами трехмерный каркас содержит значительные полости, где размещаются остальные катионы. Особенность описываемой структуры [5, 23] состоит в том, что 6 из 18 атомов кислорода формулы являются "немостиковыми". Наличие у части Si-тетраэдров "свободных" вершин обеспечивает легкость разворота тетраэдров и изменение геометрии ловозеритового кольца, которое при одновременном и согласованном вращении всех полиэдров протекает с сохранением симметрии $\bar{3}m$. Этот эффект наглядно проявляется в образовании гомоосевых псевдоморфоз ловозерита по цирсианиту и гидроказаковита по казаковиту (см.

Таблица 1

Сравнительная характеристика минералов семейства ловозерита

Название	Формула	Сингония, пр. группа	Параметры	
			$a_0, \text{Å}$	$b_0, \text{Å}$
Ловозерит М	$H_6Na_2\{Zr[Si_6O_{18}]\}$	Монокл., C2	10,48	10,20
Ловозерит Т	$H_3Na_3Ca\{Zr[Si_6O_{18}]\}$	Триг., $R\bar{3}m$	10,18	—
Цирсианалит	$Na_6Ca\{Zr[Si_6O_{18}]\}$	То же	10,292	—
Коашвит	$Na_6Ca\{Ti[Si_6O_{18}]\}$	Ромб., P6mm	7,335	20,899
Казаковит	$Na_6Mn\{Ti[Si_6O_{18}]\}$	Триг., $R\bar{3}m$	10,188	—
Fe-казаковит	$Na_6Fe\{Ti[Si_6O_{18}]\}$	То же	10,16	—
Н-казаковит	$H_3Na_3Mn\{Ti[Si_6O_{18}]\}$	»	10,02	—
НFe-казаковит	$H_3Na_3Fe\{Ti[Si_6O_{18}]\}$	»		
Имандрит	$Na_{12}Ca_3\{Fe_2[Si_6O_{18}]_2\}$	Ромб., Pnnm, Pnn2	7,426	10,546
Комбит	$Na_6Ca_2\{Ca[Si_6O_{18}]\}$	Триг., $R\bar{3}m$	10,43	—
Н-комбит	$H_3Na_3Ca_2\{Ca[Si_6O_{18}]\}$	То же	—	—
Искусственный	$Na_6Cd_2\{Cd[Si_6O_{18}]\}$	Ромб., Pm2 ₁ n	10,40	10,40
»	$Na_6Mn_2\{Mn[Si_6O_{18}]\}$	То же	10,40	10,40

решетки		Z	Плотность, г/см ³	$n_p(n_e)$	$n_g(n_o)$	Цвет
$c_0, \text{Å}$	β					
7,33	92,5°	2	2,44	1,550	1,560	Черный
13,10	—	3	2,54–2,64	1,536–1,538	1,576–1,578	Светло-желтый
26,308	—	6	2,88–2,98	1,603–1,605	1,610–1,613	Бесцветный
10,179	—	4	2,89–3,02	1,636–1,637	1,648–1,649	Желтый
13,075	—	3	2,91	1,635	1,658	»
13,02	—	3	2,87–2,96	1,632	1,653	»
12,88	—	3	2,57–2,59	1,580	1,620	»
10,331	—	1	2,93	1,605	1,612	»
13,14	—	3	2,844	1,598	—	Бесцветный
—	—	3	—	1,56	1,57	»
7,45	—	2	—	—	—	—
7,45	—	2	—	—	—	—

ниже), которое сопровождается скачкообразным уменьшением размеров элементарной ячейки.

Вариации химического состава минералов, входящих в рассматриваемое семейство, весьма широки (табл. 2) и затрагивают не только атомы-наполнители полостей каркаса (А, В, С), но также катионы (М) и анионы стабильной части структуры $\{M[Si_6O_{18}]\}$.

Ц и р с и н а л и т $Na_6CaZrSi_6O_{18}$ является наиболее щелочным из всех известных природных силикатов циркония (табл. 3). Первоначально [7] он был описан как минералогическая редкость в районе горы Коашва Хибинского массива, в пегматоидных прожилках, пересекающих рихсдорриты, сложенных крупнозернистым агрегатом анортотлаза, нефелина, эгирина I, с подчиненными количествами ломоносавита, бариевого лампрофиллита, ловозерита, катаплеита, щербаковита и более поздних канкринита, виллиомита, пектолита, натролита, расвумита, натрофосфата, волокнистого эгирина. Минерал находится в тесной ассоциации с эгирином I, ломоносавитом, Ва-лампрофиллитом в виде зернистых скоплений неправильной формы и округлых бесцветных прозрачных выделений (до 1 x 1,5 см), вокруг которых развита оторочка светло-желтого ловозерита. Авторы первой находки пришли к заключению, что цирсианалит является первичным высокотемпературным минералом циркония, образующимся вместо менее щелочного эвдиалита в специфических условиях при необычно высоком потенциале натрия.

Позднее А.П. Хомяковым [17, 18] в пегматитовых жилах Хибинского и Ловозерского массивов были сделаны многочисленные повторные на-

ходки цирсианалита, заставившие существенно пересмотреть первоначальные представления об условиях образования этого минерала. Было установлено, что цирсианалит, по крайней мере в основной своей массе, не является первичным минералом, как считалось ранее, а представляет собой продукт изменения эвдиалита. В обоих массивах он избирательно развивается по эвдиалиту, наследуя морфологические особенности и существенную часть химической основы протофазы.

Весьма характерны каемочные псевдоморфозы бесцветного или бледноокрашенного цирсианалита по ярко-красному эвдиалиту. В некоторых пегматитовых жилах эвдиалит замещен цирсианалитом нацело. Широкое распространение подобных псевдоморфоз, по-видимому, обусловлено оптимальным соответствием составов исходной и новообразованной фаз. Изменение состава твердой фазы при образовании псевдоморфоз цирсианалита по эвдиалиту сводится в основном к привносу дополнительных количеств натрия, частичному выносу Ca, Fe и элементов-примесей (Ti, Nb, TR, Sr, K, Cl); Zr : Si отношение в цирсианалите (1 : 8) точно соответствует их соотношению в эвдиалите и не отвечает отношению 1 : 6 в идеализированной формуле цирсианалита, предложенной авторами первоописания [7]. Кроме главных компонентов (Na_2O , CaO , ZrO_2 , SiO_2), цирсианалит содержит (см. табл. 2, номера 1–3) до 2,6% MnO , 0,4–0,8% FeO , 0,4–0,6% TiO_2 , 0,8–1,7% H_2O .

В Ловозерском массиве наряду с обычным бесцветным цирсианалитом распространен темно-вишневый, почти черный минерал, близкий по составу к цирсианалиту, который содержит более 3% MnO_2 , около

Таблица 2

Химический состав минералов семейства ловозерита (вес. %)

Компонент	Цирсианалит				Ловозерит			
	Хибины			Ловозеро	Хибины			
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	52,10	52,00	48,54	48,45	57,56	55,87	53,11	54,46
ZrO ₂	12,84	12,84	11,53	10,03	12,60	17,39	14,37	13,19
TiO ₂	0,40	0,56	0,58	0,90	1,79	1,13	0,82	0,92
Nb ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	—	0,35	0,47	0,39	—
TR ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,38	0,00	0,00	0,31	0,57
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	—	1,53	2,35	0,69	1,87
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	1,55	1,08	0,47	2,00	2,58
FeO	0,40	0,80	0,64	—	—	—	—	—
MnO	2,62	2,60	2,03	4,15*	2,50	0,26	2,37	2,16
MgO	0,00	0,00	0,25	0,28	—	—	0,17	0,00
CaO	4,80	4,75	5,79	2,47	5,91	3,19	5,00	4,09
SrO	0,00	0,00	0,06	—	—	—	0,03	—
Na ₂ O	26,00	25,67	26,18	16,44	6,22	7,82	6,45	11,63
K ₂ O	0,00	0,00	1,38	1,60	0,92	1,44	0,71	0,24
H ₂ O	0,90	0,80	1,70	13,15	9,92	9,26	13,35	7,28
Прочие	—	—	—	0,16	—	—	—	0,84
Сумма	100,06	100,02	99,34	99,56	100,38	99,65	99,77	99,83
Плотность	2,88	2,92	2,96	2,69	2,54	2,57	2,54	2,64
Аналитик, автор	А.В. Быкова [7]		М.Е. Казакова		Т.А. Бурова [15]		А.В. Бы-	

* Включая 3,50 MnO₂.

² MnO₂ > MnO. Прочие: 4) Cl—0,20, —O—Cl₂—0,04; 8) Cl—1,06, —O = Cl₂—0,22; 9) Cl—0,34, —O = Cl₂—0,07; 10) Rb₂O; 12) Ta₂O₅—0,11; 13) F—0,10, Cl—0,01,

18% (Na, K)₂O и около 15% H₂O (номер 4 в табл. 2). Как и бесцветный цирсианалит, он развивается по эвдиалиту в виде каемочных псевдоморфоз; кроме того, образует изометричные зерна и несовершенные кристаллы (до 5 x 10 мм), часто приуроченные к внешним частям крупных выделений эвдиалита и иногда включенные в бесцветный цирсианалит. Этот минерал, дающий рентгенограмму порошка цирсианалита с резко ослабленными, диффузными линиями, по мнению В.И. Степанова, представляет собой раннюю генерацию цирсианалита, подвергнушуюся позднее гидролизу в резко окислительных условиях. Не исключено, что этот минерал, который можно условно выделить как окси-цирсианалит, кристаллизовался самостоятельно, независимо от эвдиалита. Возмож-

Ловозерит					Окси-ловозерит			
9	Ловозеро				14	15	16	Хибины 17
	10	11	12	13				
54,47	55,59	56,22	49,82	54,07	55,93	48,60	52,12	43,53
14,40	16,53	16,76	16,89	16,32	16,25	7,56	16,54	16,77
1,05	0,69	0,56	1,12	0,97	1,24	7,12	1,02	1,34
—	—	0,04	0,56	0,05	—	2,04	—	0,27
0,44	—	1,16	1,78	0,57	—	—	0,56	1,15
1,50	1,43	2,33	3,22	1,52	0,93	0,65	0,40	2,97
2,38	0,56	0,63	0,24	1,40	0,23	3,36	0,72	2,02
—	—	—	—	0,00	—	—	—	—
2,33	2,50	1,40	0,56	3,13	2,78	3,50 ^{2*}	3,46	4,80
0,00	0,71	1,21	—	0,31	0,70	0,65	0,76	0,31
4,00	1,51	2,04	0,71	1,54	2,28	4,10	3,40	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
12,00	9,39	5,84	16,44	4,51	3,00	4,09	3,74	1,05
0,11	2,97	3,77	0,58	2,86	3,15	2,72	1,90	4,08
6,86	8,23	8,48	8,40	8,77	13,40	15,31	15,03	15,08
0,25	0,01	—	0,11	0,10	—	0,06	—	—
99,81	100,12	100,44	100,43	100,11	99,89	99,76	99,65	99,78
2,63	2,64	2,66	2,8	—	2,44	—	2,44	2,24
кова [7]	И.С. Разина [13]		Е.А. Кульчицкая [3]	З.И. Го-И.С. Разина [13]		Т.А. Бурова [4, 15]		

P₂O₅—0,03, —O = (F, Cl)₂—0,04; 15) U₃O₈; 18) P₂O₅; 25) BaO—0,09, P₂O₅—0,02, F—1,87, Cl—0,30, SO₃—0,19, —O = (F, Cl)₂—0,86.

ность самостоятельного образования цирсианалита следует из экспериментов по синтезу цирконосиликатов [26], в которых были получены кубообразные кристаллы неизвестной природы (фаза Z₃), отождествленные нами с цирсианалитом на основании тождества рентгенограмм порошка.

Цирсианалит крайне неустойчив. В эпитермальных и гипергенных условиях он замещается ловозеритом, представляющим собой продукт гидратации и декатионирования цирсианалита. При хранении образцов в обычных условиях цирсианалит самопроизвольно переходит в ловозерит, покрываясь обильным налетом соды за счет взаимодействия с атмосферной водой и углекислотой.

Таблица 2 (окончание)

Компонент	Казаковит		Fe-казаковит		Коашвит		Иман-дрит	Ком-бит	
	Ловозеро		Хибины						Нирагонго
	18	19	20	21	22	23	24	25	
SiO ₂	52,44	52,38	51,47	52,40	50,00	51,00	50,95	49,78	
ZrO ₂	—	2,15	0,00	0,00	0,00	0,00	1,43	0,44	
TiO ₂	7,62	6,60	6,30	8,00	4,45	5,07	0,92	0,32	
Nb ₂ O ₅	1,40	—	0,00	0,00	0,40	0,00	—	—	
TR ₂ O ₃	—	—	—	—	0,00	0,00	—	—	
Al ₂ O ₃	0,84	—	0,00	0,50	Сл.	0,00	—	2,45	
Fe ₂ O ₃	2,30	2,49	3,50	0,99	4,45	5,42	5,46	1,86	
FeO	—	0,00	2,40	4,31	0,78	0,00	—	0,54	
MnO	4,40	4,52	1,97	2,08	4,35	4,20	2,30	0,58	
MgO	0,10	0,22	0,25	0,50	0,34	Сл.	0,26	0,41	
CaO	0,40	0,92	4,25	2,60	7,33	6,00	12,00	22,68	
SrO	—	0,09	—	—	—	—	—	0,00	
Na ₂ O	25,50	27,76	26,69	25,20	27,00	25,60	26,66	16,14	
K ₂ O	0,47	0,20	0,54	0,63	0,08	0,38	—	1,18	
H ₂ O	3,80	1,40	2,60	2,53	1,10	2,27	—	1,81	
Прочие	0,70	—	—	—	—	—	—	1,61	
Сумма	99,97	98,73	99,97	99,74	100,28	99,94	99,98	99,80	
Плотность	2,84	2,91	2,93	2,87	3,02	2,98	2,93	2,844	
Аналитик, автор	М.Е. Казакова		М.Е. Казакова		А.В. Быкова [8]	Г.В. Любова [8]	С.М. Сандомирская	М.А. Хюггонен [27]	

Л о в о з е р и т $Na_{3-x}H_{3+x}CaZrSi_6O_{18}$ по химическому составу (табл. 2, номера 5–13) аналогичен цирсиалиту, от которого отличается, по существу, лишь наличием водорода и более низким содержанием натрия ($K_{alk} = 20–27\%$). Минерал пользуется довольно широким распространением в ультраапатитовых дериватах Ловозерского и Хибинского массивов, где он встречается преимущественно в виде оторочек вокруг выделений эвдиалита и полных псевдоморфоз по кристаллам последнего. Отмечался также ловозерит в виде оторочек вокруг цирсиалита [7] и вадеита [15], а также в виде хорошо образованных псевдокубических или псевдотетрагональных кристаллов [12, 24]. В незначительных количествах ловозерит установлен в щелочных породах Илимаусака в Гренландии [25].

Таблица 3

Положение цирсиналита в ряду щелочности цирконосиликатов (показаны примерные границы, разделяющие минералы, характерные для фаций пород различной щелочности)

Фация щелочности	Минерал	Формула	K _{alk} *
Ультраагпаиты	Цирсиналит	$\text{Na}_6\text{CaZrSi}_6\text{O}_{18}$	43
	(Ловозерит) ^{2*}	$\text{Na}_{3-x}\text{H}_{3+x}\text{CaZrSi}_6\text{O}_{18}$	(20–27)
	Хибинскит	$\text{K}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	} 40
	Паракелдышит	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$	
		(Келдышит) ^{2*}	$\text{Na}_3\text{HZr}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$
(Гидрокелдышит) ^{2*}		$\text{NaHZr}(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	(25)
Агпаиты		Вацеит	$\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$
	Катаплеит	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	Илерит	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	
	Сейдозерит	$\text{Na}_8\text{Mn}_2\text{Ti}_3\text{Zr}_3\text{Si}_8\text{O}_{32}\text{F}_4$	
	Власовит	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$	29
	Эвдиалит	$\text{Na}_4\text{Ca}_2\text{FeZrSi}_8(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})_{24}$	25
Субагпаиты	Ловенит	$\text{Na}_6\text{Ca}_5\text{Zr}_5\text{Si}_8\text{O}_{32}\text{F}_4$	25
	Эльпидит	$\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	} 20–23
	Розенбушит	$\text{Na}_5\text{Ca}_7\text{Zr}_3\text{TiSi}_8\text{O}_{31}\text{F}_5$	
	Лемуанит	$(\text{Na}, \text{Ca})_3\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{26} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
	Велерит	$\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{ZrNbSi}_4\text{O}_{17}\text{F}$	17
	Согдианит	$\text{KNaLi}_2\text{Fe}_2\text{ZrSi}_{12}\text{O}_{30}$	11
Миаскиты	Циркон	ZrSiO_4	0

* K_{alk} – процентное содержание Na(+K) в сумме катионов химической формулы минерала [12].

^{2*} Вторичные минералы – продукты декатионирования высокощелочных протофаз.

Первоначально [4, 6, 13, 15] ловозерит рассматривался в основном как вторичный по эвдиалиту. Позднее А.П. Хомяков [17–19] пришел к заключению, что этот минерал в основной своей массе является вторичным не по эвдиалиту, а по цирсиналиту, по которому он развивается как в эндогенных, так и в гипергенных условиях с образованием гомоосевых псевдоморфоз. Совпадение направлений кристаллографических осей двух минералов доказывается микроскопическим исследованием: при скрещенных николях участки зерен, сложенные ловозеритом, погасают одновременно с реликтами цирсиналита. По отношению к эвдиалиту ловозерит, таким образом, является не "сыном", как считалось ранее, а "внуком". Естественный эволюционный ряд рассматриваемых цирконосиликатов имеет вид эвдиалит цирсиналит ловозерит.

Замещение цирсиналита ловозеритом протекает с исключительной легкостью. В образцах зерна буровых скважин цирсиналит обычно удает-

Таблица 4

Состав редких земель в ловозерите ($TR_2O_3 = 100\%$) [6]

№ п/п	Местонахождение	TR_2O_3	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
1	Хибинский массив	0,57	9	21	3	17	3	0,3
2	То же	0,44	11	20	3	17	2	0,2
3	"	0,39	9	22	2	16	3,5	0,2
4	"	0,56	7	19	3,5	18	3	—
5	"	0,31	7,5	12,6	3,2	13,3	3,6	—
6	"	1,15	3,4	15,9	1,9	15,9	5,3	—
7	Ловозерский массив	0,78	5	20	4	17	4	0,2
8	То же	0,93	4	18	3	14	3	0,3

1, 2, 7, 8 — по результатам количественного спектрального анализа; 3, 4, 5, 6 — по результатам хроматографического анализа.

ся обнаружить лишь под довольно толстой коркой ловозерита. При хранении образцов в обычных условиях цирсианалит самопроизвольно переходит в ловозерит с выделением на поверхности и по трещинам больших количеств соды. Процесс замещения цирсианалита ловозеритом протекает с унаследованием химической и структурной основы протофазы и сводится в основном к замене части атомов натрия первичной фазы на протоны.

В отличие от цирсианалита, ловозерит достаточно устойчив в зоне выветривания и изучен значительно полнее. Кроме главных компонентов цирсианалита (Na_2O , CaO , ZrO_2 , SiO_2), свежий ловозерит содержит около 8% H_2O (измененный — до 15% H_2O), а также примеси MnO (до 3,1%), Fe_2O_3 (до 2,6%), Al_2O_3 (до 3,2%), TiO_2 (до 1,8, в одном случае до 7,1%), Nb_2O_5 (до 0,6, в одном случае до 2,0%), TR_2O_3 (до 1,8%), MgO (до 1,2%), K_2O (до 3,8%), Cl (до 1,1%), незначительные примеси Sr , Rb , Ta , F . В составе TR ловозерита (табл. 4) существенная доля приходится на элементы иттриевой группы, что характерно и для эвдиалита, возглавляющего эволюционный ряд эвдиалит → цирсианалит → ловозерит. Как и цирсианалит, ловозерит наследует от первой фазы этого ряда характерное для нее отношение $Zr : Si \approx 1 : 8$, отличающееся от отношения этих элементов (1 : 6) в идеализированной структурной формуле $Na_2Zr [Si_6O_{12}(OH)_6] \cdot 0,5H_2O$ [5].

В Ловозерском и Хибинском массивах наряду с более обычным белым или бледно-желтым, почти бесцветным ловозеритом распространены его красноватые, темно-вишневые, темно-бурые и почти черные разновидности, в которых часть марганца находится в 4-валентной форме. Эти разновидности (табл. 2, номера 5, 7, 10, 14–17) обычно содержат повышенные количества элементов-примесей: TiO_2 (до 71%), Mn , Fe (до 3,5%), Nb (2,0%), TR (1,2%) и U (0,06%) — и находятся в разупорядоченном полуметамиктном или метамиктном состоянии. Наиболее глубоко измененные разновидности такого типа (номера 14–17) Е.И. Семенов [12] условно выделяет как окси-ловозерит. Темноокрашенные разновидности ловозерита сосу-

	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Y	Аналитик
8	0,2	4	0,3	1,6	0,1	0,5	32	Л.Г. Логинова	
7	0,1	4	0,1	2,1	—	0,5	33	То же	
6	0,2	3	0,4	2	0,1	0,6	35	Г.В. Любомилова	
6,5	—	3	—	1,8	—	0,2	38	А.А. Манухова	
6,7	—	4,7	0,5	2,3	0,05	0,24	35,4	В.И. Павлуцкая	
6,5	—	5,1	0,7	1,9	0,06	0,38	42,9	То же	
7	—	2,8	0,2	2	—	0,3	37,5	Л.Г. Логинова	
8	0,2	3,5	0,5	3,1	—	0,6	41,8	То же	

ществуют со светлоокрашенными. Вероятно, протофазой для образования окси-ловозерита служил окси-цирсианалит.

Ловозерит является характерным минералом своеобразных ловозерит-мурманитовых порфириовидных луювритов Ловозерского массива, слагающих крупные штоки и пластообразные тела, залегающие преимущественно в эвдиалитовых луювритах. Эти тела содержат до 0,23% окислов Nb , до 0,02 — Ta , до 0,22 — TR , 1,94 — Zr , 2,43 — Ti , 12,5 — Al , 9 — Fe , 1,2 — Mn , 0,2 — Sr , 0,1 — Zn , около 0,03% Hf , Rb и могут явиться комплексной рудой на указанные элементы [12]. Основным минералом-носителем редких элементов в этих породах является окси-ловозерит (номер 13, табл. 2), представленный коричневатыми сильно измененными зернами и овоидами до 3 см.

Казаковит $Na_6MnTiSi_6O_{18}$ является одним из наиболее щелочных природных титаносиликатов (табл. 5). Первоначально [22] он был описан в Ловозерском массиве, позднее [10, 18] встречен в нескольких точках Хибинского массива. Минерал характерен для незатронутых процессами эпитезмального и гипергенного изменения ультраагпаитовых дериватов нефелиновых сиенитов, где он встречается в тесной ассоциации с натросиликатом, натрофосфатом, цирсианалитом и ультращелочными титано-ниобосиликатами — вуоннемитом, ломонососвитом. Казаковит образует скопления ромбоэдрических (псевдокубических) кристаллов желтого цвета размером до 5 мм, включенные в уссингит, анализим, натросилит, а также мономинеральные обособления неправильной формы размером до 5 см в поперечнике.

При общей кристаллохимической близости казаковита и цирсианалита (см. табл. 2) ромбоэдрическая ячейка титанового аналога имеет вдвое меньший объем. Отсутствие полной изоструктурности между этими фазами и характерный для Ti и Zr антагонизм в кристаллических постройках [11] ограничивают изоморфную смесимость указанных "цветных" катионов. Так, в казаковите (см. табл. 2, номер 19), сосуществующем с цирсианалитом, содержание ZrO_2 не поднимается выше 2,15%.

Таблица 5

Положение казаковита и коашвита в ряду щелочности титаносиликатов (обозначения те же, что и в табл. 3)

Фация щелочности	Минерал	Формула	K_{alk}^*
Ультраагпаиты	Вуоннемит	$Na_{11}TiNb_2P_2Si_4O_{25}F$	55
	(Эпистолит)	$Na_5TiNb_2Si_4O_{17}F \cdot 4H_2O$	(42)
	Ломоносовит	$Na_{10}Ti_4P_2Si_4O_{26}$	50
	(Мурманит)	$Na_4Ti_4Si_4O_{18} \cdot 4H_2O$	(33)
	Борнеманит	$Na_7BaTi_2NbPSi_4O_{21}F$	50
	Натисит	Na_2TiSiO_5	
	Казаковит	$Na_6MnTiSi_6O_{18}$	43
	Коашвит	$Na_6CaTiSi_6O_{18}$	
Иннэлит	$Na_2Ba_4Ti_4Si_4O_{20}(SO_4)$	40	
Агпаиты	Лампрофиллит	$Na_6Sr_3FeTi_6Si_8O_{34}F_2$	38
	Рамзаит	$Na_2Ti_2Si_2O_9$	33
	Нарсарсукиит	$Na_2TiSi_4O_{11}$	29
	Лейкосфенит	$Na_4BaTi_2B_2Si_{10}O_{30}$	26
	Нептунит	$KNa_2LiFe_2Ti_2Si_8O_{24}$	25
Субагпаиты	Бафертисит	$BaFe_2TiSi_2O_8F_2$	17
	Ринколит	$Na_2Ca_4CeTiSi_4O_{15}F_3$	
	Астрофиллит	$K_2NaFe_7Ti_2Si_8O_{27}(OH)_2$	15
Миаскиты	Сфен	$CaTiSiO_5$	0

* Для минералов Li, Sr и Ba величина K_{alk} рассчитана с включением этих элементов в группу щелочных катионов.

Более полным, возможно непрерывным, является изоморфизм Fe^{2+} и Mn^{2+} в позиции "С" казаковита $Na_6C\{Ti[Si_6O_{18}]\}$. При этом если к собственно казаковиту относить первоначально описанные ловозерские образцы с преобладанием Mn над Fe, то образцы из Хибин с обратным соотношением этих элементов могут быть выделены как самостоятельный железистый минерал группы казаковита (Fe-казаковит), имеющий идеализированную формулу $Na_6FeTiSi_6O_{18}$.

Условия нахождения казаковита и Fe-казаковита свидетельствуют об их образовании в ультращелочных условиях. В процессах эпитептермального и гипергенного изменения они легко гидратируются, теряют часть натрия и переходят в новые водородсодержащие минералы состава $Na_3H_3MnTiSi_6O_{18}$ и $Na_3H_3FeTiSi_6O_{18}$ [18], которые можно условно обозначить как H-казаковит и HFe-казаковит.

При хранении образцов в обычных условиях наблюдается самопроизвольный переход высокощелочных титаносиликатов группы казаковита в низкощелочные, сопровождаемый выделением на поверхности зерен значительных количеств соды. Первоначально этот переход был зафиксирован по дифрактограмме оригинального образца казаковита [22], хранившегося нерастертым в течение нескольких лет вне эксикатора.

Повторно записанная дифрактограмма наряду с резко ослабленными линиями казаковита содержала линии новообразованной фазы, которые легко индицировались в гексагональной ячейке с заметно уменьшенными по сравнению с ячейкой казаковита параметрами a_0 и c_0 . Указанная фаза по размерам ячейки, межплоскостным расстояниям и соотношению интенсивностей линий оказалась идентичной H-казаковиту и HFe-казаковиту, распространенным в верхней зоне Ловозерского и Хибинского массивов. Отметим, что в отличие от казаковита и Fe-казаковита, которые при хранении в естественных условиях легко изменяются, покрываясь обильным налетом соды, их гидратированные аналоги при тех же условиях вполне устойчивы и совершенно не покрываются таким налетом.

К о а ш в и т $\text{Na}_6\text{CaTiSi}_6\text{O}_{18}$ описан как минералогическая редкость в керне буровой скважины из района горы Коашва в Хибинском массиве [8], а также встречен А.П. Хомяковым в образцах из штольни Материальная на горе Юкспор и в ряде других точек того же массива. Характерен для пегматоидных прожилков среди рихсчорритов, сложенных в основном крупнокристаллическим агрегатом калиевого полевого шпата, нефелина и эгирина. В центральных частях прожилков развиты поздний эгирин, ломоносавит, бариевый лампрофиллит, эвдиалит с оторочками цирсиалита, натрофосфат, виллиомит, пектолит, цеолиты. Коашвит образует тонкие (1–2 мм) прожилки в ломоносавите и каймы вокруг его кристаллов, отдельные зерна неправильной формы (до 5 мм), сростки мелких уплощенных кристаллов. Внешне коашвит, имеющий светло-желтую окраску, весьма сходен с казаковитом, но может быть уверенно идентифицирован по оптическим свойствам в иммерсионных препаратах. Отличительной особенностью коашвита является также свежесть поверхности и сколов его зерен, не покрывающихся, как у казаковита, налетом соды при хранении образцов в естественных условиях.

По особенностям химического состава (табл. 2, номера 22, 23) коашвит принадлежит к ультранатриевым титаносиликатам ($K_{\text{alk}} = 43\%$). Кроме компонентов приведенной выше упрощенной формулы, нуждающейся в уточнении, коашвит содержит в значительных количествах Fe_2O_3 (до 5,4%) и MnO (4,3%), до 2,3% H_2O , а также примеси Nb_2O_5 (до 0,4%), FeO (0,8%), MgO (0,3%), K_2O (0,4%).

И м а н д р и т $\text{Na}_{12}\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})_2$ установлен А.П. Хомяковым в керне буровых скважин, вскрывающих рихсчорриты всяческого бока апатитовых залежей Хибинского массива в районе р. Вуоннемиок. Прожилки мощностью до 10 см слагаются адуляром, щелочным амфиболом, эвдиалитом, щербаковитом, волокнистым эгирином, фенакситом, пектолитом, виллиомитом, псевдоморфозами цирсиалита по эвдиалиту. Рассматриваемый минерал находится в тесной пространственной ассоциации с эвдиалитом, образует вокруг выделений последнего и по трещинам в нем тонкие прерывистые каемки, сложенные агрегатом неограниченных зерен имандрита размером до 1–3 мм. Минерал медово-желтого цвета, прозрачный, со стеклянным блеском.

Результаты количественного рентгеноспектрального анализа, выполненного С.М. Сандомирской на микроанализаторе "Камебакс" (табл. 2,

номер 24), пересчитываются при $Si = 6 (Z=2)$ на эмпирическую формулу $Na_{6,00} (Ca_{1,51} Na_{0,09} Mg_{0,05})_{1,65} (Fe^{3+}_{0,48} Mn_{0,23} Zr_{0,06} Ti_{0,08})_{0,87} (Si_6O_{17,88})$. Идеализированная формула при $Z = 1$ может быть представлена в виде $Na_{12}Ca_3Fe^{3+}_2(Si_6O_{18})_2$. По рентгенограмме порошка минерал близок коашвиту, по параметрам ячейки он соответствует синтетическим NaMn- и NaCd-силикатам семейства ловозерита [9, 14] (см. табл. 1).

Имандрит, вероятно, является одним из продуктов изменения эвдиалита при его взаимодействии с пересыщенными щелочами силикатно-солевыми жидкостями. Симптоматично, что в состав имандрита в качестве главных входят именно те компоненты эвдиалита (Ca, Fe), которые высвобождаются из последнего при его замещении цирсиналитом.

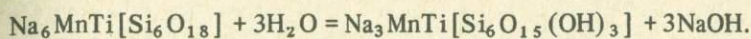
Комбит $Na_6Ca_3Si_6O_{18}$ описан в штуфе нефелинита из района лавового поля Нирагонго в Заире [27]. Он образует бесцветные кристаллы с гранями гексагональной призмы длиной несколько десятых долей мм, оптически одноосный, положительный, с очень низким двупреломлением, $n_o \approx n_e = 1,598 \pm 0,002$. Основная часть минерала замещена недостаточно изученным продуктом изменения, развивающимся по комбиту в виде гомоосевых псевдоморфоз. Вторичный минерал отличается от исходного более низкими показателями преломления (около 1,56–1,57), более высоким двупреломлением и противоположным (отрицательным) оптическим знаком. Дебаграммы исходного минерала и продукта изменения аналогичны. Более подробные данные о вторичном минерале отсутствуют, однако исходя из описанных выше соотношений между цирсиналитом и ловозеритом, казаковитом и гидроказаковитом можно с большой долей вероятности считать, что этот минерал является гидратным аналогом комбита, предполагаемый состав которого отвечает формуле $Na_3Ca_3Si_6O_{15}(OH)_3$.

На основании результатов химического анализа (табл. 2, номер 25) авторами первоописания для комбита была предложена формула $Na_4(Ca, Al, Fe)_3Si_6O_{16}(OH, F)_2$, которая, по-видимому, относится к частично гидратированному материалу. Если это так, то возможным вариантом исправленной формулы комбита может быть предлагаемая нами идеализированная формула $Na_6Ca_3(Si_6O_{18})$.

Из приведенного обзора следует, что наиболее широко распространенными представителями рассматриваемого семейства являются цирсиналит и казаковит, которые в зонах эпитермального и гипергенного изменений пород замещаются соответственно ловозеритом и гидроказаковитом. Остальные минералы встречаются значительно реже, однако все они служат индикаторами особых условий эндогенного минералообразования — аномально высокого насыщения расплавов и растворов щелочными металлами, прежде всего натрием.

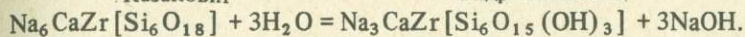
Изучение минералов рассматриваемого семейства позволило установить необычное явление — самопроизвольный переход ультращелочных титано- и цирконосиликатов в низкощелочные водородсодержащие аналоги при хранении образцов в естественных условиях [18, 22]. Указанный переход можно описать как реакцию взаимодействия пересыщенной

натрием твердой фазы с покрывающей ее зерна пленкой атмосферной влаги:



Казаковит

Гидроказаковит



Цирсиналит

Ловозерит

Изменению казаковита и цирсиналита сопутствует быстрое помутнение свежих сколов минералов вследствие развития налетов соды — продукта взаимодействия между едким натром поверхностной пленки и атмосферной углекислотой: $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. За несколько месяцев хранения казаковита и цирсиналита в обычных условиях толщина содовых оторочек на их зернах достигает 0,1–0,5 мм. При этом у того и другого минерала существенно изменяются кривые ИК-спектров с появлением полос поглощения карбонат-иона. На рентгенограммах порошка появляются линии гидроказаковита и ловозерита и параллельно ослабляются линии высокощелочной протофазы. Специально выполненные экспериментальные исследования [21] подтвердили достоверность описываемого явления и показали, что в условиях повышенной влажности воздуха реакции замещения казаковита и цирсиналита низкощелочными водородсодержащими аналогами протекают с аномально высокими скоростями и доходят до конца за несколько месяцев или даже за несколько недель.

Ловозерит и гидроказаковит — примеры особого класса водородсодержащих соединений, которые не могут кристаллизоваться непосредственно из раствора или расплава, а образуются исключительно путем изменения соответствующей высокощелочной протофазы, от которой новообразованный минерал наследует не только химическую, но и структурную основу. Другими примерами подобных соединений являются кельдышит и гидрокельдышит, развивающиеся в виде гомоосевых псевдоморфоз по паракельдышиту [20], а также мурманит и эпистолит, образующие гомоосевые псевдоморфозы по ломоноситу и вуоннемиу [16].

С этой точки зрения все минералы семейства ловозерита, как высокощелочные, так и гидратные, имеют равнозначное индикаторное значение. В частности, присутствие в минеральных ассоциациях ловозерита или гидроказаковита является безусловным признаком того, что эти ассоциации ранее содержали цирсиналит или казаковит, т.е. формировались в условиях аномально высокой щелочности среды. Наличие однозначной связи между щелочными и гидратными аналогами таких минералов, а также относительно высокая устойчивость последних в измененных породах и рудах представляют большой интерес для реставрации истории процессов минералообразования, поисков и оценки месторождений щелочного ряда по поверхностным выходам. По наличию минералов семейства ловозерита в совокупности с другими признаками может быть произведена разбраковка щелочных комплексов, и среди их общей непродуктивной массы выделены комплексы особого ультраагпаитового типа, перспективные для обнаружения в них редкометалльных (Ta, Nb, Zr, Ti, La, Sr, Rb, Cs) и фосфатных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.Е. Боруцкий, М.Н. Соколова, З.В. Шлюкова. Типоморфизм и условия образования минералов и минеральных ассоциаций в щелочных породах Хибинского массива. — В кн.: Состав и структура минералов как показатели их генезиса. М.: Наука, 1978.
2. И.В. Буссен, Е.М. Еськова, Ю.П. Меньшиков, А.Н. Мерьков, А.С. Сахаров, Е.И. Семенов, А.П. Хомяков. Основные черты минералогии и геохимии ультращелочных пегматитов и гидротермалитов. — В кн.: Материалы по минералогии и геохимии щелочных комплексов пород Кольского полуострова. Апатиты, 1975.
3. И.В. Буссен, Е.А. Кульчицкая, Л.Г. Латышева, Ю.П. Меньшиков. Крупнокристаллический эльпидит и белый ловозерит из Ловозерского массива. — В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуострова, вып. 10. Апатиты, 1974.
4. В.И. Герасимовский. Ловозерит — новый минерал. — Докл. АН СССР, 1939, т. 25, № 9.
5. В.В. Илюхин, Н.В. Белов. Определение структуры ловозерита из сечений трехмерной функции Патерсона. — Кристаллография, 1960, т. 5, вып. 2.
6. Ю.Л. Капустин, А.В. Быкова, З.В. Пудовкина. К минералогии группы ловозерита. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 8.
7. Ю.Л. Капустин, З.В. Пудовкина, А.В. Быкова. Цирсианит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 5.
8. Ю.Л. Капустин, З.В. Пудовкина, А.В. Быкова, Г.В. Любомилова. Кошвит — новый минерал. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 5.
9. Л.П. Отроценко, В.И. Симонов, Н.В. Белов. Кристаллическая структура натрий-марганцевого синтетического метасиликата $\text{Na}_5(\text{Mn}, \text{Na})_3\text{Mn}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. — Докл. АН СССР, 1973, т. 208, № 4.
10. А.С. Поваренных, Ю.П. Меньшиков. О казаковите из Хибин и ИК-спектрах некоторых титано- и цирконосиликатов. — Геол. журн., 1977, т. 37, № 2.
11. Ю.А. Пятенко, А.А. Воронков, З.В. Пудовкина. Минералогическая кристаллохимия титана. М.: Наука, 1976.
12. Е.И. Семенов. Минералогия Ловозерского щелочного массива. М.: Наука, 1972.
13. Е.И. Семенов, И.С. Разина. Новые данные о ловозерите. — В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуострова. Апатиты, 1962, вып. 2.
14. М.А. Симонов, Ю.К. Егоров-Тисменко, Н.В. Белов. Кристаллическая структура NaCd -силиката $\text{Na}_2\text{CdSi}_2\text{O}_6 = \text{Na}_6\text{Cd}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. — Докл. АН СССР, 1967, т. 175, № 1.
15. М.Н. Соколова, Е.С. Рудницкая, Т.А. Бурова. Особенности ловозерита из метасоматических новообразований в щелочных породах Хибинского массива. — В кн.: Типоморфизм минералов. М.: Наука, 1968.
16. А.П. Хомяков. Конституция и типохимические особенности минералов группы ломоносовита. — В кн.: Конституция и свойства минералов. Киев: Наукова думка, 1974.
17. А.П. Хомяков. Типоморфизм минералов группы ловозерита и их соотношение с эвдиалитом. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов и минеральных ассоциаций: (Тез. докл. на 2-м совещ. про проблеме типоморфизма минералов). М., 1977.
18. А.П. Хомяков. Новое в минералогии группы ловозерита. — Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1.
19. А.П. Хомяков. Типоморфизм минералов ультраагпаитовых пегматитов. — В кн.: XI съезд Международной минералогической ассоциации. Тез. докл. Новосибирск, 1978, т. 1.
20. А.П. Хомяков, А.А. Воронков, М.Е. Казакова, Е.В. Власова, Н.Н. Смольянинова. Исследование минералов группы келдышита. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1975, вып. 24.
21. А.П. Хомяков, В.В. Капцов, Н.И. Шепочкина, Е.С. Рудницкая, Л.М. Крутецкая. Явление сверхбыстрого гидролиза ультращелочных титано- и цирконосиликатов. Экспериментальная проверка. — Докл. АН СССР, 1978, т. 243, № 4.
22. А.П. Хомяков, Е.И. Семенов, Е.М. Еськова, А.А. Воронков. Казаковит — новый минерал из группы ловозерита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1974, ч. 103, вып. 3.

23. Н.М. Черницова, З.В. Пудовкина, А.А. Воронков, Ю.Л. Капустин, Ю.А. Пятенко. О новом кристаллохимическом семействе ловозерита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1975, ч. 104, вып. 1.
24. Т.А. Яковлевская, М.Н. Соколова. К морфологии ловозерита. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25.
25. M. Dano, H. Sørensen. An examination of some rare minerals from the nepheline syenites of South West Greenland. — Medd. Grønland, 1959, bd. 162, N 5.
26. Ch.M. Michel-Lévy. Réproduction artificielle de quelques minéraux riches en zirconium (zircon, eudialyte, catapléite, épidite); comparaison avec leurs conditions naturelles de formation. — Bull. Soc. franç. minér. et crystallogr., 1961, vol. 84, N 3.
27. Th.G. Sahama, M.A. Kai Hytönen. Götzenite and combeite, two new silicates from the Belgian Congo. — Miner. Mag., 1957, vol. 31, N 238.

УДК 552.18 (470.21)

Шлюкова З.В.

**МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ
КАК ИНДИКАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЩЕЛОЧНОЙ МАГМЫ С РАЗНЫМИ ТИПАМИ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД
(на примере Хибинского массива)**

Ассоциации минералов, формирующиеся в процессе минералообразования в контактных зонах щелочных массивов, определяют множеством факторов, из которых определяющими являются, с одной стороны, состав и свойства исходной магмы, а с другой — состав и текстурно-структурные особенности вмещающих пород. Анализ материалов автора по изучению контактовых образований в Хибинском массиве наряду с обобщением литературных данных как по Хибинскому массиву, так и по другим массивам страны показывает, что особенности кислотно-основных свойств вмещающих пород обуславливают разнообразный состав минеральных ассоциаций в фенитах, гибридных породах, пегматитах и в других минеральных образованиях [8, 12, 21, 23]. Сопоставление составов минеральных ассоциаций, возникших в процессе взаимодействия щелочных магм, с разными типами вмещающих пород (кислыми, основными и другими) в Ловозерском, Хибинском, Бурпалинском, Заангарском, Дугдинском и в других щелочных массивах страны устанавливает, что они имеют характерные черты сходства, а имеющиеся различия объясняются специфическими особенностями регионов в каждом конкретном случае [4, 5, 7, 11, 17, 21].

Особенно наглядно рассматриваемое влияние химизма вмещающих пород выражено в Хибинской интрузии, внедрившейся в пестрые по составу и различные по степени метаморфизма древние породы архейского и протерозойского возраста (фиг. 1, вкл.). Это позволяет выявить типоморфные признаки минеральных ассоциаций, возникших в результате контактного взаимодействия щелочной магмы с теми или иными вмещающими породами.

Автор статьи приводит данные о влиянии кислотно-основных свойств вмещающих пород на состав акцессорной минерализации в пегматитовых

и других образованиях (карбонатных, сульфидных, корундошпинелевых и прочих прожилков и обособлений), полученных при изучении как периферической части Хибинского массива, так и его внутренней части, в местах выхода древних пород. Генетически исследованные образования связаны с формированием Хибинской интрузии [1, 2].

Особенностью геологического строения рассматриваемого массива является дугообразное (в плане) расположение слагающих массив пород, среди которых доминируют нефелиновые сиениты (хибиниты, трахитоидные хибиниты, неравномернозернистые нефелиновые сиениты и фойяиты — 83,8% его площади). Центральная дуга массива сложена своеобразными пойкилитовыми сиенитами (рисчорритами 10,5%) и породами комплекса мельтейгит-уртитов (5,7%). Другой важной особенностью описываемого плутона является присутствие в нем большого количества ксенолитов и останцов древних пород, которые наблюдаются не только в верхних частях массива, но и на значительной глубине [6, 9, 13, 18, 23]. Характерно, что реликты архейских пород отмечаются лишь в контактной зоне нефелиновых сиенитов с этим комплексом пород, в то время как останцы протерозойского комплекса пород самого разнообразного состава распространены как в периферической части массива, так и на большой площади его во внутренних районах. Чрезвычайно интересно, что крупные останцы древних пород сохранились на контактах между различными разновидностями нефелиновых сиенитов: грубозернистых хибинитов с трахитоидными хибинитами, трахитоидных хибинитов с рисчорритами и лявочорритами и рисчорритами с фойяитами. Их размер и условия залегания свидетельствуют, что они играли не последнюю роль в формировании уникальной минерализации Хибинского массива, не имеющего себе подобного в мире. Показателен в этом отношении участок рисчорритов, контактирующих как со стороны трахитоидных хибинитов (район озера Малый Вудъявр, скв. 557, 558, 559 и др.), так и со стороны фойяитов (в пределах гор Кукисвумчорр, Лопарского перевала, Юкспор, Эвеслогчорр) с метаморфизованными осадочными породами (углисто-глинистыми, глинистыми и другими сланцами). Аналогичные протерозойские породы контактируют с Хибинской интрузией с юга. Естественно, что характер взаимодействия этих пород с щелочной магмой и постмагматическими растворами сходен как в центральной, так и в краевой части, а имеющиеся различия, которые будут рассмотрены ниже, объясняются, с одной стороны, их геологическим положением, а с другой — неоднородностью состава этих пород.

В зависимости от состава вмещающих пород характер контактной минерализации разделяется на несколько типов.

1. Минеральные ассоциации, образующиеся при взаимодействии щелочной магмы и ее производных растворов с кремнистыми и кислыми породами, характеризуются безнефелиновым парагенезисом минералов. В первых (кремнистых) возникают образования, по составу сходные с гранитными пегматитами: кварц, полевошпат, мусковит, актинолит и другие минералы (западные контакты Манепахка, Тахтарвумчорра; на перевале между Партмчорр и Кукисвумчорр) [22, 23].

В кислых (гранито-гнейсах и др.) породах преобладает щелочной полевой шпат; кроме того, присутствуют биотит или арфведсонит, эгирин-салит; акцессорные минералы представлены миаскитовой ассоциацией: сфеном, апатитом, ильменитом, цирконом, пироксолом, в стадию альбитизации и эгиринизации кристаллизуются ринкит (ловчоррит), немного пироксолом, иногда молибденит, а также флюорит (северные контакты гор Валепахк, Лявочорр, на юге — контакты горы Ловчорр, и др.) [12].

II. Ассоциация кальциевых и магниевых минералов характерна для пегматитовых и гидротермальных образований, развивавшихся при взаимодействиях щелочной магмы и постмагматических растворов с осадочно-вулканогенными породами, локально обогащенных кальцием и магнием, в метаморфизованных карбонатных осадочных породах. В пегматитах наряду с щелочным полевым шпатом и нефелином кристаллизовался эденит, характеризующийся наиболее высокими среди хибинских амфиболов содержаниями магния (3,6—4,0 формульных единиц) и фтора (1,2—1,3) [12].

Обычная для многих контактово-метаморфических образований с карбонатными породами ассоциация минералов [диоксид-геденбергита $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}_{0,59}\text{Fe}^{3+}_{0,04}\text{Mg}_{0,32}\text{Mn}_{0,02})\text{Si}_2\text{O}_6$, пектолита $\text{Ca}_2\text{NaSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$, кальцита CaCO_3 и кварца] установлена в прожилке, залегающем на контакте нефелиновых сиенитов с метаморфизованными породами в районе Пирротинового ущелья. Анкерит $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ в ассоциации с анальцитом $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и кварцем слагает тончайшие прожилки в роговиках (скв. 558). [23]. Бербанкит $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{TR})_3 \cdot (\text{CO}_3)_5$ присутствует в виде акцессорного минерала в гидротермальном прожилке, сложенном эгирином, близким по составу к идеальному $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$. Волластонит, типичный минерал скарнов, образует прожилки в зоне контакта рихторритов с фойяитами [12].

III. В основных вулканогенных породах и метаморфизованных осадочных породах фениты и пегматиты обогащены нефелином, ассоциирующим с щелочными полевыми шпатами, щелочным амфиболом и пироксеном. В пегматитах наряду с типичными агапитовыми минералами (эгиринитом, эвдиалитом, ринкитом) присутствуют специфические, не свойственные породам Хибинского массива ловенит, титаноловенит, чевкинит, тундрит, бритолит, виллемит [1, 2, 23]. Подобные ассоциации наблюдаются и в других щелочных массивах: Бурпалинском, Дугдинском, Ловозерском [4, 7]. А.И. Гинзбург и А.М. Портнов [7] рассматривают подобные ассоциации как промежуточные между миаскитовыми и агапитовыми минеральными типами.

Неоднородный состав вмещающих пород (локальное обогащение их марганцем, ниобием и др.) не только обусловил формирование собственно редкоземельных минералов, но и способствовал увеличению концентрации этих элементов в минералах агапитовой ассоциации, наиболее предрасположенных к изоморфным замещениям ильменита, эвдиалита, лопарита, астрофиллита. Установлены их разновидности (соответственно): пиррофанит, марганцево-редкоземельный эвдиалит, ниоболопарит, куплетскит. Высокие содержания рубидия в последнем (1,06 вес. %

Rb₂O) являются отражением сильно щелочного характера минералообразующей среды. Апатит из этих пегматитов заметно обогащен редкоземельными элементами. Высокие концентрации натрия в минералообразующей среде создали благоприятные условия для кристаллизации необычного высокощелочного амфибола $(K, Na)_{1,0}Na_{2,0} \cdot Na_{1,0}Fe_{2,5}^{3+}(Mg, Mn, Fe^{2+})_{1,5}Si_8O_{22,5}(OH)_{1,5}$ со структурой рибекита [23].

Появление виллемита (первая находка автора в щелочных породах) в тесной ассоциации с этим амфиболом и гундритом можно объяснить окислительно-восстановительными условиями среды, когда почти все железо находится в трехвалентном состоянии. Последнее обстоятельство приводит к отсутствию двухвалентного железа в минералах, в которых цинк находится в рассеянном состоянии. Например, по этой причине в подобных пегматитах массивов Бурпала и Ловозерский цинк фиксируется в ландауите и гентельвине соответственно [7].

Вместе с тем это может быть связано с отсутствием серы как в щелочном растворе, так и во вмещающих зеленых сланцах, с которыми он реагировал. Показательно, что в пегматите нефелин-сиенитового состава, залегающем в метаморфизованных осадочных породах в сходных условиях, возник сфалерит (марматит). Очевидно, что в некоторых пегматитах в породах массива присутствие сфалерита (обычно в ассоциации цеолитовых минералов) является косвенным указанием на заимствование магмой серы из вмещающих пород [24].

В метаморфизованных осадочных породах, распространенных в южной части массива, в пегматитах нефелин-сиенитового состава в значительном количестве присутствует астрофиллит в ассоциации с энigmatитом и эвдиалитом, а как акцессорный минерал развивается пироксид с высоким содержанием урана. В нефелиновых сиенитах, развитых на контакте с этими породами, как акцессорный минерал присутствует ловенит [23, 24]. Уместно отметить, что в нефелиновых сиенитах, развитых по роговикам в районе гор Рисчорр, Эвеслогчорр, установлены также титановая разновидность ловенита — титаноловенит — и широко распространенный астрофиллит [3, 12].

Рассматриваемые далее ассоциации сульфидных и высокоглиноземистых минералов прослеживаются в термально-метаморфизованных под влиянием Хибинской интрузии осадочных породах в ее периферической части и в реликтах подобных пород, сохранившихся в центральной части массива на контакте рисчоррита с фойяитами, с одной стороны, и трахитоидными хибинитами и лявочорритами — с другой.

Неоднородный состав исходных осадочных пород, локальное обогащение их железом, магнием, алюминием, органическим веществом (до 40% органического вещества установлено в глинистых сланцах на Саамском перевале) [9, 10, 15] и другими компонентами отражается на распределении этих ассоциаций.

Высокотемпературные и высокощелочные растворы, циркулировавшие в Центральной дуге в постмагматическую стадию [1, 2], способствовали перекристаллизации и переотложению вещества в роговиках, прилегающих к рисчорритам.

IV. Сульфидная минерализация распространена в южной контактной зоне (Пирротиновое устье) и в роговиках, окружающих рисчорриты, описанные выше [12, 24].

Обычно сульфиды образуют вкрапленность в породах и в секущих их полевошпатовых прожилках, в полевошпатовых и нефелин-сиенитовых пегматитах, которые формировались в этих породах. Иногда сульфиды образуют минеральные скопления разнообразной формы: линзовидной, гнездобразной, лапчатой, шпироподобной и прожилковой. Кроме доминирующего пирротина, установлены пирит, халькопирит, сфалерит (марматит) молибденит, кубанит, халькозин, галенит. Почти всюду наблюдается замещение пирротина пиритом и пирит-марказитовыми агрегатами. Вокруг пирротина развиваются каймы расвумита и джерфишерита [12]. Намечается приуроченность подобных соотношений пирротина с калиевыми сульфидами к контакту роговиков с массивными уртитам и рисчорритами (скв. 545, 554, 558).

V. Локальное обогащение алюминием метаморфизованных осадочных пород создало благоприятные условия для образования высокоглиноземистых минералов (кордиерита, андалузита, силлиманита, корунда, шпинели, граната, мусковита). Первые три минерала являются породообразующими роговиков, окружающих рисчорриты. Корунд и шпинель образуют вкрапленность в этих породах, а также входят в состав полевошпатовых прожилков, секущих эти породы [23]. Иногда корунд отмечается в больших количествах (например, интервал 720,80 м, скв. 558). Состав корунда, выделенного из этих пород, характеризуется высоким содержанием железа (вес. % FeO — 3,08). Кроме того, корунд в ассоциации с содалитом Ю.П. Меньшиковым установлен и в нефелин-сиенитовых пегматитах, залегающих в фойяитах в зоне контакта их с роговиками, в пределах горы Эвесплогчорр.

Шпинель представлена магнезиально-железистой разностью, фазовое состояние которой находится в зависимости от степени метаморфизма пород, в результате чего происходил многоступенчатый распад твердого раствора на герцинит (преобладает), магнетит и ульвешпинели [25]. Возникновение распада твердого раствора герцинит + магнетит свидетельствует о кристаллизации железистой шпинели при высоких температурах. Особенно много минеральных фаз наблюдается в железистой шпинели из ильменитового обособления в роговиках с глубины 698 м (скв. 558). В ней, помимо герцинита и магнетита, присутствующих в виде распада твердого раствора, с помощью микросзонда установлены циркон, ильменит, монацит, минерал типа циркелита [12, 23, 25]. Нередко вокруг герцинита наблюдаются каймы биотита с высоким содержанием алюминия (Al_2O_3 — 19,02–20,36 вес.%) и титана (TiO_2 — 5,15–5,50 вес.%) .

Гранат, обнаруженный в роговиках (скв. 554), представляет собой альмандин [12, 23].

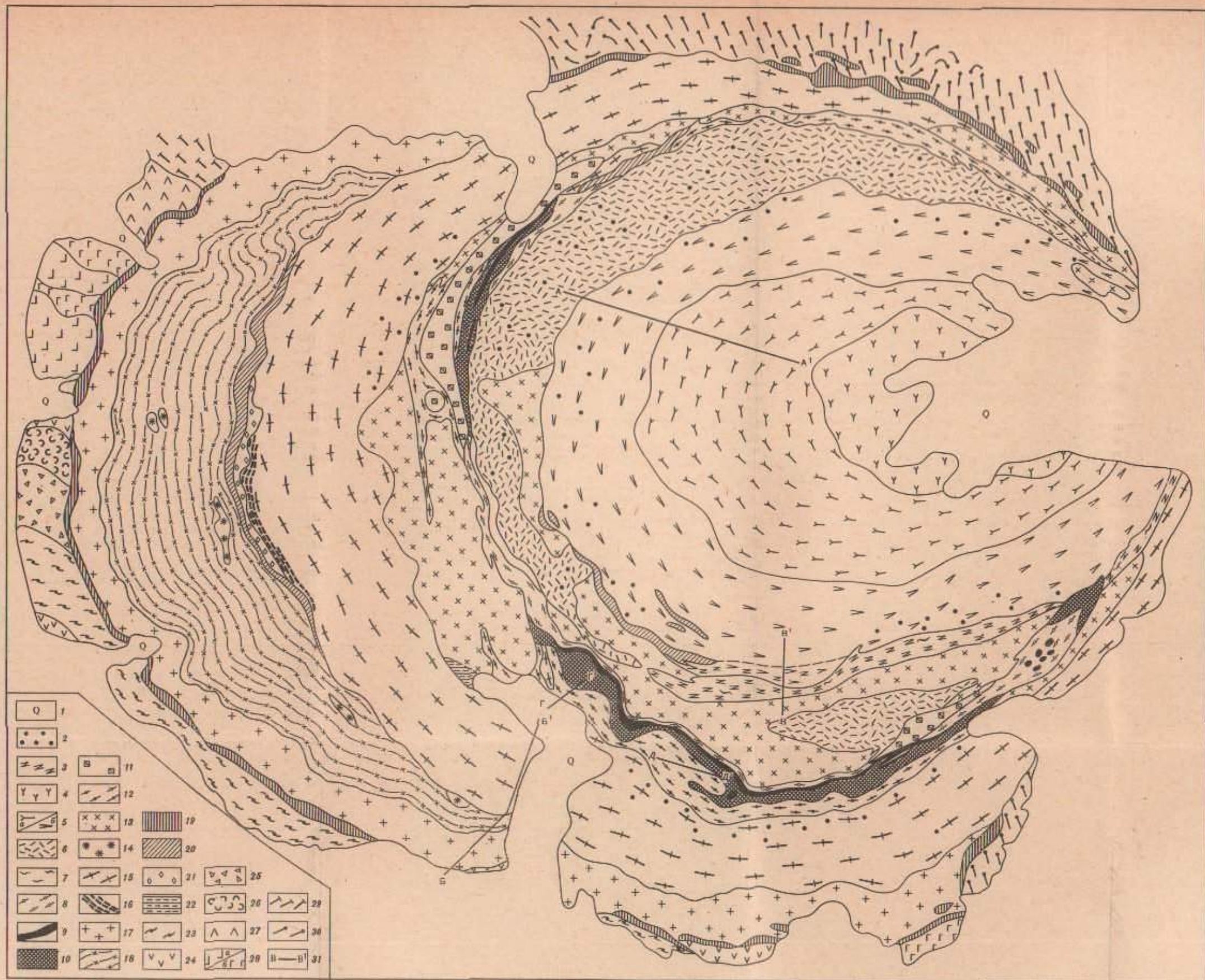
Все приведенные выше данные свидетельствуют о широком распространении в Хибинском массиве минеральных ассоциаций, возникших как в процессе контактного взаимодействия щелочного расплава с веществом вмещающих пород разного типа, так и в результате термального

воздействия на них интрузии. В обоих случаях определяющим фактором является химизм вмещающих пород.

Сопоставление минеральных ассоциаций из контактной зоны Хибин с подобными ассоциациями из других щелочных массивов (Ловозерского, Бурчалинского и прочих) [4, 5, 7, 16] позволяет предположить общий механизм их формирования, а имеющиеся различия вполне объяснимы исходным составом вмещающих пород в каждом конкретном случае.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.Е. Боруцкий, М.Н. Соколова, З.В. Шлюкова. Типоморфизм и условия образования минералов и минеральных ассоциаций в щелочных породах Хибинского массива. — В кн.: Состав и структура минералов как показатели их генезиса. М.: Наука, 1978.
2. Б.Е. Боруцкий, М.Н. Соколова, З.В. Шлюкова. Типоморфизм минералов Хибинского массива и роль постмагматических процессов в образовании его минерализации. — В кн.: XI съезд Международной минералогической ассоциации: Тез. докл. Новосибирск: Изд-во АН СССР, 1978, т. 1.
3. Э.М. Бонштедт. Астрофиллит Хибинских тундр. — Зап. Рос. минерал. о-ва, 1931, № 2, ч. 60.
4. К.А. Власов, М.В. Кузьменко, Е.М. Еськова. Ловозерский щелочной массив. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
5. О.А. Воробьева, Р.М. Яшина, Е.В. Свешикова, В.А. Кононова, Е.Д. Андреева. Условия формирования щелочных пород. Минералогия. М.: Наука, 1972.
6. А.В. Галахов. Петрология Хибинского щелочного массива. Л.: Наука, 1975.
7. А.И. Гинзбург, А.М. Портнов. О минеральных ассоциациях щелочных пород. — Геохимия, 1966, вып. 4.
8. В.Н. Горстка. Контактная зона Хибинского массива. Л.: Наука, 1971.
9. С.И. Зак, Е.А. Каменев, Ф.В. Минаков и др. Хибинский щелочной массив. Л.: Недра, 1972.
10. С.В. Икорский. О закономерностях распределения и времени накопления углеводородных газов в породах Хибинского щелочного массива. — Геохимия, 1977, № 11.
11. Ю.Л. Капустин. Фениты щелочных массивов Тувы и их редкометалльная минерализация. — В кн.: Новое в минералогических исследованиях. М., 1976.
12. Е.Е. Костылева-Лабунцова, Б.Е. Боруцкий, М.Н. Соколова, З.В. Шлюкова и др. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука, 1978, т. 1, 2.
13. Б.М. Куплетский. К петрографии Хибинских тундр. Породы Восточного Умтэка. — Труды Минерал. музея АН СССР, 1926, т. 1.
14. Б.М. Куплетский. Кукисвумчорр и прилегающие к нему массивы Центральной части Хибинских тундр по съемкам 1929 и 1930 гг. — Труды СОПС, 1932, вып. 2.
15. Е.М. Люткевич. О битумо- и газопроявлениях на Кольском полуострове и природа их исходных веществ. — В кн.: Генезис нефти и газа, 1967.
16. Е.В. Свешикова. Нефелин-сиенитовый комплекс Заангарья (Енисейский край). — В кн.: Щелочной магматизм складчатого обрамления Сибирской платформы. М.: Наука, 1965.
17. Е.И. Семенов, Е.М. Еськова, Ю.Л. Капустин, А.П. Хомяков. Минералогия щелочных массивов и их месторождений. М.: Наука, 1974.
18. А.К. Симон, З.В. Шлюкова. Ксенолиты Хибинского массива в связи с его геологической позицией. — В кн.: Авторефераты работ сотрудников ИГЕМ за 1971 г. М.: ИГЕМ АН СССР, 1972.
19. И.П. Тихоненков, Р.П. Тихоненкова. К минералогии контактной зоны Ловозерского массива. — Труды ИМГРЭ, 1962, вып. 9.
20. И.П. Тихоненков. Нефелиновые сиениты и пегматиты Хибинского массива. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
21. Р.П. Тихоненкова. Фениты Хибинского щелочного массива. — В кн.: Редкометалльные метасоматиты щелочных массивов. М.: Наука, 1967.



К ст. Э.В. Шляковой

Фиг. 1. Схема геологического строения Хибинского щелочного массива (9)

1 — четвертичные отложения; 2 — альбитизация; 3 — метаморфизованные слениты; 4 — массивные эгириновые фойзиты (6-я фаза, III период); 5 — трахитоидные эгирин-арфведсонитовые (а) и арфведсонитовые (б), фойзиты (6-я фаза); 6 — лавочорриты (5-я фаза, III период); 7 — участки пород, насыщенные апатитом и пространственно связанные с породами ийолит урнитового ряда; 8 — малиньиты, ювциты, полевошпатовые урниты с лейстовым полевым шпатом (4-я фаза, II период); 9 — апатит-нефелиновые породы (4-я фаза, II период); 10 — массивные урниты и ийолиты (4-я фаза, II период); 11 — массивные урниты, обогащенные пойкилитовым полевым шпатом; 12 — ювциты, урниты, ийолиты, меллеититы трахитоидные (4-я фаза, II период); 13 — ризчорриты (3-я фаза, II период); 14 — ювчатые хибиниты трахитоидные (2-я фаза, I период); 15 — трахитоидные хибиниты (2-я фаза, I пе-

риод); 16 — резко расслоенный комплекс хибинитов; 17 — массивные хибиниты (1-я фаза, I период); 18 — неистрахитоидные хибиниты (1-я фаза, I период); 19 — нефелиновые слениты приконтактных зон; 20 — нефелиновые слениты типа приконтактных с участками роговиков и фенитоподобных пород; 21 — ромбен-порфиры (девон), породы, близкие метаморфизованным нефелиновым сленитам Ловозерского плутона; 22 — роговики (по эффузивам девона?); 23 — зеленые сланцы среднего протерозоя; 24 — метадиабазы свиты имандра-варзуга (PR₁); 25 — туфобрекчии (PR₁); 26 — шаровые лавы (PR₂); 27 — метадиабазы рижгубской свиты (PR₂); 28 — габбро-диабазы (б) среднего протерозоя; 29 — диориты роговообманковые (AR); 30 — биолитовые гнейсы (AR); 31 — разрезы детального опробования

К ст. Н.И. Андрусенко

Таблица 2

Химический состав растворов, содержащихся в кварце одного из месторождений золото-серебряного типа (по данным анализов водных вытяжек (1) и атомно-абсорбционных (2) растворов включений)

Стадия минерализации	Минеральная ассоциация	Содержание воды, % во включениях	Концентрация солей, г/л	Минерализация, мг/100 г	pH водной вытяжки	Химическая формула растворов водных вытяжек	Соотношение основных компонентов					Содержания в водных вытяжках		Соотношение Au:Ag		Ошибка анализа водных вытяжек, %	
							$\frac{Na + K}{Ca + Mg}$	$\frac{Na : K}{Ca : Mg}$	$\frac{HGO}{Cl + F}$	$\frac{SO_4}{Cl + F}$	$\frac{HCO_3}{SO_4}$	Au, мкг/100г мг/л	Ag, мкг/100 г мг/л	в растворе водной вытяжки	в рудном материале		
I	Кварц-полиметаллическая (8)	0,24	215,33	37,32	6,1	$\frac{54K \cdot 18Ca \cdot 14Na \cdot 7NH_4 \cdot 5Mg \cdot 2Fe}{62SO_4 \cdot 21Cl \cdot 14HCO_3 \cdot 1F}$	3,0:1	1:3,9/3,6:1	1:1,6	2,8:1	1:4,4	0,067/0,60	0,81/15,70	1:12	1:26	-1,4	
II	Кварц-адуляровая (10)	0,12	180,17	28,92	7,4	$\frac{55K \cdot 25Na \cdot 14Ca \cdot 4Mg \cdot 2NH_4}{57SO_4 \cdot 21Cl \cdot 20HCO_3 \cdot 2F}$	4,4:1	1:2,2/3,5:1	1:1,2	2,5:1	1:2,9	0,023/0,20	0,51/4,20	1:22	1:21	-0,9	
III	Хлорит-адуляр-кварцевая с аргентитом (3)	0,22	208,12	24,9	7,9	$\frac{90K \cdot 8Na \cdot 1Ca \cdot 1Mg}{66HCO_3 \cdot 28SO_4 \cdot 6Cl}$	49,0:1	1:11,3/1:1	11,0:1	4,7:1	2,4:1	0,031/0,02	0,48/0,14	1:15	1:7	+2,6	
IV	Кварц-родонит-родохрозитовая (5)																
V	Кварц поздней генерации шестоватый (4)	0,23	230,61	29,26	7,7	$\frac{33K \cdot 29Ca \cdot 28Na \cdot 5NH_4 \cdot 5Mg}{49SO_4 \cdot 32HCO_3 \cdot 18Cl \cdot 1F}$	1,8:1	1:1,2/5:8:1	1,7:1	2,6:1	1:1:1,5	0,025/0,08	0,45/3,02	1:18	1:38	-0,1	
		0,10	185,17	29,43	6,1	$\frac{44K \cdot 31Na \cdot 11Mg \cdot 9Ca \cdot 5NH_4}{59SO_4 \cdot 26Cl \cdot 12HCO_3 \cdot 3F}$	3,7:1	1:1,4/1:1,2	1:2,4	2,0:1	1:4,9	0,022/0,09	0,83/3,30	1:38	1:11	-2,0	

¹ Аналитик А.А. Москалец, ВСЕГЕИ.

² Аналитик В.А. Виленкин, ЦНИГРИ.

22. А.Е. Ферсман. Пегматиты. М.: Изд-во АН СССР, 1933.
23. З.В. Шлюкова. Особенности минералогии пегматитов контактной зоны Хибинского массива: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук, М.: ИГЕМ АН СССР, 1973.
24. З.В. Шлюкова, Б.Е. Боруцкий. О роли процессов взаимодействия щелочной магмы с вмещающими породами при формировании Хибинского массива. — В кн.: Новое в минералогических исследованиях. М.: ВИМС, 1976.
25. З.В. Шлюкова, М.Г. Добровольская, О.В. Кузьмина, В.А. Молева. Первая находка герцинита в Хибинском массиве. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1973, вып. 3.

УДК 553.432

В.В. Архангельская

ТИПОМОРФИЗМ ЩЕЛОЧНЫХ АМФИБОЛОВ РАЗЛИЧНЫХ РУДОНОСНЫХ ПОРОД

На фактическом материале по щелочным амфиболам из различных районов СССР и по литературным данным изучены состав и свойства щелочных амфиболов, встречающихся в рудах и рудоносных породах некоторых промышленно-генетических типов месторождений тантала, ниобия, редких земель, радиоактивных элементов, циркония, железа, марганца и других, а именно: из танталоносных существенно полевошпатовых гнейсоподобных щелочных метасоматитов и химико-минералогически сходных с ними танталоносных щелочных метасоматически измененных гранитов (апогранитов); из осадочно-метаморфогенных образований железомарганцовых и марганцовых месторождений; из нефелиновых и щелочных сиенитов с редкометальной минерализацией: из ураноносных альбититов и некоторых других рудоносных пород.

В результате установлены следующие положения.

Определенные члены подгруппы щелочных амфиболов встречаются исключительно только в составе руд и рудоносных пород месторождений некоторых полезных ископаемых, т.е. являются минералами-индикаторами оруденения определенного типа.

К ним относятся рибекит, железистый арфведсонит и промежуточные между ними по составу и свойствам разности; магнизиорибекит и крокидолит, марганцовый рихтерит.

Другие представители щелочных амфиболов — рихтериты, богатые кальцием или калием, магнием или железом; бедные натрием магнизиорибекиты; катафорит, магнизиокатафорит, глаукофан, кроссит, конечные члены рибекит-арфведсонитового ряда, экерманит — в осадочно-метаморфических (глаукофан, рибекит), осадочных (глаукофан, рибекит) или в магматических породах — встречаются, по-видимому, вне связи с какими-либо рудными образованиями.

Так, вновь собранными фактическими материалами подтверждается ранее нами высказанное утверждение [2], что рибекит, железистый арфведсонит и промежуточные между ними по составу и свойствам разности

являются минералами-индикаторами тантал-ниобиевой минерализации, генетически связанной с раннедокембрийскими и герцинскими танталоносными полевошпатовыми метасоматитами и с танталоносными метасоматически измененными щелочными гранитами (апогранитами) преимущественно мезозойского возраста.

Для метаморфогенных месторождений железа, представленных железистыми кварцитами, характерны крокидолит и (или) богатый натрием магнезиорибекит; причем магнезиорибекит в таких породах наблюдается обычно в зонах проявления натриевого метасоматоза в парагенезисе с урановыми минералами и является, таким образом, индикатором урановой минерализации.

Для осадочно-метаморфогенных образований с железо-марганцевой и марганцевой минерализацией характерен марганцевой рихтерит.

Химический состав и физические свойства щелочных амфиболов, содержащихся в рудах и в рудоносных породах обследованных месторождений, различаются в рудах богатых и бедных по содержанию промышленных компонентов. Таким образом, особенности химического состава и физических свойств щелочных амфиболов-индикаторов оруденения могут служить поисковым признаком для выделения среди рудоносных пород участков, наиболее перспективных на обнаружение богатых руд.

Так, установлено, что щелочные амфиболы, образующие в танталоносных гранитах и метасоматитах изоморфный ряд рибекит — железистый арфведсонит, в общем характеризуются следующими типоморфными особенностями. В них отсутствуют или содержатся в малом количестве магний и кальций; они имеют высокую железистость, обогащены фтором и в них постоянно присутствуют цинк, тантал, ниобий. Причем от рибекита к арфведсониту в этом ряду увеличиваются содержания натрия, закисного железа, кремния, параметры элементарной ячейки (a_0) и уменьшаются содержания кальция, магния, окисного железа.

Однако наиболее богатый кальцием и магнием и самый бедный щелочами, алюминием член этого ряда — рибекит — встречается преимущественно в тех гранитах и метасоматитах, в которых тантал-ниобаты представлены главным образом фергусонитом или ампангабитом и блонстрандином, в настоящее время не имеющими практического значения, а также в гранитах и метасоматитах с бедным тантал-ниобиевым оруденением, в которых тантал-ниобаты представлены бедными танталом колумбитами и пирохлорами. Промежуточные члены изученного изоморфного ряда, но стоящие еще ближе к рибекиту, характерны для танталоносных гранитов и метасоматитов с колумбит-танталитом при подчиненном количестве пирохлора. Массивы таких пород в ряде случаев представляют собой тантал-ниобиевые месторождения со средними содержаниями Ta_2O_5 — 0,013–0,02% и $Ta : Nb$ — 1 : 10 до 1 : 5. В таких породах, кроме амфибола, из числа темноцветных встречается биотит, по которому развивается литиевая слюда — протолитионит; спорадически развивается полилитионит, изредка — топаз, касситерит, микролит; для надынтрузивных зон типична аксессуарная бериллиевая минерализация.

Промежуточные члены ряда рибекит — железистый арфведсонит, но стоящие уже ближе к арфведсониту, характерны для полевошпатовых метасоматитов и гранитов, в которых главный тантал-ниобиевый минерал — пирохлор и которые часто являются месторождениями тантала и ниобия со средним содержанием тантала до 0,03% и Ta : Nb отношением от 1 : 10 до 1 : 14. Из темноцветных минералов в породах присутствует эгирин; в экзоконтактах наблюдается акцессорная бериллиевая минерализация.

Таким образом, состав и свойства щелочных амфиболов изоморфного ряда рибекит — железистый арфведсонит коррелируются с составом и свойствами литиевых слюд и с минеральными формами тантало-ниобатов, содержащихся в рудоносных породах, т.е. с характером присущей им редкометальной минерализации, обуславливающей ценность таких пород, как рудных образований.

По крайней мере в некоторых случаях (месторождения метасоматического генезиса) особенности состава и свойств щелочных амфиболов (индикаторов оруденения) могут быть использованы и как индикаторы состава субстрата, за счет которого возникли содержащие эти амфиболы рудоносные породы. В частности, химико-минеральный состав танталосодержащих щелочных гранитов и полевошпатовых метасоматитов, а также состав содержащихся в них наиболее изоморфно емких минералов — слюд, амфиболов, тантало-ниобатов — находятся в зависимости от состава субстрата, по которому эти породы образуются [1]. Гранитоиды с фергусонитом возникают по породам средней основности — нефелиновым и щелочным сиенитам, нордмаркитам, кварцевым сиенитам; из темноцветных минералов для этих гранитов характерны рибекит или арфведсонит, биотит; из литиевых слюд — полилитионит. За счет кислых щелочно-земельных магматических пород и их метаморфических аналогов образуются метасоматиты и метасоматические граниты с промежуточными членами ряда рибекит — арфведсонит, но стоящими ближе к арфведсониту, с пирохлором, литиевым биотитом. Гранитоиды с колумбит-танталитом, касситеритом, акцессорными литиевыми слюдами (прото- и полилитионит, циннвальдит), с амфиболом, стоящим ближе к рибекиту, возникают по щелочным рибекитовым и по аляскитовым гранитам.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Архангельская. Состав субстрата и специализация руд комплексных редкометальных месторождений в щелочных гранитоидах. — Геол. рудн. месторожд., 1978, т. 20, № 4.
2. В.В. Архангельская, А.И. Гинзбург. Щелочные амфиболы серии рибекит-железистый арфведсонит как индикаторы тантало-ниобиевого оруденения. — В кн.: Новое в минералогических исследованиях. М., 1976.

*Т.Н. Шурига, А.П. Жухлистов, Б.Б. Звягин,
Б.С. Горобец, Н.В. Добровольская, И.В. Прокофьев*

ТИПОМОРФИЗМ ЛИТИЕВЫХ СЛЮД И ЕГО ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Литиевые слюды свойственны определенным генетическим классам месторождений тантала и олова гранитоидной формации, которые являются производными специфических магм, обогащенных литием, щелочами, редкими щелочами и фтором [3, 6]. В последние годы широкое развитие литиевых слюд установлено в зонах щелочного метасоматоза, к которым приурочены месторождения комплексного тантал-ниобиевого типа [2, 22].

Литиевые слюды появляются на поздних стадиях пневматолито-гидротермального и гидротермального процессов. Их образование является результатом метасоматического замещения более ранних минералов (биотита, мусковита, микроклина) с последующей перекристаллизацией, приводящей к укрупнению слюд. В трещинах и пустотах слюды образуются путем свободной кристаллизации из растворов.

В целом для всех месторождений характерна длительная многостадийная эволюция состава слюд в ходе процесса минералообразования, являющаяся отражением изменения физико-химических условий образования. Особенно четко слюды фиксируют изменение температуры и кислотности—щелочности минералообразующей среды, тем самым маркируя определенные стадии процесса.

В тесной парагенетической ассоциации с литиевыми слюдами находятся ведущие рудные минералы — тантало-ниобаты и касситерит, а также разнообразные фторсодержащие минералы — топаз, криолит, флюорит и др.

Распространенность различных типов литиевых слюд и ассоциирующей с ними полезной минерализации в месторождениях тантала и олова представлена в табл. 1.

Основными генетическими классами месторождений, для которых характерны литиевые слюды, являются редкометалльные пегматиты натролитиевого типа, танталоносные метасоматиты¹ плюмазитового (апограниты, по А.А. Беусу [3]; топаз-литоинитовые граниты, по А.И. Гинзбургу и др.) и агпаитового ряда (криолит-литоинитовые субщелочные и щелочные гранитоиды и полевошпатовые метасоматиты, по А.И. Гинзбургу), а также месторождения касситерит-кварцевой формации (оловоносные грейзены) и кварц-топазового типа [16].

В месторождениях различных генетических классов литиевые слюды приобретают характерные особенности состава, структуры и свойств, что весьма наглядно проявляется при сопоставлении однотипных слюд.

¹ Существует представление о магматическом происхождении редкометалльных гранитов как результате кристаллизации низкотемпературных остаточных магм, обогащенных щелочами и фтором [10].

Таблица 1

Распространенность различных типов слюд в месторождениях тантала и олова

Генетический класс месторождения	Разновидности слюд	Главные рудные минералы
Редкометалльные пегматиты	Лепидолит, Rb-Cs лепидолит, Li мусковит, Rb мусковит	Танталит, мангано-танталит, воджнит, иксиолит, микролит
Танталовые месторождения плюмазитового ряда	Железистый лепидолит, циннвальдит, протолигионит	Колумбит-танталит, танталит, колумбит, микролит
Тантало-ниобиевые месторождения агпайтового ряда	Полилитионит, литиевый фенгит, литиевый лепидомелан, циннвальдит	Колумбит, редко земельный пироклор
Оловоносные грейзены	Циннвальдит, протолигионит	Касситерит

Вариации основных компонентов слюд по данным расчета кристаллохимических формул приведены в табл. 2 и 3.

Особенности состава литиевых слюд. Рассмотрение состава слюд проведено на основе сопоставления количества катионов в октаэдрической и тетраэдрической сетках, рассчитанных на половину элементарной ячейки. Для ряда элементов, имеющих типоморфное значение, приводятся их содержания в весовых процентах (табл. 4).

Триоктаэдрические слюды ($Y = 2,9-3,0$) широко распространены в тантало-ниобиевых метасоматитах агпайтового ряда и щелочных пегматитах.

Полилитионит, ранее известный лишь в щелочных пегматитах [18, 19], в настоящее время установлен в зонах щелочного метасоматоза, где он часто сопровождается тантало-ниобиевой минерализацией [4, 13, 22]. Полилитионит является наиболее высоколитиевой и высокофтористой слюдой с незначительным замещением кремния на алюминий в тетраэдрических сетках либо отсутствием этого замещения, а также с заполнением¹ октаэдров литием (1,5–2,0) и алюминием (0,9–1,2). Характерной особенностью полилитионита из тантало-ниобиевых метасоматитов является его высокая железистость (до 8,5% суммарного железа), а также на порядок выше содержания марганца (0,2–0,4%) по сравнению с полилитионитом из щелочных пегматитов. Для последнего типично повышенное содержание рубидия (1,1–3,0%) и цезия (до 1,8%).

Литиево-железистый биотит и литиевый лепидомелан широко распространены в зонах щелочного метасоматоза. Характерной особенностью состава этих слюд является высокая железистость ($f = 70-100\%$) при незначительной степени окисления железа ($f_0 = 6-18\%$). Максимальные значения железистости имеет литиевый лепидомелан (98–100%).

¹ Количество катионов, приходящихся на одну формульную единицу.

Таблица 2

Интервалы вариаций компонентов триоктаэдрических и тридиооктаэдрических ли

Тип слюды	Li ₂ O, вес. %	Содержание катионов и		
		Li	R ²⁺ _{VI}	R ³⁺ _{VI}
Литиевый биотит	0,5–1,0	0,2–0,3	1,0–2,4	0,3–0,8
Литиевый лепидомелан	0,4–0,9	0,1–0,2	2,4–2,5	0,2–0,3
Протолитионит	1,3–2,8	0,4–0,8	0,8–1,3	0,8–1,1
Цинвальдит	3,0–3,9	0,9–1,1	0,5–1,0	1,0–1,2
Лепидолит	4,0–5,6	1,1–1,5	0,–0,7	1,0–1,6
Полилитионит	5,5–7,8	1,5–2,0	0,–0,5	0,9–1,2

* Химические анализы слюд рассчитывались по методу валентностей [24].

Таблица 3

Интервалы вариаций компонентов диоктаэдрических и ди-триоктаэдрических слюд

Тип слюды	Li ₂ O, вес. %	Содержание катионов и		
		Li	R ²⁺ _{VI}	R ³⁺ _{VI}
Литиево-железистый мусковит	0,6	0,2	0,2–0,6	1,5–1,8
Литиевый мусковит	0,7–3,3	0,2–0,8	0,02–0,08	1,7–1,9
Рубидиевый мусковит	0,03–0,20	0,01–0,06	0,01	1,9
Литиевый фенгит	0,6–2,2	0,2–0,6	0,6–0,7	1,2–1,4

Показателем высокой щелочности минералообразующей среды может служить необычайно низкая глиноземистость слюд ($a = 12–15\%$). В ряде случаев вследствие резкой недосыщенности глиноземом в составе тетраэдрической сетки участвует в незначительном количестве трехвалентное железо (до 0,10).

Специфической чертой изученных слюд является высокое содержание в них лития (0,5–1,0% Li₂O) и фтор (2,5–4,0%), которые оказывают существенное влияние на оптические и физические свойства этих слюд. Постоянно присутствует титан (1,0–3,3%).

Три-диоктаэдрические слюды ($Y = 2,5–2,8$) широко распространены в месторождениях различных генетических классов – пегматитах, грейзенах, танталоносных метасоматитах различной щелочности.

Протолитионит типичен для слабо измененных пород глубоких горизонтов месторождений танталоносных метасоматитов, оловоносных грейзенов, камерных пегматитов. Он характеризуется содержанием

тиевых слюд по данным 63 полных химических анализов*

анионов в формульной единице слюды, %

	Y	Si	Al _{IV}	F	OH
	2,9–3,0	2,9–3,2	0,8–1,1	0,7–1,0	0,7–1,3
	2,8–2,9	3,0–3,2	0,8–1,0	0,6–1,1	0,9–1,4
	2,5–2,8	2,8–3,3	0,7–1,2	1,0–1,9	0,4–1,1
	2,8–2,9	3,0–3,3	0,7–1,0	0,6–1,4	0,6–1,5
	2,6–2,9	3,2–3,5	0,5–0,8	1,0–1,6	0,5–1,4
	2,9–3,0	3,5–4,0	0,–0,5	1,5–1,9	0,3–0,7

по данным 17 полных химических анализов

анионов в формульной единице слюды, %

	Y	Si	Al _{IV}	F	OH
	2,1–2,2	3,1–3,2	0,8–0,9	0,03–0,50	1,3–2,0
	2,1–2,5	2,9–3,3	0,7–1,1	0,1–0,4	1,5–1,9
	2,0	2,9–3,0	1,0–1,1	0,04–0,20	1,8–2,0
	2,2–2,5	3,3–3,4	0,6–0,7	0,2–0,5	1,7–1,9

лития в октаэдрической сетке 0,4–0,8 и примерно равным соотношением двухвалентных (0,8–1,3) и трехвалентных катионов (0,8–1,1) при некотором преобладании двухвалентных. Степень замещения кремния алюминием в тетраэдрических сетках меняется от 3,3:0,7 до 2,8:1,2.

Протолитионит из месторождений различных генетических классов отличается по соотношению катионов октаэдрической и тетраэдрической координации, а также по глиноземистости¹. По мере повышения щелочности от оловоносных грейзенов к танталоносным метасоматитам резко уменьшается глиноземистость протолитионита от 38–40% в оловоносных грейзенах к 29–31% в танталоносных метасоматитах плюмазитового ряда до 17–24% в танталоносных метасоматитах агпаитового ряда. Одновременно увеличивается содержание двухвалентных катионов по сравнению с

¹ Значения железистости (f), степени окисления железа (f_0) и глиноземистости (a) вычислены в соответствии с работой [12].

Таблица 4

Вариации химического состава литиевых слюд в месторождениях тантала и олова, %

Разновидность слюды	Генетический класс*	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
Протолитионит	4	41,0–46,6	0–0,1	22,1–28,6	0,7–5,0	7,7–17,1
	2	41,2–45,1	0,3–0,6	20,2–22,2	0,8–3,6	12,3–14,9
	3	44,1–46,2	0–0,1	16,5–20,1	0–0,2	13,1–19,7
Циннвальдит	2	44,9–47,8	0,03–0,3	19,8–22,2	0,3–2,0	5,8–14,1
	4	42,3–42,8	0,2–0,3	21,7–21,8	0,6–1,0	10,8–12,1
Лепидолит	1	46,6–50,9	0,03–0,1	17,5–25,8	0–1,0	1,6–9,5
	2	47,9–49,2	0,01–0,02	26,8–29,2	0,1–0,5	–
Полилитионит	3	51,9–58,0	0,1–0,5	13,8–16,3	2,1–4,6	3,2–8,4
	1	51,8–60,4	0,010–0,5	12,0–21,0	0,1–0,2	0,4–0,7
Рубидиевый мусковит ^{2*}	1	43,6–44,4	0,01–0,02	36,4–38,2	0,2–1,1	0,07–0,3
Литиевый мусковит	1	46,2–47,0	–	30,6–35,6	0,–0,3	0,1–1,2
Литиево-железистый мусковит	2–3	45,6–46,9	0,03–0,2	29,8–33,2	1,6–8,5	1,0–2,2
Литиевый фенгит	3	47,2–48,9	0,1–0,2	18,8–26,2	0,8–6,5	3,8–11,2

* Генетические классы месторождений: 1 – редкометальные пегматиты; 2 – танталоносные метасоматиты плюмазитового ряда; 3 – танталоносные метасоматиты апгаитового ряда; 4 – оловоносные грейзены.

^{2*} Образцы Л.Н. Срывцевой.

трехвалентными и уменьшается содержание алюминия в тетраэдрической координации.

Протолитионит оловоносных грейзенов значительно обогащен марганцем (0,8–2,2%) по сравнению с протолитионитом танталоносных метасоматитов (0,1–0,5%). Характерной особенностью последнего является более высокое содержание фтора (5,6–6,3%).

Циннвальдит характерен для танталоносных метасоматитов плюмазитового ряда и оловоносных грейзенов. Весьма необычно появление циннвальдита в зонах щелочного метасоматоза на поздних стадиях гидротермального процесса.

Подгруппа циннвальдита объединяет разновидности переменного состава (см. табл. 2), для которых содержание лития в октаэдрической сетке находится в интервале 0,9–1,1 при колебании суммарного количества двухвалентных катионов от 0,5 до 1,0 и устойчивом содержании трехвалентных катионов (1,0–1,2).

Октаэдрическое заполнение составляет 2,8–2,9. Соотношение тетраэдрических катионов меняется от 3,0:1,0 до 3,3:0,7. Содержание фтора варьирует в пределах 0,6–1,4. По положению в вертикальных разрезах танталовых месторождений плюмазитового ряда выделены три разновидности циннвальдита, различающиеся соотношением двухвалентных катионов в октаэдрической сетке. Циннвальдит глубинных зон место-

	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O
	0,5–0,8	0,1–0,5	0,4–0,8	0,3–3,2	6,8–9,9	He опр.
	0,3–1,0	0,1–0,4	0,2–0,8	0,2–0,9	9,0–10,2	0,8–1,0
	0,1–0,2	0–0,2	0,1–0,2	0,5–0,6	9,1–9,4	0,3–0,7
	0,8–2,8	0–0,6	0,2–1,1	0,2–0,4	9,4–11,2	0,7–1,2
	2,2–3,1	0,9–1,1	–	0,2–0,3	9,8–10,1	0,4–0,5
	0,2–3,4	0–1,8	0,1–0,4	0,1–0,5	9,5–10,4	0,7–1,6
	0,1–0,3	0,02–0,2	0,3–1,4	0,2–0,4	7,9–10,8	0,8–4,2
	0,2–0,4	0–1,5	0,37–0,43	0,1–0,4	8,8–11,2	0,1–1,6
	0–0,03	0,06–0,08	0–0,18	0,1–0,5	10,2–11,8	1,1–3,0
	0–0,2	–	0,1–0,2	0,3–0,6	9,4–10,2	1,6–3,5
	0,04–2,0	0–0,1	–	0,6–0,8	9,5–10,4	1,1–1,9
	0,1–1,0	0,2–0,6	0,3–0,8	0,1–0,4	10,6–10,9	0,4–0,7
	0,2–0,4	0,04–3,2	0,1–0,3	0,1–0,3	9,3–10,7	0,9–1,3

рождений, где слабо проявлено оруденение, имеет минимальное для этой подгруппы содержание лития и максимальную железистость. Циннвальдиты богатых рудных зон обогащены марганцем (1,5–2,8% MnO), а надынtrizивных зон – магнием (1,6% MgO). При переходе от глубинных зон к апикальным происходит увеличение "марганцовистости" циннвальдита в 2–6 раз и уменьшение литий-магниевого отношения в 2–16 раз. Содержание фтора в циннвальдите глубинных и апикальных зон идентично. Повышенное содержание фтора характерно для циннвальдита надынtrizивной зоны (7%).

Циннвальдит оловоносных грейзенов по составу основных компонентов близок к циннвальдиту танталоносных метасоматитов, в целом характеризуясь более стабильным соотношением катионов в октаэдрической и тетраэдрической сетках. Отмечено более низкое содержание рубидия (0,5–1%) по сравнению с таковым в циннвальдите из танталоносных метасоматитов (0,8–1,2%).

Подгруппа лепидолита типична для танталовых месторождений плюмазитового ряда и редкометальных пегматитов. Разновидности лепидолита отличаются широкими вариациями состава катионов в октаэдрической и тетраэдрической позициях (см. табл. 2). Содержание фтора колеблется от 1,3 до 1,9. Среди октаэдрических катионов преобладают литий (1,1–1,5) и трехвалентные катионы, имеющие значительный ин-

Таблица 4 (окончание)

Разновидность слюды	Генетический класс*	Cs ₂ O	Li ₂ O	F	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻
Протолитионит	4	не опр.	1,3-2,8	4,3-5,8	0,6-2,1	0,02-0,2
	2	0,05-0,23	2,1-2,8	4,7-6,3	0,8-4,0	0,5-1,3
	3	0-0,04	2,0-2,8	3,7-5,5	2,1-3,8	0,2-1,4
Циннвальдит	2	0,02-0,03	3,1-3,9	5,8-6,6	1,2-3,4	0,03-0,3
	4	0,028-0,032	3,0-3,2	5,8-6,1	1,9-2,5	0-0,06
Лепидолит	1	0,02-0,2	4,0-5,6	6,3-8,3	1,1-2,4	0,1-0,6
	2	0,4-1,2	3,7-4,9	4,6-8,3	0,6-3,2	-
Полилитионит	3	0,005-0,008	5,5-7,8	7,0-10,3	0,2-1,0	0,1-0,3
	1	0-1,8	6,2-7,4	6,9-8,1	0,2-1,4	0,1-0,7
Рубидиевый мусковит ^{2*}	1	0,2-0,4	0,03-0,2	0,1-1,6	3,3-5,0	0,1-0,6
Литиевый мусковит	1	0,2-0,4	0,8-2,7	0,8-4,1	2,2-4,0	0,1-0,3
Литиево-железистый мусковит	2-3	0,007-0,01	0,2-0,6	0,1-3,6	0,7-5,1	0,5-0,8
Литиевый фенгит	3	0,02-0,03	0,4-2,2	0,1-3,1	3,6-4,4	0,03-0,1

тервал содержания (1,0-1,6). Специфической особенностью лепидолита из месторождений танталоносных метасоматитов, является присутствие двухвалентных катионов (0,2-0,6), среди которых преобладает железо (0,1-0,5), постоянно отмечается марганец (0,02-0,07 до 0,21), иногда магний (0,03-0,08 до 0,19). В связи с этим в ряде случаев целесообразно выделять такие разновидности лепидолита, как железистый, магнизиально-железистый и марганцово-железистый. Лепидолит, не содержащий двухвалентных катионов, характерен для пегматитов. В то же время постоянным компонентом лепидолита из пегматитов является трехвалентное железо (десять-сотые доли процента), для которого установлена изоморфная форма вхождения.

Лепидолит редкометалльных пегматитов обогащен рубидием и цезием с максимальными концентрациями рубидия до 4,3% и цезия - до 1,6% при отношении Rb/Cs = 0,7-4. В противоположность ему лепидолит танталоносных метасоматитов имеет более низкие содержания рубидия (0,7-1,6%) и на порядок ниже содержания цезия (0,02-0,04%) при значительном преобладании рубидия над цезием (Rb/Cs = 25-60).

Лепидолит редкометалльных пегматитов характеризуется высокими концентрациями таллия (в среднем 100 г/т и выше) в отличие от лепидолита танталоносных метасоматитов.

Для апикальных участков рудных зон месторождений тантала характерны железистые и марганцово-железистые разновидности лепидолита, сменяющиеся в надынтризивных зонах магнизиально-железистыми разновидностями. Соответственно меняется литий-магниевое отношение в

интервале 16–42 для рудных зон, значительно уменьшаясь до 3,5–10 в лепидолите, образующемся среди вмещающих пород.

Диоктаэдрические ($Y = 2,0-2,2$) и ди-триоктаэдрические ($Y = 2,2-2,5$) слюды распространены в пегматитах и танталоносных метасоматитах различной щелочности. Подгруппы мусковита и фенгита выделены в соответствии со структурными исследованиями, а также по кремний-алюминиевому отношению в октаэдрической сетке (см. табл. 3).

Рубидиевый мусковит, не относящийся к литиевым слюдам, но являющийся типоморфной слюдой из редкометальных пегматитов, описан с целью сопоставления его с мусковитом танталоносных метасоматитов.

Подгруппа мусковита представлена литиево-железистыми, литиевыми и рубидиевыми разновидностями. Первая разновидность характерна для танталоносных метасоматитов, вторая и третья — для редкометальных пегматитов. Вариации основных компонентов мусковита представлены в табл. 3.

Мусковит танталоносных метасоматитов обнаруживает значительные отклонения состава от теоретического состава мусковита, обусловленное присутствием лития, двухвалентных катионов и более низким содержанием алюминия в тетраэдрической координации (0,8–0,9). Для него характерен фтор-гидроксильный состав анионной группы. Отличительной особенностью является его высокая железистость (суммарное содержание до 9–12%) при ведущей роли двухвалентного железа. Содержание магния варьирует и в значительной мере обусловлено его содержанием в слюдах субстрата. В целом состав мусковита танталоносных метасоматитов крайне изменчив и значительно эволюционирует в ходе метасоматического процесса.

Мусковит редкометальных пегматитов (литиевый и рубидиевый мусковит) характеризуется более стабильным составом катионов в октаэдрической и тетраэдрической позициях. Содержание железа очень незначительно и, как правило, не выше 1% при постоянном преобладании трехвалентного железа над двухвалентным. Магний практически отсутствует. Содержание марганца невелико (десятые доли процента). Характерен существенно гидроксильный состав анионной группы. Содержание лития в литиевом мусковите достигает 3,3% без изменения структуры мусковита [23]. Специфической особенностью мусковита из редкометальных пегматитов является обогащенность рубидием (1–3,5%) по сравнению с мусковитом из танталоносных гранитов, в котором содержание рубидия не выше 1%. Содержание цезия в мусковите пегматитов — десятые доли процента, а в мусковите танталоносных метасоматитов — сотые-тысячные доли процента.

Подгруппа фенгита характерна для танталоносных метасоматитов агапитового ряда.

Принадлежность слюд к подгруппе фенгита устанавливается по кремний-алюминиевому отношению в тетраэдре: 3,3:0,7 — 3,4:0,6 — и суммарному содержанию трехвалентных катионов (1,2–1,4). По количеству двухвалентных катионов (0,6–0,7) наблюдается частичное перекрытие с разновидностями мусковитовой подгруппы. Характерно постоянное присутствие лития (0,2–0,6) и фтора (0,16–0,54).

Изученные разновидности литиевого фенгита обнаруживают ряд характерных особенностей состава, обусловленных в первую очередь специфической составом первичных слюд, по которым они развиваются, а также изменением режима кислотности—основности минералообразующих растворов в ходе метасоматического процесса.

Влияние первичного субстрата сказывается прежде всего на содержании таких компонентов, как магний, железо. Так, для литиевого фенгита, который развивается по протолиитону, не содержащему магния, характерно отсутствие этих компонентов. Обогащенность магнием (0,2—0,5) характерна для литиевого фенгита, образующегося при замещении магнийсодержащего мусковита метаморфических пород. Литиевый фенгит из парагенезисов с железо-натриевыми амфиболами или эгирином имеет высокое содержание трехвалентного железа (0,2—0,3), что обусловлено значительной активностью кислорода в условиях высокой щелочности.

Установлена общая закономерность эволюции состава диоктаэдрических слюд в танталоносных метасоматитах: мусковит и литиевый фенгит ранней высокотемпературной стадии наиболее богаты железом. По мере падения температуры и повышения кислотности растворов они сменяются мусковитом нормального состава, в которых резко понижена роль железа и увеличено содержание гидроксила. Поздние низкотемпературные мусковиты обогащены железом, причем резко возрастает степень его окисления, а также содержание кислорода в анионной группе, что является следствием значительной активности кислорода на заключительной стадии процесса.

Электроннографическая характеристика литиевых слюд. Структурное исследование литиевых слюд (определение политипных модификаций, степени совершенства структур) проведено с использованием электронограмм, полученных на высоковольтном электронографе от текстурированных препаратов.

Большинство литиевых слюд представлено одной из политипных модификаций — 1М, 1М (3Т), 3Т или 2М₂. Реже, главным образом для литиевого фенгита и лепидолита, отмечено присутствие в образцах двух политипных модификаций слюд.

Для литиевого биотита и полилиитонита установленный набор политипных модификаций оказался довольно однообразным: 1М и 1М (3Т) — для литиевого биотита и 1М — для полилиитонита.

Для лепидолита отчетливо проявлена связь химического состава образцов (в первую очередь состава октаэдрических катионов) и политипных модификаций, в которых реализуются данные слюды. Так, политипная модификация 2М₂ установлена только для лепидолита с существенно литий-алюминиевым составом октаэдрической сетки, что характерно для образцов слюд из пегматитов. Единственная находка лепидолита 2М₂ в танталоносных метасоматитах плюмазитового ряда также характеризуется заселением октаэдров литием и алюминием. Наиболее распространенной политипной модификацией среди исследованных образцов лепидолита оказалась модификация 1М, причем по химическому составу данные образцы представлены железистыми разновидностями.

Большинство изученных образцов протолитионита и циннвальдита относится к политипной модификации 1М, реже — 3Т.

Для литиево-железистого мусковита ранней и поздней стадий образования установлена устойчивая в широком интервале температур политипная модификация 2М₁.

Слюды, заметно отличающиеся по химическому составу от литиево-железистого мусковита, — литиевые фенгиты — относятся к политипным модификациям 1М и 3Т¹. Значительный интерес представляют образцы (материал Н.В. Скоробогатовой), в которых зафиксированы различные стадии процесса преобразования магнезиально-железистого мусковита 2М в "литиевый фенгит" 3Т. Они представлены слюдами, в которых в различных соотношениях присутствуют обе политипные модификации (2М₁ > 3Т, 2М₁ + 3Т, 3Т > 2М₁).

Структурное исследование слюд выявило различное совершенство кристаллической структуры слюд из месторождений танталоносных метасоматитов плюмазитового и агпаитового рядов, что, несомненно, характеризует различные условия их роста. Высокое совершенство кристаллической структуры, свойственное слюдам из месторождений агпаитового ряда, вероятно, обусловлено стабильными условиями минералообразования, обеспечившими возможность формирования слюдяных слоев с совершенной структурой и их упорядоченное наложение. Среднее и низкое совершенство структуры, установленные в слюдах танталоносных гранитоидов плюмазитового ряда, а также характерные для слюд редкометалльных пегматитов, могут быть следствием относительно неблагоприятных условий роста, связанных с перепадами температуры и давления в процессе минералообразования, приводящими соответственно к пересыщениям минералообразующих растворов и высокой скорости роста слюд.

Некоторые физические свойства слюд. О к р а с к а изученных слюд чрезвычайно разнообразна² и, как видно из табл. 5, не является надежным диагностическим признаком, по которому можно определять принадлежность слюды к той или иной разновидности.

Так, темноокрашенный протолитионит неотличим от биотита, а светлый зеленовато-голубой протолитионит внешне сходен с железистым полилитоном. Коричневый циннвальдит может быть принят за биотит или протолитионит. Совершенно неотличимы по окраске светло-серый циннвальдит и лепидолит, а розовый мусковит часто ошибочно принимают за лепидолит.

В то же время для слюд месторождений различных генетических классов установлено типоморфное значение окраски. Так, появление зеленовато-голубоватых и серовато-голубых оттенков можно рассматривать как специфическую черту литиевых слюд из месторождений повышенной щелочности, тогда как серые и серебристо-серые оттенки характерны

¹ Для политипной модификации 3Т название "литиевый фенгит" условно.

² В настоящее время экспериментальное изучение природы окраски слюд проводится в лаборатории А.Н. Платонова (ИГМ АН УССР).

Таблица 5

Окраска слюд из месторождений различных генетических классов

Слюда	Танталоносные метасоматиты ряда		Пегматиты
	агпаитового	плюмазитового	
Биотит	Бурая, красновато-коричневая, зеленая	Темно-коричневая, темно-бурая	—
Протолиитионит	Зеленовато-голубая, коричневая	Темно-бурая	—
Циннвальдит	Бледно-коричневая, зеленовато-голубая	Серебристо-серая бесцветная, реже коричневая	—
Лепидолит	—	Серебристо-серая, до бесцветной, редко бледно-розовая	Сиреневая, сиреневато-розовая, голубая
Железистый полилиитионит	Зеленовато-голубая, светло-коричневая	—	—
Полилиитионит	Бесцветная	—	Бесцветная, яблочно-зеленая
Мусковит	Изумрудно-ярко-зеленая, темно-желтая	Светло-коричневая, бледно-желтая, бледно-зеленая	Розовая, сиреневато-розовая, яблочно-зеленая
Литиевый фенгит	Голубовато-серая, ярко-зеленая	—	—

для месторождений тантала кислого ряда. Розовая и сиреневая окраска весьма типична для слюд из пегматитов.

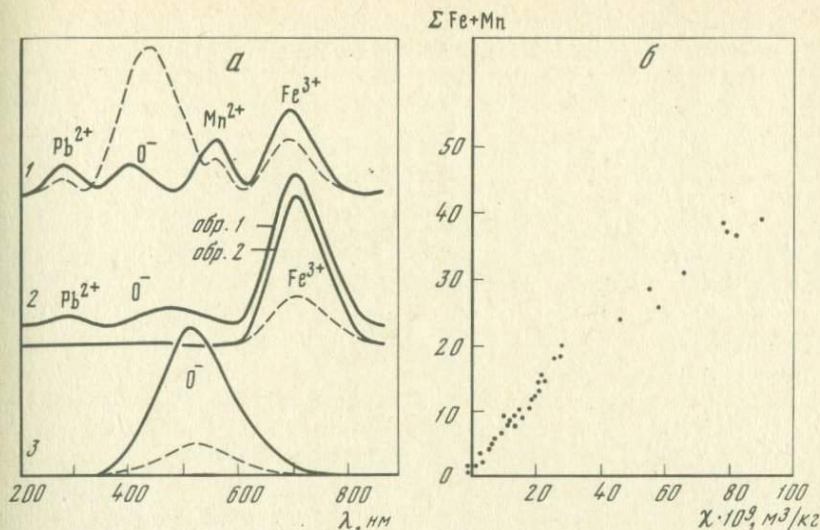
Люминесцентные свойства слюд. Впервые для лепидолита, полилиитионита и мусковита И.В. Прокофьевым, Б.С. Горобцом и др. [14] была установлена рентгенолюминесценция и объяснена ее природа. Явление люминесценции характерно для слюд пегматитов и не проявлено в слюдах танталоносных метасоматитов вследствие их высокой железистости ($> 1\% \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Во всех люминесцирующих разновидностях лепидолита установлена красная полоса примесного центра Fe^{3+} и голубая — кислородсодержащего дырочного центра типа O^- . В отдельных образцах отмечен ультрафиолетовый центр Pb^{2+} , который, очевидно, замещает K^+ (фиг. 1, а).

В полилиитионите наблюдался только кислородсодержащий дырочный центр типа O^- , дающий бело-голубое свечение вследствие рекомбинации на нем свободных электронов. Центр может иметь ряд подтипов соответственно различным способам компенсации заряда O^- точечными дефектами.

Мусковит имеет центры Mn^{2+} и Pb^{2+} , замещающие K^+ ; центр Fe^{3+} , замещающий Al^{3+} или Si^{4+} ; минимум два собственных центра O^- .

Свечение примесных центров проявляется при следующих содержаниях: $\text{MnO} > 0,1\%$ (в мусковите); Fe_2O_3 — от 0,05 до 1,1% (в лепидолите)



Фиг. 1. Катионные примеси (Fe, Mn, и Pb) в литиевых слюдах, установленные физическими методами:

a – спектры рентгенолюминесценции при 300 К (сплошная линия) и 77 К (пунктир) Rb-мусковита (1), лепидолита (2), полилитониита (3); *б* – зависимость магнитной восприимчивости от содержания Fe + Mn в литиевых слюдах

и мусковите); Pb²⁺ – начиная с 10⁻²%. Центры Fe²⁺ полностью гасят свечение, начиная с 0,9–1,0%, а центры Fe³⁺ – начиная с 1,2% Fe₂O₃.

Свойство рентгенолюминесценции слюд может рассматриваться как индикатор их низкой железистости и является типоморфным признаком литиевых слюд из редкометалльных пегматитов.

Магнитная восприимчивость литиевых слюд является важной характеристикой, позволяющей оценить железистость слюд с точностью, близкой к точности химического анализа, а также различать конституционные и механические примеси железа в слюдах.

Проведенные исследования показали, что литиевые слюды редкометалльных пегматитов (лепидолит, литиевый мусковит, полилитониит) диамагнитны, тогда как слюды танталоносных метасоматитов вследствие постоянного присутствия железа имеют широкие вариации магнитной восприимчивости – от 3,5 до 23,0, значения которой четко коррелируются с суммарным содержанием железа в слюдах парамагнитных ионов (фиг. 1, б). Экспрессность метода и малые навески для анализа дают возможность его широкого использования в минералогических исследованиях.

Литиевые слюды как индикаторы формационной принадлежности месторождений. Типоморфными признаками слюд, зависящими от формационной принадлежности месторождений, являются содержания железа, марганца, рубидия, цезия, фтора, рубидий-цезиевое отношение, степень совершенства кристаллической структуры, морфология кристаллов, окраска, люминесцентные свойства и магнитная восприимчивость слюд.

Для танталоносных метасоматитов характерны высокожелезистые разновидности литиевых слюд (железистый лепидолит, циннвальдит, литиево-железистый мусковит, литиевый лепидомелан, литиевый фенгит, железистый полилитнионит), обогащенные марганцем, фтором с низким содержанием цезия и высоким рубидий-цезиевым отношением (20–200), с большими параметрами элементарной ячейки b_0 (9,03–9,25 Å), высокой магнитной восприимчивостью, отсутствием люминесценции. Преобладающими являются пластинчатые кристаллы пинакоидального габитуса. Для циннвальдита и лепидолита типичны серая и серебристо-серая окраска. Типоморфными признаками литиевых слюд из танталоносных метасоматитов повышенной щелочности являются их зональность и хорошая огранка пластинок, а также голубовато-серые и изумрудно-зеленые тона окраски.

Слюды редкометальных пегматитов представлены безжелезистыми разновидностями (лепидолит, литиевый мусковит, рубидиевый и цезиевый мусковит) с высоким содержанием рубидия и цезия и низким рубидий-цезиевым отношением (0,7–4). Типоморфным компонентом состава слюд является трехвалентное железо, которое, несмотря на его крайне незначительное содержание (0,1–1,3%), влияет на свойства слюд, в частности, является одним из характерных центров люминесценции. Слюды диамагнитны, люминесцируют, имеют низкие значения параметра b_0 (8,94–8,98 Å). Характерны столбчатые кристаллы призматического габитуса. Отличительной особенностью является розовая, сиреневато-розовая, иногда бледно-голубая окраска литиевых слюд.

Приведенные данные свидетельствуют о различных условиях образования литиевых слюд в редкометальных гранитах и танталоносных метасоматитах. Обогащенность слюд редкометальных пегматитов Rb и Cs может быть обусловлена более высокой температурой кристаллизации (в соответствии с работами [17, 20, 21]), а также большей концентрацией их в малых объемах пегматитов по сравнению с массивами танталоносных гранитов [6]. Преобладание двухвалентного железа в слюдах танталоносных метасоматитов, отсутствие магнетита в рудных зонах, находки иоцита, а также отсутствие кислорода и значительная роль водорода в составе газовой фазы включений [7], по-видимому, свидетельствуют о восстановительных условиях образования слюд в танталоносных метасоматитах.

Средняя и низкая степень совершенства структуры, своеобразная морфология кристаллов (радиально-лучистые агрегаты, сферолиты), установленные в слюдах гранитоидов плюмазитового ряда, а также характерные для слюд редкометальных пегматитов, могут быть следствием перепадов температуры и давления в процессе минералообразования, приводящих к пересыщению минералообразующих растворов и высокой скорости роста слюд. Высокая степень совершенства кристаллической структуры, свойственная слюдам из месторождений агпаитового ряда, а также идиоморфная форма их кристаллов с характерным зональным строением, вероятно, связаны с более спокойными и стабильными условиями образования слюд при незначительной скорости и небольших пересыщениях в процессе роста. Только в этих случаях могут образо-

Таблица 6

Слюды и сопутствующие им тантало-ниобаты

Тип слюды	Сопутствующий рудный минерал	Nb_2O_5/Ta_2O_5 в тантало-ниобате
Протолитионит	Колумбит	10–20
Циннвальдит	Колумбит, колумбит-танталит	7–1
Лепидолит	Колумбит-танталит, танталит, микролит	1–0,5
Полилитионит	Колумбит	20–30
	Пироклор	13
Литиевый фенгит	Колумбит	20
	Пироклор	8–10

ываться метакристаллы, характер огранки которых не связан с симметрией внешней среды, а обусловлен значительной силой кристаллизационного давления [8].

Литиевые слюды как индикаторы конкретных типов минерализации. В танталоносных метасоматитах и редкометальных гранитах литиевые слюды находятся в тесной ассоциации с танталониобатами. При этом наблюдается соответствие определенных типов слюд конкретным разновидностям тантало-ниобатов и ниобат-танталовому отношению в них (табл. 6).

Протолитионит, полилитионит и литиевый фенгит обычно ассоциируют с существенно ниобиевыми формами минерализации: колумбитом, в котором ниобий-танталовое отношение больше 10 (10–30), или пироклором с ниобий-танталовым отношением, равным 8–13. Циннвальдиту сопутствует колумбит с более низким отношением ниобия к танталу (7–1), приближающийся по составу к колумбит-танталиту. Для лепидолита характерна ассоциация с собственно танталовыми минералами — танталитом, микролитом.

При этом установлено, что слюды повышенной глиноземистости ассоциируют с тантало-ниобатами, имеющими более низкое ниобий-танталовое отношение, и наоборот.

Так, высокоглиноземистый протолитионит ($a = 30\%$) ассоциирует с колумбитом, в котором $Nb_2O_5/Ta_2O_5 = 10$. В условиях повышенной щелочности появляется ассоциация низкоглиноземистого протолитионита ($a = 24\%$) с колумбитом, в котором $Nb_2O_5/Ta_2O_5 = 20$. Подобная закономерность находится в соответствии с известной зависимостью состава слюд и тантало-ниобатов от кислотности—щелочности минералообразующей среды [1, 12].

Литиевые слюды как индикаторы минералого-геохимической зональности и уровня эрозионного среза месторождений. Для месторождений танталоносных метасоматитов характерна минералого-геохимическая зональность (вертикальная и горизонтальная), являющаяся отражением

эволюции метасоматического процесса во времени и пространстве [9, 11, 15]. Наглядным проявлением зональности является изменение состава слюд и сопутствующих редкометалльных минералов, что позволяет выделить зоны с различным содержанием полезного компонента, а по типу слюд и содержанию в них ряда элементов судить об уровне эрозионного среза.

Глубокие горизонты месторождений характеризуют слюды типа протолигионита или литиево-железистого мусковита, тогда как для средних горизонтов типичен циннвальдит, сменяющийся в самых верхних зонах лепидолитом. При этом в слюдах снизу вверх происходит накопление лития, рубидия и фтора, суммарное содержание которых увеличивается в 2,5 раза (от 6,5% в протолигионитовой зоне до 14,5% в лепидолитовой зоне). Вертикальную зональность маркирует литий-магниевое отношение, которое закономерно увеличивается или уменьшается (в зависимости от состава вмещающих пород) в 1,5 раза в апикальных зонах по сравнению с глубинными.

Установлено закономерное возрастание содержания марганца в слюдах верхних горизонтов, хотя абсолютное содержание марганца не может быть показателем эрозионного среза, так как для каждого месторождения характерен специфический уровень концентрации марганца в слюдах.

Показателем уровня эрозионного среза могут служить характер распределения слюд, размер кристаллов и специфика их морфологии. Изометричная форма слюд, небольшой размер кристаллов (десятые доли миллиметра до первых миллиметров) и довольно равномерное распределение их в породах глубоких горизонтов сменяются к апикальным зонам чрезвычайно неравномерным распределением, иногда со значительными скоплениями вплоть до образования существенно слюдистых пород. Наблюдается значительное укрупнение чешуек (до первых сантиметров). Появляются характерные радиально-лучистые, перистые, веерообразные, розетковидные агрегаты слюд.

Сложный характер зональности на месторождениях агапитового ряда не дает возможности по типу слюды определять уровень эрозионного среза, так как на распределение слюд влияют самые разнообразные факторы, и часто в пределах месторождений наблюдается послойное чередование различных типов слюд. Более важное значение приобретает закономерное изменение состава однотишных слюд, в частности их железистости, степени окисления железа. Но и эти закономерности справедливы лишь для каждого конкретного месторождения, что не позволяет однозначно определить критерии для суждения об уровне эрозионного среза месторождений этого типа.

Таким образом, типоморфные особенности слюд представляют не только минералогический интерес, но имеют большое практическое значение. Слюды являются минералогическими индикаторами формационной принадлежности месторождений. Они выступают индикаторами конкретных типов оруденения, а в пределах месторождений четко фиксируют минералого-геохимическую зональность. Изменение состава слюд, а также морфологии кристаллов, их размера и характера распределения в пределах вертикальных разрезов месторождений позволяет использовать слюды для оценки уровня эрозионного среза месторождений.

1. И.А. Александров. Модели эндогенного тантало-ниобиевого оруденения. М.: Наука, 1973.
2. Ф.Р. Апельцин. Эволюция состава слюд как критерий редкометальной минерализации гранитизированных кристаллических сланцев. — В кн.: Геология месторождений редких элементов. М.: Недра, 1966, вып. 30.
3. А.А. Беус, Э.А. Северов, А.А. Ситнин, К.Д. Субботин. Альбитизированные и грейзенизированные граниты (апограниты). М.: Изд-во АН СССР, 1962.
4. Ю.Н. Гамалея. Полилитнионит из гранитоидов и условия его образования. — Докл. АН СССР, 1968, т. 182, № 5.
5. А.И. Гинзбург, С.И. Берхин. О составе и химической конституции литиевых слюд. — Труды Минерал. музея АН СССР, 1953, вып. 5.
6. А.И. Гинзбург, Л.Г. Фельдман. Геохимическая направленность процессов формирования редкометальных гранитов и пегматитов. — В кн.: Гранитизация, граниты и пегматиты. I Междунар. геохим. конгр.: Доклады. М., 1972, т. 3, кн. 2.
7. В.И. Гордеева, Л.Ш. Базаров. Температурные условия формирования апогранитов. — В кн.: Минералогия эндогенных образований. Новосибирск: ИГГ СО АН СССР, 1974.
8. Д.Б. Григорьев, А.Г. Жабин. Онтогенез минералов. М.: Наука, 1975.
9. Н.Е. Залашкова. Зональность метасоматически измененных танталоносных гранитов (апогранитов). — В кн.: Минералого-геохимические и генетические особенности редкометальных апогранитов. М.: Наука, 1969.
10. В.И. Коваленко, М.И. Кузьмин, Ф.А. Летников. О магматическом генезисе редкометальных литийфтористых гранитов. — Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 2.
11. В.С. Кудрин, М.А. Кудрина, Т.Н. Шурига. Редкометальные метасоматические образования, связанные с субщелочными гранитоидами. — В кн.: Геология месторождений редких элементов. М.: Недра, 1965, вып. 25.
12. А.А. Мвракушев, И.А. Тарарин. Минералогические критерии щелочности гранитоидов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1965, № 3.
13. Е.А. Петрова, Н.В. Скоробогатова. О некоторых вопросах геохимии лития в пневматолито-гидротермальных образованиях, связанных с щелочными гранитоидами и сиенитами. — В кн.: Геология месторождений редких элементов. М.: Недра, 1961, вып. 9.
14. И.В. Прокофьев, Б.С. Горобец, Т.Н. Шурига, А.К. Руб, Г.П. Луговской, В.В. Рябцев. Природа флюоресценции минералов лития. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 3.
15. М.Г. Руб, А.К. Руб, Т.И. Лосева. Слюды как индикаторы рудоносности гранитоидов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 6.
16. Рудные месторождения СССР. М.: Недра, 1974, т. 3.
17. И.Д. Рябчиков. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975.
18. Е.И. Семенов. Литиевые и другие слюды и гидрослюды в щелочных пегматитах Кольского полуострова. — Труды Минерал. музея АН СССР, 1969, вып. 9.
19. Е.И. Семенов, Е.В. Свешишкова, Е.И. Ломейко, Т.А. Капитонова. Новые данные о литиевых слюдах щелочных массивов. — В кн.: Минералогические исследования. М.: ИМГРЭ, 1969, вып. 1.
20. Н.Г. Сретенская. Экспериментальное изучение распределения рубидия, таллия и свинца в системе "калиевый полевой шпат — вода". — В кн.: Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии. М.: Наука, 1966.
21. Н.Ф. Челищев. Ионнообменные свойства минералов. М.: Наука, 1973.
22. Т.Н. Шурига. Полилитнионит из щелочных редкометальных метасоматитов. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25.
23. А.А. Levinson. Interpretation in the mica group; relation between polymorphism and composition in the muscovite-lepidolite series. — Amer. Miner., 1953, vol. 38, N 1/2.
24. R.S. Stevens. New analyses of lepidolites and their interpretation. — Amer. Miner., 1938, vol. 23, N 10.

*Т.И. Гетманская, Н.В. Добровольская,
И.И. Курьянова, В.К. Политов*

ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗИСТОСТИ СЛЮД РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ ГРЕЙЗЕНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Слюды грейзеновых месторождений характеризуются переменным составом. Наиболее закономерно меняющейся величиной является их железистость. В задачу исследований входило проследить, как меняется железистость слюд во времени и пространстве в различных типах грейзеновых месторождений.

Грейзеновые месторождения подразделяются на три типа: биотит-протолитионитовый, образующийся в раннюю стадию отложения, кварцевый — в стадию кислотного выщелачивания и мусковитозый — в стадию позднего отложения.

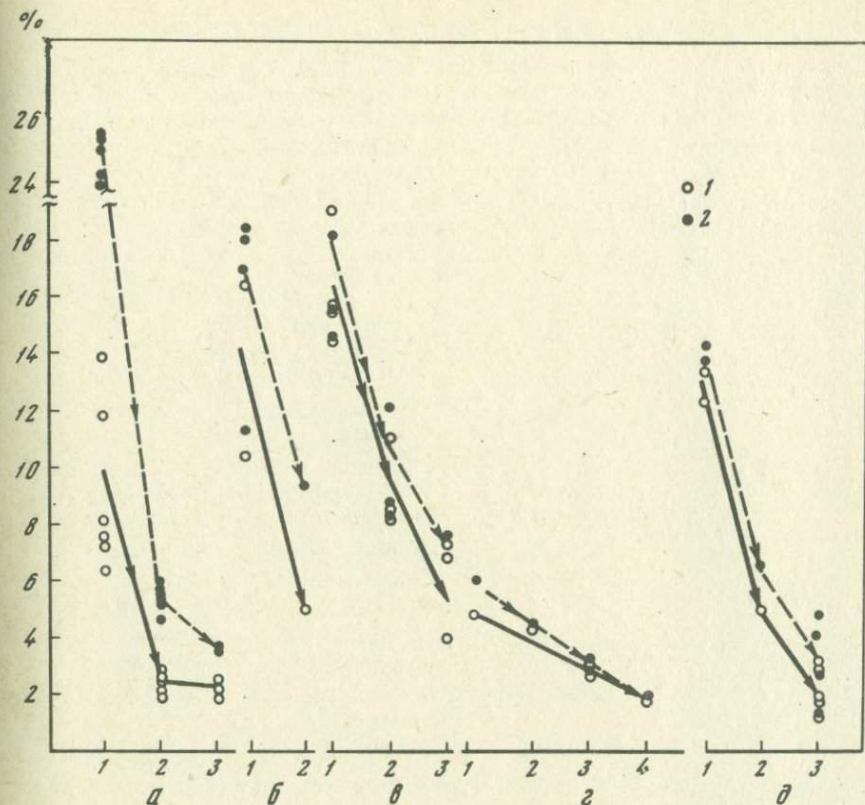
Характерной особенностью месторождений первого типа является тесная ассоциация рудных минералов с триоктаэдрическими слюдами; при этом в грейзенах, связанных с нормальными гранитами, развиваются флогопит и биотит, а в грейзенах, связанных с гранитами литий-фтористого типа, — протолитионит и циннвальдит. Состав слюд также в значительной мере зависит от состава вмещающих пород, в ультраосновных породах развивается преимущественно флогопит, в основных и кислых — биотит.

Эволюция рудных растворов приводит к смене триоктаэдрических слюд (биотита и флогопита) Mg-Fe мусковитом, а на заключительных стадиях минералообразования — к развитию фенгита. Сопоставление содержания железа (особенно в сумме с магнием) в слюдах из последовательных ассоциаций отдельных месторождений показывает резкое его уменьшение от ранних ассоциаций к более поздним (фиг. 1, а).

Аналогичная закономерность установлена и для литийсодержащих слюд на Sn-W месторождениях, связанных с литий-фтористым типом гранитов.

Особенностями процесса эволюции слюд этих месторождений являются постепенное уменьшение наряду с железом содержания лития и рубидия, постепенное изменение состава в целом и перестройка структуры слюд с образованием ди-триоктаэдрических разновидностей. Наиболее ранние генерации слюд представлены протолитионитом с содержанием ΣFeO , Fe_2O_3 , MnO — 14–20 вес.%; Li_2O — 1,80–2,20%. Эволюция грейзенового процесса приводит к замещению протолитионита слюдами с содержанием ΣFeO , Fe_2O_3 , MnO — 7–11% и Li_2O — 0,40–1%. Эти особенности состава явились основанием для выделения их в особую группу, названную В.И. Коваленко и М.И. Кузьминым [3] литиевыми фенгитами. Поздние генерации слюд, сопровождающие наиболее низкотемпературные ассоциации, относятся к железистым литийсодержащим мусковитам (ΣFeO , Fe_2O_3 , MnO — 3,80%, Li_2O — 0,25%).

Уменьшение железистости и содержания лития в слюдах сопровождается изменением параметра кристаллической решетки, степенью заполнения октаэдрических позиций и сменой их политипных модификаций.



Фиг. 1. Изменение железистости слюд в процессе эволюции растворов на различных типах грейзеновых месторождений

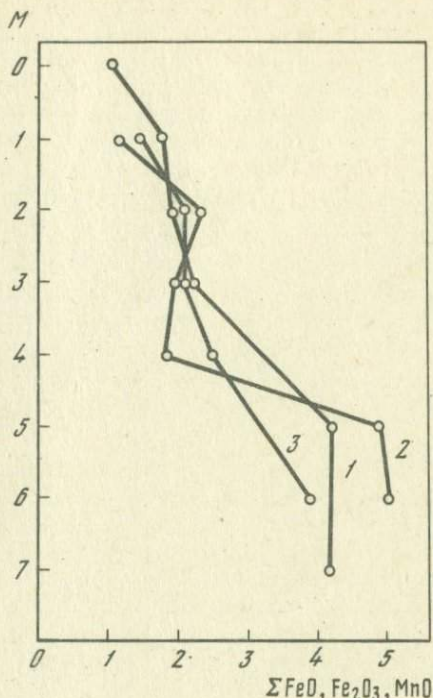
а — флогопит-маргарит-бериллиевый тип месторождений: 1 — флогопиты из слюдитов с бериллом, 2 — мусковиты из мусковит-плаггиоклазовых жил, 3 — фенгиты из адуляр-берtrandитовой ассоциации

б — магнетит-хризоберилловый тип месторождений: 1 — протолитиониты из магнетит-хризоберилловых тел, 2 — мусковиты из кварцевых прожилков с бериллом

в — топаз — касситерит-вольфрамитовый тип: 1 — протолитиониты из кварцевых и топаз-кварцевых грейзенов, 2 — литиевые фенгиты из топаз-кварцевых грейзенов, 3 — железистый мусковит из слюдисто-кварцевых околожильных грейзенов

г — кварц-мусковито-вольфрамитовый тип: 1 — мусковит из "штокшейдера", 2 — из среднезернистого альбитизированного гранита, 3 — из кварц-мусковитовых грейзенов, 4 — из флюорит-слюдистого грейзена

д — комплексное месторождение с кварц-касситерит-вольфрамитовым и амезит-флюорит-хризоберилловым типами оруденения: 1 — мусковит из слюдисто-флюоритовых грейзенов с хризобериллом в породах кровли, 2 — мусковит из кварц-вольфрамитовых жил в гранитах, 3 — "ди-три" слюда из околожильных слюдисто-топазовых грейзенов в гранитах; 1 — ΣFeO , Fe_2O_3 , MnO ; 2 — ΣFeO , Fe_2O_3 , MnO , MgO



Фиг. 2. Размещение слюд различной железистости по вертикали месторождения кварц-касситерит-вольфрамитового типа

1 — мусковит из рудных тел водораздельной зоны; 2 — мусковит из рудного тела 5; 3 — мусковит из рудного тела 16

Для месторождений кварцевого типа характерен непостоянный, постепенно и закономерно эволюционирующий состав слюд. Преимущественно развиты диоктаэдрические слюды мусковитовой группы. В ранних минеральных ассоциациях развиты магнезиально-железистые (или Mg-Fe-Li) мусковиты (5–6 вес. % железа и магния) или разновидность промежуточного состава ряда биотит — мусковит, условно названная "ди-три" слюдой (12–16 вес. % Fe и 0,5–1% Mg). Высокие содержания железа и в

меньшей мере магния не сопровождаются замещениями в тетраэдрическом слое и связаны с частичным заполнением вакансий в октаэдрической позиции [2].

По мере развития рудного процесса содержание железа в слюдах постепенно уменьшается и в наиболее поздних ассоциациях преимущественно развиты мало-железистые и безжелезистые мусковиты, близкие к теоретическому составу. Содержание лития в этих слюдах, как правило, не выше десятых долей процента и понижается от ранних генераций к поздним.

Для месторождений третьего типа характерны мусковиты с незначительными вариациями состава, близкого к теоретическому.

Размещение слюд различного состава в пространстве подчиняется и согласуется с зональным размещением последовательных минеральных ассоциаций, проявленных на месторождениях.

Наиболее контрастно эволюционирует состав слюд в грейзеновых и жильных месторождениях, расположенных в апикальных зонах слабо эродированных куполовидных массивов. В куполах простого строения, сложенных гранитами стандартного геохимического типа, как правило, устанавливается четкая вертикальная зональность относительно контакта с вмещающими породами. В направлении снизу вверх происходит смена относительно ранних и щелочных парагенезисов более поздними и более кислотными, максимально кислотные фации локализуются в верхних прикровельных частях купола. Соответственно устанавливается и верти-

кальная зональность в размещении слюд различного состава: на нижних горизонтах в ассоциации с кварцем, альбитом, микроклином развиты "ди-три" слюды или магнезиально-железистые мусковиты; в верхних горизонтах в существенно кварцевых фациях грейзенов они сменяются маложелезистыми мусковитами, близкими к теоретическому составу.

В грейзеновых месторождениях, связанных с куполами сложного строения [4], устанавливается и более сложное размещение слюд разного состава. Купола сложены разновозрастными гранитами, "внутренние", более поздние граниты, относятся к литий-фтористому геохимическому типу. Грейзеновые зоны развиваются в обоих типах гранитов, преимущественно над куполами более поздних литий-фтористых гранитов. Зональность в грейзеновых зонах проявлена по отношению к рудо-подводящим пологим трещинам и выражена в закономерной смене от периферии к центру относительно ранних фаций грейзенов (кварц-протолитионитовых) более поздними (существенно кварцевыми, кварц-топазовыми, топазовыми). Содержание железа и лития в слюдах убывает от внешних зон к внутренним. По мере развития метасоматического процесса протолитиониты замещаются литиевыми фенгитами. Маложелезистые литиевые мусковиты сопровождают наиболее поздние рудные ассоциации и концентрируются в верхних горизонтах месторождений.

Особый интерес представляют случаи, когда при слабо выраженном изменении минерального состава (жильные месторождения кварцевого типа в зонах экзоконтакта) устанавливается закономерное уменьшение железистости слюд в вертикальном разрезе месторождения (фиг. 2).

ВЫВОДЫ

1. Общей тенденцией эволюции состава слюд грейзеновых месторождений является уменьшение железистости при понижении температуры. Намечены следующие эволюционные ряды слюд: биотит (флогопит) → Fe-Mg мусковит; протолитионит → Fe-Mg-Li мусковит (Li фенгит) → Li мусковит; "ди-три" слюда → Fe-Mg мусковит → мусковит.

2. Железистость слюд является важным критерием стадийности грейзенового процесса. Для месторождений ранней стадии отложения характерны триоктаэдрические слюды, сменяющиеся Fe-Mg или Fe-Mg-Li мусковитами; на месторождениях стадии кислотного выщелачивания состав слюд широко варьирует от ранних ассоциаций к более поздним: "ди-три" слюды → Fe-Mg-Li мусковит → мусковит. Для месторождений поздней стадии отложения типичны чистые мусковиты с малыми вариациями состава, близкого к теоретическому.

3. Закономерное изменение состава слюд может быть использовано для определения эрозийного среза месторождений или рудных тел, так как размещение слюд различного состава подчиняется и согласуется с зональным размещением последовательных минеральных ассоциаций, проявленным на данном месторождении. При прямой вертикальной зо-

нальности железистость слюд уменьшается от нижних горизонтов к верхним, при обратной — наоборот.

Закономерность размещения литиевых слюд более сложная: содержание железа и лития в слюдах убывает от внешних зон рудных тел к внутренним по мере увеличения интенсивности метасоматического процесса. Маложелезистые литиевые мусковиты концентрируются в верхних горизонтах месторождений.

4. Для использования железистости слюд в качестве поисково-оценочного критерия предлагается экспрессный магнетохимический метод определения суммарного содержания железа в минералах по их магнитной восприимчивости. Установлена линейная зависимость магнитной восприимчивости от содержания парамагнитных ионов (Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn) в слюдах при их концентрации не выше 15%, что дает возможность оценить содержание этих элементов во флогопитах, мусковитах, фенгитах, маргаритах по величине χ с точностью, близкой к точности химического анализа. Преимуществом метода являются малая (5–30 мг) навеска минерала для измерения, сравнительно небольшая трудоемкость определений, возможность различать конституционные и механические примеси железа в слюдах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И.И. Куприянова*. Особенности формирования бериллиевой минерализации, связанной с гранитами. — В кн.: Закономерности формирования гидротермальных месторождений бериллия. М.: Недра, 1976.
2. *И.И. Куприянова, Б.Б. Звягин, Т.И. Гетманская, А.П. Жухлистова, Л.С. Солнцева, А.В. Полосин*. Особенности состава и структуры слюд редкометалльных грейзеновых месторождений. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1978, вып. 26.
3. *В.И. Коваленко, М.И. Кузьмин, Н.В. Владыкин*. Химический состав минералов из редкометалльных гранитов МНР. — В кн.: Редкометалльные гранитоиды Монголии. М.: Наука, 1971.
4. *Д.В. Рундквист, В.К. Денисенко, И.Г. Павлова*. Грейзеновые месторождения. М.: Недра, 1971.

УДК 549.621.14:552.323.6

Е.Е. Лазько, Н.Б. Голева, В.П. Серенко

ТИПОМОРФИЗМ И ГЕНЕЗИС ОЛИВИНОВ КИМБЕРЛИТОВЫХ ПОРОД (на примере трубки Удачная-Восточная, Якутия)

Магнезиальный оливин, приближающийся по составу к конечному безжелезистому члену основного оливинового изоморфного ряда — форстериту, является ведущим пороодообразующим минералом как собственно кимберлитов, так и большого количества заключенных в них ксенолитов глубинных ультрабазитов (оливинитов, дунитов, разнообразных перидотитов, включая ильменитовые). О решающей роли оливина в

формировании облика и особенностей состава кимберлитовых пород говорит то обстоятельство, что в свежих глубинных ксенолитах оливин часто резко преобладает — составляет до 86% (обычно 60—70%) объема ксенолитов; в кимберлитах, которым обычно свойственна высокая степень изменения, заключающегося прежде всего в серпентинизации оливина, количество минерала в наиболее свежих разностях может достигать 50 объемн. % [9].

Возникновение оливина ксенолитов, признаваемых подавляющим большинством исследователей отторженцами дифференцированного вещества верхней мантии, не связано с образованием вмещающего их кимберлита. В то же время дробленные реликты глубинных ксенолитов, в том числе зерна оливина, несомненно, составляют определенную часть ассоциации индивидуализированных вкрапленников минералов в кимберлитовом цементе.

Генезис же остальной, значительно большей части оливина кимберлитов, слагающего в них многочисленные желваки и вкрапленники различных размеров и очертаний, неясен. Долгое время считалось, что минерал полностью кристаллизуется из кимберлитового расплава [2, 31, 32], однако в последние годы в связи с накоплением новой информации стали появляться высказывания о ксеногенности, частичной или полной, оливина в кимберлитах [11, 18, 19]. В связи с этим представляло интерес выявить типоморфные признаки оливина глубинных ксеногенных парагенезисов и оливина собственно кимберлитов и на основе их сопоставления попытаться прийти к определенным заключениям о способах происхождения кимберлитового оливина.

Типоморфные особенности оливина кимберлитовых пород. Оливин глубинных ультраосновных ксенолитов и оливин вкрапленников в кимберлитовом цементе составляют две основные серии минерала кимберлитовых пород. В кимберлитовом цементе, объединяющем оливин второй из этих серий, можно в свою очередь выделить два типа вкрапленников, различающихся прежде всего по морфологии и размерам и часто рассматриваемых в качестве генераций, отвечающих определенным этапам становления кимберлитов [2, 31, 32]. Для первого из них характерны ксеноморфные индивиды округлой, угловатой или неправильной формы размером в поперечнике от долей миллиметра до 7 см. Хотя подобные вкрапленники широко распространены в якутских кимберлитах, они часто нацело серпентинизированы, и лишь в небольшом количестве тел оливин этой группы сохраняется в свежем состоянии. Другой тип выделений кимберлитового оливина представлен мелкими (преимущественно 0,5—2 мм по длинной оси) вытянутыми и уплощенными идиоморфными кристаллами призматического габитуса с хорошо развитыми гранями первого и второго пинакоидов и ромбических призм (110) и (021). Этот тип вкрапленников в свежем состоянии весьма редок даже по сравнению с зернами первого типа; обычно идиоморфный оливин второй генерации полностью серпентинизирован. Широко распространен он только в трубке Удачная-Восточная, где в некоторых блоках кимберлита сохраняется полностью; в виде отдельных реликтов встречен также в трубках Алаakitского поля — Искорке, Веселой, Дальней [1] и в ряде трубок севе-

ра Сибирской платформы — Обнаженной, Оливиновой, Второгоднице [2, 6].

Внешний облик индивидов ксеногенного оливина также разнообразен, причем именно форма выделений минерала в ксенолитах ультрабазитов сыграла большую роль при разделении последних на сланцеватые и гранулярные перекристаллизованные [21]; в отечественной литературе этим терминам примерно соответствуют порфиновые (катаклазированные) и равномернозернистые перидотиты [2, 8, 13]. Выделения оливина в ксенолитах равномернозернистых ультрабазитов большей частью имеют неправильные многоугольные очертания. В порфиновых (катаклазированных) перидотитах трубки Удачная-Восточная форма вкрапленников преимущественно округлая, иногда наблюдаются раздавленные зерна оливина со шлейфом более мелких обломков, образующих "кометную" структуру [13]. Оливин основной массы порфиновых ультрабазитов обычно имеет округло-изометричные очертания. Размер индивидов оливина этой разновидности составляет 0,1—0,5 мм; во вкрапленниках величина зерен его возрастает до 3—5 мм, а в полнокристаллических породах доходит до 10 мм и более (в гигантозернистых оливинитах). Ксенолиты с выделениями оливина, превышающими 1 см по длинной оси, являются большой редкостью [30].

Окраска оливина кимберлитовых пород однородна и не слишком разнообразна. В ксенолитах ультрабазитов она изменяется от бледно-зеленой и даже почти бесцветной (в тонких осколках) до салатно-зеленой и оливково-зеленой. В ильменитовых парагенезисах преобладают оливины желтых и желтовато-бурых оттенков. Цвет оливина кимберлитов несколько более изменчив, чем в ксенолитах: он варьирует от светло-зеленого до густого оливково-зеленого и темно-зеленого; нередко бесцветные, желтовато-зеленые, золотистые и даже коричневые зерна. Идиоморфный оливин второго типа полупрозрачен и окрашен в серовато-желтовато-зеленые тона.

Таким образом, внешние особенности (форма, размеры, окраска) индивидов оливина кимберлитовых пород не могут служить в качестве устойчивых типоморфных признаков: в их спектре имеет место перекрытие тождественных свойств различных генетических типов минерала. Так, окраска практически одинакова для всех перечисленных типов оливина, кроме наиболее железистых разновидностей; в одинаковых пределах варьируют форма и размеры большинства из оливинов. Даже для оливинов так называемой второй генерации из кимберлита, внешний облик которых, казалось бы, позволяет в большинстве случаев отнести их к определенной и обособленной генетической группе, иногда наблюдаются идиоморфные аналоги в оливиновом "цементе" порфиновых перидотитов.

В качестве возможного типоморфного признака были исследованы оптические свойства минерала. Оливин кимберлитовых пород, как известно, представляет собой простую, практически бинарную систему (форстерит—фаялит), примесь посторонних компонентов в которой, как правило, не более 1 мол.%. Поэтому главные оптические характеристики минерала связаны с химическим составом прямой зависимостью. Для опре-

Таблица 1

Оптические свойства и состав оливинов из кимберлитовых пород трубки Удачная-Восточная

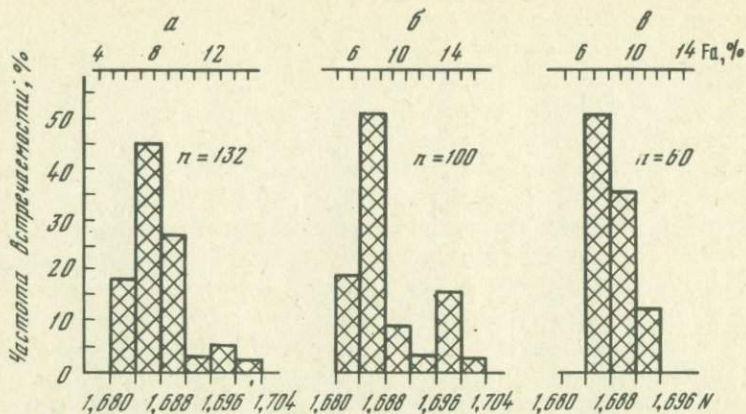
Тип оливи- на	Количество замеров	Предел колебаний		$F_o, \%$	
		от	до	от	до
1-й	132	1,681	1,703	94	84
2-й	100	1,681	1,702	94	85
3-й	60	1,685	1,693	92	89

1 – ксенолиты ультрабазитов (без разделения на парагенезисы); 2 – крупные ксеноморфные вкрапленники в кимберлитовом цементе; 3 – мелкие идиоморфные кристаллы.

деления количеств основных компонентов в оливине наиболее просто и надежно использовать один из показателей преломления, так как определение состава с помощью измерения угла оптических осей $2V$ производится с большой погрешностью. Рентгенометрические исследования характеризуются более высокой точностью [14, 24], однако для расчета параметров элементарной ячейки необходимы громоздкие вычисления. В то же время с помощью показателя преломления диагностика состава оливина производится с точностью $\pm 1\% Fa$, так как увеличение содержания фаялитового компонента в оливине на 1% повышает показатель преломления приблизительно на 0,002 [5].

Поскольку оливин в кимберлитовых трубках обычно сильно изменяется и переходит в серпентин и магнетит-серпентиновый агрегат, получение представительного материала для отдельных кимберлитовых тел затруднительно. Такой материал полностью удалось собрать только в трубке Удачная-Восточная, отдельные блоки кимберлита в которой оказались уникальными по сохранности первичных минералов. Идиоморфный и ксеноморфный оливин кимберлита отобран для исследования из протолочной пробы весом 3 кг случайно; в выборку, характеризующую ксеногенный оливин, включены имевшиеся в нашем распоряжении содержавшие свежий оливин глубинные ксенолиты из нескольких разведочных скважин, пройденных в этом же блоке, а также дополнительно несколько образцов ильменитовых перидотитов.

Измерение светопреломления оливинов производилось методом цветных полосок [15] с использованием стандартного набора иммерсионных жидкостей. До начала и после окончания измерений и периодически в процессе работы показатели преломления использовавшихся жидкостей проверялись на рефрактометре ИРФ-22. Измерения проводились при постоянной температуре 21°C . Для контроля правильности замеров производилось независимое определение верхнего и нижнего показателей преломления. Величина двупреломления во всех изученных образцах колебалась в пределах 0,035–0,039, что является нормальным для высо-



Фиг. 1. Гистограммы распределения Ng' оливинов из ксенолитов ультрабазитов (а), крупных ксеноморфных вкрапленников (б) и мелких идиоморфных кристаллов (в) из кимберлита трубки Удачная-Восточная

комагнезиальных оливинов. Поэтому точность определения оптических констант принята равной $\pm 0,002$, или $\pm 1\%$ фаялитового компонента.

Результаты массовых измерений светопреломления оливинов из кимберлитовых пород трубки Удачная-Восточная приведены в табл. 1 и обобщены в виде гистограмм (фиг. 1). Из гистограммы видно, что распределение оливинов из глубинных ксенолитов (фиг. 1, а) по наибольшему показателю преломления носит характер нормального, с небольшим дополнительным максимумом в области высоких значений Ng' .

В результате построения гистограммы выявилось, что окраска и светопреломление оливинов не только закономерно эволюционируют по мере накопления в минерале двухвалентного железа, но и связаны определенным образом с его парагенезисом в глубинных породах. Цвет оливина в ксенолитах постепенно меняется с ростом железистости и показателей преломления: для образцов, оптические характеристики которых попадают в левую часть гистограмм, характерна бледно-зеленая окраска; по мере перемещения вправо интенсивность окраски усиливается, появляются желтые и оливковые оттенки. Наконец, у оливинов, чьи показатели преломления составляют правую часть гистограммы, являясь наибольшими, преобладают оливковые и коричневатые тона. Аналогично слева направо меняется и парагенезис оливинсодержащих пород: оптические константы оливинов наиболее магнезиальных дунитов и оливинитов, за редким исключением, попадают в левую часть гистограммы, оливин наиболее распространенных в кимберлите ксенолитов гранатовых лерцолитов преимущественно образует среднюю ее часть, в правой располагаются Ng' оливинов из более железистых ильменитовых перидотитов. Именно с ильменитовыми парагенезисами связан дополнительный максимум на гистограмме ксеногенного оливина (фиг. 1, а).

Показатели преломления Ng' оливина собственно кимберлитов, согласно опубликованным данным, колеблются в пределах 1,679–1,708 [1, 6, 16]. К указанному интервалу близки замеренные нами значения Ng' ксеноморфного оливина из кимберлита трубки Удачная-Восточная: от 1,681 до 1,702. Гистограмма, демонстрирующая картину распределения светопреломления крупных ксеноморфных вкрапленников оливина в кимберлите (фиг. 1, б), близка по характеру к аналогичной гистограмме ксеногенного оливина этой же трубки, что, по-видимому, иллюстрирует сходные тенденции в истории развития указанных серий образцов. Большинство замеров подчиняется закону нормального распределения, однако в отличие от картины, характерной для распределения Ng' оливинов из глубинных ксенолитов, максимум в области высоких значений показателя преломления (Ng' более 1,692), который образуют оливины повышенной железистости с содержанием фаялита 11–15%, на гистограмме (фиг. 1, б) выражен отчетливее. И в данном случае сгруппированы оливины, генетически связанные с ильменитосодержащими ассоциациями; об этом свидетельствует присутствие мелких выделений ильменита в некоторых зернах оливина, чьи оптические свойства образуют правый максимум гистограммы.

Гистограмма, характеризующая светопреломление мелких идиоморфных вкрапленников оливина в кимберлитовом цементе из трубки Удачная-Восточная, имеет совершенно иной вид (фиг. 1, в). Ее особенности — компактность и резкая асимметрия — позволяют предполагать для таких оливинов существование независимого механизма образования.

Состав оливинов кимберлитовых пород по данным измерения показателей преломления варьирует в относительно широких пределах (см. табл. 1). Так, в оливинах ксенолитов ультрабазитов интервал содержания форстеритовой молекулы составляет 94–84%, причем магнезиальность широко распространенных в кимберлите гранатовых лерцолитов резко отличается от магнезиальности редких ильменитовых перидотитов (соответствующие максимумы распределения Ng' отражены на гистограмме — см. фиг. 1, а). Аналогичный интервал колебаний состава ($Fo = 94–85\%$) установлен для крупных ксеноморфных вкрапленников из кимберлитового цемента. Состав идиоморфного оливина варьирует в узких пределах ($Fo = 92–89\%$). В целом полученные данные несколько расширяют интервал составов оливина кимберлитовых пород трубки Удачная-Восточная по сравнению с опубликованными данными [12].

Привлечение оптических характеристик и состава оливина кимберлитовых пород в качестве типоморфных признаков позволяет индивидуализировать семь различающихся парагенетических типов минерала в них (табл. 2). Некоторое перекрытие свойств сохраняется только для оливинов первого и шестого выделенных типов, а именно: основной составляющей ксенолитов полнокристаллических ультрабазитов и крупных ксеноморфных вкрапленников из кимберлитового цемента. Эти оливины близки не только по внешним характеристикам и оптическим свойствам, но и по содержанию форстерита и фаялита. Поэтому для дальнейшего подтверждения правильности выделения семи парагенетических типов минерала привлечены данные по распределению в некоторых из них показате-

Таблица 2

Типоморфные признаки оливинов кимберлитовых пород трубки Удачная-Восточная

Парагенетические типы оливина	Форма индивидов	Размер выделений, мм	Окраска минерала	Оптические свойства, Ng		Состав (Fa, %)		Содержание NiO, %		Содержание CoO, %		Распространенность в включениях
				от	до	от	до	x	S	x	S	
1. Ксенолиты полнокристаллических ультрабазитов	Округло-изометрическая, полигональная и неправильная	1-10; 2-5 мм преимущественно	Бледно-зеленая, салатовая, оливково-зеленая, темно-зеленая	1,682	1,694	6	11	0,22	0,02	0,014	0,003	Очень редки: гранат, клино- и ортопироксен, хромшпинелид
2. Вкрапленники в порфириновых перидотитах	Неправильно изрезанная, нередко вытянутая в одном или двух измерениях	От 1 до 5-10	Различные оттенки зеленого цвета, серовато-зеленая, желтовато-зеленая	1,684	1,694	6	11	0,22	0,03	0,013	0,003	Очень редки: гранат, клинопироксен
3. "Цемент" порфириновых перидотитов	Ксеноморфная изометрическая, идиоморфная	0,1-1,0	То же	1,684	1,694	6	11	-	-	-	-	Не встречены
4. Гигантозернистые оливиниты и дуниты [30]	Грубозернистые агрегаты	До 100	Почти бесцветная, бледно-зеленая, зеленая	-	-	6	7	0,27*	-	-	-	Очень редки; клинопироксен, ильменит
5. Ильменитовые перидотиты	Округло-изометрическая, полигональная и неправильная	1-10	Желтовато-зеленая, зеленовато-серая, оливково-зеленая, иногда коричневая	1,689	1,703	9	16	0,12*	-	-	-	Очень редки: клинопироксен, ильменит
6. Крупные ксеноморфные вкрапленники в кимберлите	Ксеноморфная, обычно округлые вкрапленники	1-70; 5-20 преимущественно	Зеленая, желтая, коричневая всевозможных оттенков	1,681	1,702	6	15	0,12	0,02	0,010	0,001	Широко распространены: клинопироксен, гранат, хромит, ильменит
7. Мелкие идиоморфные вкрапленники в кимберлите	Идиоморфные кристаллы призматического габитуса, обычно с хорошей огранкой	0,1-3 мм	Серовато-зеленая, желтовато-зеленая	1,685	1,693	8	10	0,33	0,02	0,010	-	Не встречены

* Данные Н.П. Похиленко

тельных микроэлементов — никеля и кобальта. Параллельное определение весовых количеств указанных элементов в оливинах ксенолитов ультрабазитов и крупных вкрапленниках из кимберлитового цемента (табл. 3) показало, что оливины ксенолитов порфириновых и полнокристаллических ультрабазитов аналогичны по содержанию никеля и кобальта и в то же время резко отличаются по этому признаку от оливинов-вкрапленников [4]. Абсолютные количества никеля в изученных оливинах представляются в свете накопленных к настоящему времени по составу оливинов

Оптические свойства, Ng	Состав (Fa, %)	Содержание NiO, %		Содержание CoO, %		Распространенность в включениях		
		от	до	x	S		x	S
1,682	1,694	6	11	0,22	0,02	0,014	0,003	Очень редки: гранат, клино- и ортопироксен, хромшпинелид
1,684	1,694	6	11	0,22	0,03	0,013	0,003	Очень редки: гранат, клинопироксен
1,684	1,694	6	11	-	-	-	-	Не встречены
-	-	6	7	0,27*	-	-	-	Очень редки; клинопироксен, ильменит
1,689	1,703	9	16	0,12*	-	-	-	Очень редки: клинопироксен, ильменит
1,681	1,702	6	15	0,12	0,02	0,010	0,001	Широко распространены: клинопироксен, гранат, хромит, ильменит
1,685	1,693	8	10	0,33	0,02	0,010	-	Не встречены

кимберлитовых пород данных несколько заниженными, что, вероятно, определяется несовершенством применявшейся методики [4]. В данном случае, однако, важно, что ошибка в определении содержания никеля в изученных сериях образцов могла быть только систематической и соотношение элемента в оливинах обеих серий не изменилось, т.е. ксеногенный оливин существенно богаче никелем, чем ксеноморфные вкрапленники минерала из кимберлитового цемента.

Дополнительным типоморфным признаком, позволяющим обособить

Таблица 3

Никель и кобальт в оливинах глубинных ксенолитов и крупных ксеноморфных вкрапленниках из кимберлитового цемента трубки Удачная-Восточная (ч/млн)

Порода	Никель			Кобальт		
	от	до	среднее	от	до	среднее
Порфировые гранатовые перидотиты	2500	1800	2190	180	100	130
Равномернозернистые гранатовые перидотиты	2600	1700	2180	200	110	140
Крупные ксеноморфные вкрапленники в кимберлите	1500	1000	1200	130	80	105

собственно кимберлитовый оливин от ксеногенного, являются присутствием и распространенность в минерале кристаллических вростков. Ранее было показано, что крупные ксеноморфные вкрапленники оливина из кимберлита часто содержат такие вростки [7], причем среди них преобладают минералы гранатовых лерцолитов. Наиболее распространенным типом вростков является моноклинный пироксен, реже встречаются гранат, хромшпинелид, ромбический пироксен (в порядке убывания частоты встречаемости). В оливинах повышенной железистости отмечены включения ильменита. В то же время в оливине ксенолитов кристаллические вростки представляют большую редкость: в единичных случаях присутствуют включения хромшпинелида и пироксенов. Мелкий идиоморфный оливин кимберлитов мономинеральных вростков не содержит.

Таким образом, результаты параллельного изучения морфологии, окраски, распределения включений, оптических свойств и особенностей состава оливинов кимберлитовых пород позволяют разбить их на семь основных парагенетических типов, характеризующихся определенными типоморфными признаками (см. табл. 2). С учетом характера парагенезиса, позволяющего объединить пять типов ксеногенного оливина, все разнообразие оливинов кимберлитовых пород может быть сведено к трем основным генетическим группам: 1) оливины ксенолитов ультрабазитов; 2) крупные ксеноморфные вкрапленники в кимберлитовом цементе; 3) мелкие идиоморфные кристаллы. Сопоставление типоморфных признаков оливинов указанных групп между собой позволяет рассмотреть некоторые проблемы образования минерала в кимберлитовых породах и особенности эволюции последних.

Генезис оливинов кимберлитовых пород. Нахождение оливина в кимберлитовом цементе в виде обломков и вкрапленников можно объяснить либо дроблением прорываемых кимберлитом глубинных оливинсодержащих пород, остатки которых сохраняются в кимберлите в виде

ксенолитов, либо кристаллизацией из глубинного ультраосновного (протокимберлитового) расплава, которым оливин и выносятся к дневной поверхности. Несмотря на малочисленность вариантов происхождения минерала, генезис его в кимберлитовом цементе, как указывалось, дискуссионен. В литературе по этому вопросу не раз высказывались различные предположения: чаще всего авторы обосновывали эти предположения изучением состава минерала и характера распределения его оптических свойств. Так, А.А. Панкратов [10] построил почти совпавшие кривые распределения показателей преломления Ng' оливинов из ксенолитов и крупных, лишенных огранки оливинов-вкрапленников из кимберлитового цемента трубки Удачная-Восточная. Средние величины показателей преломления также оказались почти равными, однако часть желваков имела Ng' до 1,706, в то время как Ng' оливинов из ксенолитов не поднимались выше 1,702. Проведенные измерения послужили основой для вывода о сингенетичности оливина кимберлита и ксенолитов ультрабазитов. Аналогичная кривая для оливина из кимберлитов, приведенная В.В. Ковальским [6], имеет четкий максимум с более крутой правой ветвью. Основываясь на форме кривой, В.В. Ковальский также сделал выводы генетического плана, объяснив левую, пологую ветвь кристаллизацией в спокойных условиях, а правую — резкими изменениями режима кристаллизации.

В.А. Благулькина и ее соавторы [1] показали, что по оптическим свойствам крупные вкрапленники оливина близки к идиоморфным кристаллам связующей массы. К сходному заключению, но уже относительно составов двух серий вкрапленников пришли исследователи южноафриканских кимберлитов [29]. Никсон и Бойд считают крупные ксеноморфные вкрапленники ксенокристаллами, а мелкие идиоморфные — продуктом кристаллизации кимберлитового расплава. Этот важный вывод, однако, в значительной мере обесценивается незначительным количеством образцов, изученных в обеих упомянутых работах; как показано выше, для оливинов трубки Удачная-Восточная на представительном материале установлены совершенно иные закономерности распределения оптических свойств и составов.

Интересные данные о составе оливинов кимберлитового цемента были получены при изучении вещественного состава кимберлитовых даек в Гренландии [23]. Почти все исследованные зерна оливина оказались зональными, причем была обнаружена как нормальная, так и обратная зональность. Основываясь на том обстоятельстве, что состав внешних зон оливина для обоих типов зональности группировался в интервале значений $Fe = 91-87\%$ при значительном разбросе железистости центральных частей тех же зерен ($Fe = 92-76\%$), авторы пришли к заключению о существовании двух независимых источников оливина в кимберлитовом цементе. Сходный вывод сформулировали исследователи оливинов из южноафриканской трубки Де-Бирс [19], причем опять крупным ксеноморфным вкрапленникам приписывается ксеногенное происхождение, а мелким идиоморфным — собственно кимберлитовое.

Из других работ упомянем только одну. Е.В. Францессон [16] выполнила 115 замеров Ng' оливинов из кимберлитов трубки Мир. Построен-

ная кривая имела двухвершинный характер с максимумами 1,682 и 1,685, которые связывались с двумя разновидностями оливина в кимберлитовом цементе.

Из приведенного обзора следует, что до самого последнего времени не только не была твердо установлена природа оливина в кимберлитовом цементе, но неясным оставался даже характер распределения показателей преломления минерала (разная форма кривых по А.А. Панкратову, В.В. Ковальскому и Е.В. Францессон). Полученные нами данные позволяют уточнить особенности распределения оптических свойств оливинов кимберлитовых пород и осветить вопросы генезиса минерала с новых позиций.

Из приведенных на фиг. 1 гистограмм ясен весьма близкий к нормальному закону, с низким положительным значением коэффициента асимметрии, характер распределения оптических свойств оливина глубинных ксенолитов и крупных ксеноморфных выделений минерала из кимберлитового цемента. Двухвершинный характер гистограмм в обоих случаях свидетельствует о неоднородности изученной выборки, т.е. вероятнее всего, о присутствии двух главных типов глубинных ксенолитов и существовании двух основных самостоятельных источников оливина в связующей массе кимберлита. Так как состав оливинов изверженных пород зависит не столько от изменения термодинамических условий кристаллизации, сколько от состава и степени дифференцированности исходного расплава, нормальный характер распределения оптических свойств минерала говорит, что оливины глубинных ультрабазитов в кимберлитах образовались из эволюционировавшей ультраосновной магмы, дифференциация которой могла осуществляться в сравнительно широких пределах вплоть до появления оливинов, содержащих до 16% фаялитового компонента. Левые части гистограмм распределения Ng' ксеногенного (фиг. 1, а) и ксеноморфного кимберлитового (фиг. 1, б) оливина из трубки Удачная-Восточная хорошо соответствуют друг другу, что можно рассматривать как доказательство идентичности оптических свойств и составов крупных высокомагнезиальных ($Fa=6-10\%$) порфириновых вкрапленников оливина из кимберлитового цемента и оливина ксенолитов ультрабазитов. Это соответствие, казалось бы, подразумевает и общность происхождения [10, 11]. Однако величина вкрапленников, резко превосходящая размер выделений оливина в большинстве ксенолитов ультрабазитов, различные картины распределения кристаллических вростков в указанных совокупностях минерала и их тонкое геохимическое несходство (см. табл. 2) не позволяют рассматривать вкрапленники в качестве продукта дробления обычных для кимберлитовых пород глубинных ксенолитов. Обнаруженные Н.П. Похиленко [30] гигантозернистые дуниты и оливиниты также не могут служить источником значительного количества ксенокристаллов оливина, так как железистость минерала в таких ксенолитах ниже, чем в подавляющем большинстве вкрапленников. В то же время отмеченное выше сходство составов и свойств ксеногенного оливина и вкрапленников позволяет говорить о кристаллизации магнезиального оливина кимберлитов из магмы, близкой по химизму, по крайней мере в отношении содержания основных окислов, к первич-

ному расплаву, из которого формировался оливин глубинных ксенолитов.

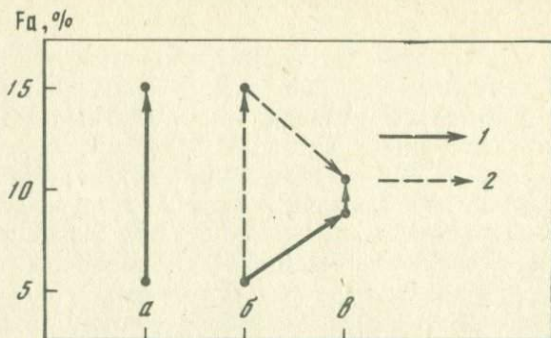
Правые части гистограмм (фиг. 1, а-б) в первом приближении также можно считать сходными. На обеих гистограммах правый максимум образован Ng' оливинов, происходящих из ильменитсодержащих парагенезисов. Однако в этом случае для относительно железистых ($Fa = 11-16\%$) оливинов-вкрапленников из кимберлита нет тех ограничивающих условий, которые не позволяли бы считать их продуктом дробления ксенолитов ильменитовых перидотитов. Крупные зерна оливина с Ng' выше 1,695 практически не встречаются в связующей массе кимберлита; подавляющее большинство таких зерен имеет размер 2-5 мм, что вполне сопоставимо с размером выделений оливина в ксенолитах ильменитовых перидотитов. Включения ильменита и клинопироксена встречаются как в оливинах последних, так и в сходных по железистости вкрапленниках из кимберлитового цемента, а геохимические особенности и тех и других аналогичны. Все это, а также генетические соотношения двух основных типов вкрапленников оливина в кимберлитовом цементе позволяют считать наиболее вероятным источником относительно железистого оливина (Fa более 10%) в трубках ильменитовые перидотиты, т.е. рассматривать такой оливин в качестве ксеногенного.

Гистограмма, характеризующая распределение Ng' идиоморфных кристаллов оливина из кимберлитового цемента (фиг. 1, в), резко отличается от остальных. Отчетливая асимметрия гистограммы говорит, что в образовании этих оливинов решающую роль играл какой-то один фактор.

Таким фактором скорее всего была дифференциация кристаллизовавшегося расплава. Железистость этих образцов в целом выше, чем железистость оливинов ультрабазитов и большей части крупных желваков. Левая, крутая, часть гистограммы, смещенная в сторону повышенных значений Ng' , свидетельствует, что кристаллизация идиоморфных оливинов началась из более дифференцированной магмы по сравнению с магмой двух других типов, а правая пологая часть — что образование идиоморфных кристаллов продолжалось в течение некоторого времени, причем в процессе кристаллизации как кристаллы, так и магма непрерывно обогащались железом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования выявилось, что в кимберлитовых породах присутствуют семь парагенетических типов оливина, обладающих определенными типоморфными признаками и характеризующих последовательные этапы становления кимберлитов. Магнезиальные оливины ($Fo = 94-90\%$) большей части ксенолитов ультрабазитов кристаллизовались, вероятно, из ультраосновной магмы без существенной ее дифференциации. Лишь на последних этапах своей эволюции этот расплав мог подвергаться более сильному фракционированию, что фиксируется повышенной железистостью оливина (Fo менее 90%) ильменитовых перидотитов [3, 22].



Фиг. 2. Возможное (1) и запрещенное (2) направление эволюции ультрабазитовых расплавов (см. объяснение в тексте)

а – состав оливинов ксенолитов; *б* – крупных ксеноморфных вкрапленников; *в* – мелких идиоморфных кристаллов

Область составов оливинов глубинных ксенолитов полностью перекрывает аналогичное поле оливинов-вкрапленников из кимберлитового цемента по основным компонентам (см. табл. 2), однако по ряду разобранных выше причин большая часть магнезиальных ($Fo = 94-90\%$) вкрапленников не может быть результатом дробления ксенолитов. Крупные ксеноморфные выделения минерала, вероятно, начинали кристаллизоваться из самостоятельного высокомагнезиального (протокимберлитового) расплава, сходного по железистости с той магмой, из которой ранее образовались глубинные ультрабазиты. Протокимберлитовая магма могла поэтому образоваться только за счет плавления ранее сформировавшихся ультраосновных пород, в значительной мере уже "истощенных", т.е. потерявших легкоплавкую фракцию [20, 26]. Сходство составов первичного ультрабазитового и протокимберлитового расплавов требует, очевидно, относительно высокой степени частичного плавления даже сильно истощенных исходных пород [17, 25], так как при незначительном плавлении таких составов даже в условиях высоких давлений образуются скорее базальтовые, а не ультраосновные выплавки [28].

Дифференциация протокимберлитового расплава шла в сторону накопления железа, что доказывается не только формой гистограммы распределения показателей преломления крупных ксеноморфных оливинов-вкрапленников из кимберлитового цемента, но и наличием прямой зональности в некоторых кимберлитовых оливинах [19, 23]. На этом пути могли реализовываться две возможности.

1. Конечным результатом дифференциации протокимберлитового расплава было появление обедненных магнием оливинов с содержанием фаялитовой молекулы до 16%, сходных с оливинами ильменитовых перидотитов по железистости.

2. Процесс накопления железа не заходил так далеко и приводил к появлению незначительно обогащенных железом мелких идиоморфных вкрапленников ($Fa = 10-11\%$) на заключительных стадиях дифференциации.

Последовательность выделения разновидностей оливина из кимберлита давно уже установлена петрографами [2, 31, 32]. Согласно общепринятой схеме сначала кристаллизуются более глубокие вкрапленники первой генерации (они же — крупные ксеноморфные выделения), а затем на более высоких гипсометрических уровнях — мелкие идиоморфные зерна (вторая генерация). Доказательством этого служат прежде всего случаи внедрения и включения последних в краевые части крупных желваков. Поэтому понятно, что эволюция протокимберлитовой магмы могла идти, видимо, только по второму пути, так как в противном случае мы вынуждены были бы признать, что из сильно дифференцированного расплава после образования относительно железистого оливина ($Fo = 84\%$) начинает по каким-то причинам кристаллизоваться более магнезиальный оливин ($Fo = 92-89\%$), что маловероятно (фиг. 2). Теоретическая возможность такого механизма все же существует из-за особенностей диаграммы плавкости системы форстерит—фаялит, но для этого нужно допустить, что в ней отсутствуют посторонние компоненты (CaO , Al_2O_3 и др.) и нет сильного разогрева системы на последних стадиях ее эволюции (по всей видимости, уже в коровых условиях), для чего нет очевидных геологических причин.

Сказанное позволяет считать ксеноморфные вкрапленники кимберлитового оливина повышенной железистости (Fa более 11%) ксеногенными. Повышенное содержание титана и наличие включений ильменита в некоторых из них указывают на генетическую связь таких оливинов с ильменитовыми перидотитами. В то же время мелкие идиоморфные кристаллы ($Fo = 92-89\%$) образуются из той же порции расплава, которая на большой глубине произвела крупные вкрапленники оливина повышенной магнезиальности (Fa до $8-10\%$). Таким образом, можно согласиться с предыдущими исследователями в том, что выделенные генетические группы кимберлитового оливина являются генерациями [2, 31, 32] и характеризуют определенные этапы минералообразования при становлении кимберлитовых пород [16].

Имеющиеся данные по зональности оливинов из связующей массы кимберлита [19, 23, 27] хорошо укладываются в предлагаемую генетическую схему. Прямая зональность оливинов первой генерации с магнезиальными ядрами (содержание фаялитовой молекулы менее 10%) и обратная — с железистыми (Fa более 11%) свидетельствуют о кристаллизации первых из протокимберлитовых расплавов и о ксеногенности вторых по причинам, изложенным выше. Максимальное установленное значение содержания фаялитового компонента в оливинах второй генерации ($Fa = 11\%$) является граничной величиной, указывающей, по видимому, на предельную степень дифференциации протокимберлитовых расплавов по железистости, по достижении которой весь потенциальный оливин кимберлитовых пород переходит в твердую фазу.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Благулькина, В.С. Ровша, Н.Н. Сарсадских. К минералогии связующей массы кимберлита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1962, ч. 91, вып. 2.
2. А.П. Бобриевич, И.П. Илупин, И.Т. Козлов и др. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии. М.: Недра, 1964.
3. Б.М. Владимиров, Н.Я. Волянюк, А.И. Пономаренко. Глубинные включения из кимберлитов, базальтов и кимберлитоподобных пород. М.: Наука, 1976.
4. Н.Б. Голева. Никель и кобальт в минералах кимберлитовых пород Якутии. — В кн.: Вопросы петрографии и минералогии основных и ультраосновных пород Восточной Сибири. Иркутск: ИГГ СО АН СССР, 1974.
5. У.А. Дир, Р.А. Хауи, Дж. Зусман. Породообразующие минералы. М.: Мир, 1965, т. 1.
6. В.В. Ковальский. Кимберлитовые породы Якутии и основные принципы их петрогенетической классификации. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
7. Е.Е. Лазько. Кристаллические включения в минералах кимберлитовых пород и их петрогенетическое значение. — Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 4.
8. Е.Е. Лазько, В.П. Серенко. Минералогия, парагенезис и некоторые особенности происхождения гранатов из кимберлитовых трубок Сибири. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. 1976, вып. 25.
9. В.К. Маршинцев, В.В. Ковальский, К.Н. Мигалкин и др. Особенности состава, строения и механизма формирования кимберлитовых пород трубки Удачная-Восточная. — В кн.: Магматические образования северо-востока Сибирской платформы. Якутск: Изд-во ЯФ СО АН СССР, 1975, ч. 1.
10. А.А. Панкратов. К сравнительной характеристике включений пород ультраосновного состава с кимберлитами. — Материалы по геологии и полезным ископаемым ЯАССР, 1961, вып. 7.
11. Н.Н. Сарсадских, В.С. Ровша. Об условиях генезиса минералов-спутников алмаза в кимберлитах Якутии. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1960, ч. 89, вып. 4.
12. Н.В. Соболев. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974.
13. Н.В. Соболев, Н.П. Похиленко. Ксенолиты катаклазированных перidotитов в кимберлитах Далдыно-Алакитского района Якутии. — В кн.: Глубинные ксенолиты и верхняя мантия. Новосибирск: Наука, 1975.
14. А.Н. Сутурин, Т.А. Сутурина, Ю.Г. Шестаков. О взаимосвязи параметров кристаллической решетки и степени железистости оливинов. — Докл. АН СССР, 1971, т. 197, № 5.
15. В.Б. Татарский. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. М.: Недра, 1965.
16. Е.В. Францесон. Петрология кимберлитов. М.: Недра, 1968.
17. N.T. Arndt. Ultrabasic magmas and high-degree melting of the mantle. — *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1977, vol. 64, N 2.
18. J.L. Bosch. The petrology of some kimberlite occurrences in the Barkly West district, Cape province. — *Trans. Geol. Soc. South Africa*, 1971, vol. 74, N 2.
19. F.R. Boyd, C.R. Clement. Compositional zoning of olivines in kimberlite from the De Beers mine, Kimberley, South Africa. — In: *Ext. end Abstr. vol. 2nd Intern. Kimberlite Conf.*, 1977.
20. F.R. Boyd, S.H. McCallister. Densities of fertile and sterile garnet peridotites. — *Geophys. Res. Lett.*, 1976, vol. 3, N 9.
21. F.R. Boyd, P.H. Nixon. Ultramafic nodules from the Thaba Putsoa kimberlite pipe. — *Carnegie Inst. Wash. Year.*, 1972, vol. 71.
22. F.R. Boyd, P.H. Nixon. Origin of the ilmenite-silicate nodules in kimberlites from Lesotho and South Africa. — In: *Lesotho kimberlites / Ed. P.H. Nixon. Cape Town, 1973.*
23. C.H. Emeleus, J.R. Andrews. Mineralogy and petrology of kimberlite dyke and sheet intrusions and included peridotite xenoliths from South-West Greenland. — *Phys. Chem. Earth*, 1975, vol. 9.

24. *G.W. Fisher, L. Medaris, J. Gordon.* Cell dimensions and X-ray determinative curve for synthetic Mg-Fe olivines. — *Amer. Miner.*, 1969, vol. 54, N 5, 6.
25. *D.H. Green, A. Nicholls, M. Viljoen, R. Viljoen.* Experimental demonstration of the existence of peridotitic liquids in the earliest Archean magmatism. — *Geology*, 1975, vol. 3, N 1.
26. *S. Maaloe, K. Aoki.* The major element composition of the upper mantle estimated from the composition of lherzolites. — *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1977, vol. 63, N 2.
27. *R.H. Mitchell, P. Fritz.* Kimberlite from Somerset island, district of Franklin, N.W.T. — *Can. J. Earth Sci.*, 1973, vol. 10, N 3.
28. *B.O. Mysen, I. Kushiro.* Compositional variations of coexisting phases with degree of melting of peridotite in the upper mantle. — *Amer. Miner.*, 1977, vol. 62, N 9, 10.
29. *P.H. Nixon, F.R. Boyd.* The Liqhobong intrusions and kimberlitic olivines composition. — In: *Lesotho kimberlites* / Ed. P.H. Nixon. Cape Town, 1973.
30. *N.P. Pokhilenko, N.V. Sobolev, Yu.G. Lavrent'ev.* Xenoliths of diamondiferous ultramafic rocks from Jakutian kimberlites. — In: *Extend. Abstr. vol. 2nd Intern. Kimberlite Conf.*, 1977.
31. *P.A. Wagner.* The diamond fields of southern Africa. — *The Transvaal Leader*. Johannesburg, 1914, Second impressions, 1971.
32. *A.F. Williams.* The genesis of diamond / Ed. E. Benn. L., 1932.

ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ В СВЯЗИ С ЗАДАЧАМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

УДК 553.0

В.З. Блисковский, А.Ю. Беляков

ТИПОМОРФИЗМ В ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ МИНЕРАЛОГИИ ФОСФАТНЫХ РУД

Наибольшая по объему часть прикладной минералогии в принятом сейчас понимании этого слова связана с технологией переработки полезных ископаемых, получением из них различных минералов, элементов и соединений.

Это направление, бывшее с давних времен главной областью практического применения минералогии, лишь в последнее время начало оформляться в самостоятельный раздел науки на стыке минералогии и технологии минерального сырья. В работах А.И. Гинзбурга с соавторами [5, 6], В.З. Блисковского [2, 3], Н.Ф. Челищева [9] очерчен широкий круг вопросов, решаемых этим направлением, — от изучения минерального состава руд и продуктов их обогащения до разработки и усовершенствования схем технологического передела минерального сырья.

Переработка минерального сырья в общем случае выглядит как двухстадийный процесс, включающий, во-первых, обогащение руды и получение концентрата и, во-вторых, металлургическую или химическую переработку концентрата. Эти две стадии с минералогической точки зрения принципиально различны. При обогащении не изменяется природа минеральных фаз, а меняются лишь количественные соотношения между ними в продуктах. В результате химической или металлургической переработки получают совершенно новые фазы, которых в исходном материале не было.

Соответственно этим двум стадиям геологическая минералогия может быть подразделена на обогатительную и техническую [3]. В связи с прогрессирующим развитием комбинированных схем переработки такое деление приобретает известную условность [6], однако для фосфатных руд, которым посвящена предлагаемая работа, оно достаточно отчетливо.

Одной из важнейших задач минералогического изучения обогатимости является исследование физических и физико-химических свойств

минералов как основы процессов сепарации. С этой точки зрения термин и явление типоморфизма в обогащательной минералогии приобретают некоторые специфические аспекты.

Во-первых, типоморфизм, выражающий взаимосвязь условий образования минералов и их свойств, в генетической минералогии используется как инструмент для реконструкции геологического прошлого. Для обогащательной минералогии важнее другая сторона проблемы, а именно: различие в свойствах частиц одного и того же минерального вида может быть причиной различного поведения их в технологических процессах.

Таким образом, цель — предсказать и объяснить, основываясь на типоморфных признаках, технологическое будущее минералов руды. Типоморфизм, следовательно, предстает связующим звеном между генезисом минерала и технологией.

Во-вторых, для генетической минералогии особенно важны те типоморфные свойства, которые несут наибольшую информацию об условиях образования минералов. Для минералогии обогащательной интересен набор таких свойств (по которым возможно селективное разделение минералов), как магнитность, плотность, поверхностные, радиоактивные, электрические и т.п. свойства.

Многие свойства — удельная поверхность, способность к сорбции реагентов, электрокинетический потенциал и другие — пока изучаются в основном обогащателями и медленно берутся на вооружение при собственно минералогических исследованиях. В то же время эти свойства также отражают определенные стороны генезиса минералов и могут служить целям генетической минералогии.

В 1965 г. В.А. Глембоцким и Г.М. Дмитриевой [7] был сделан первый опыт генетической классификации минерала галенита по флотационным свойствам. Они отметили наличие двух ясно выраженных классов галенита: один — галенит с правильной крупнокристаллической структурой, однородным химическим составом, малым количеством примесей, другой — с тонким проращением примесями, деформированными кристаллами, меньшим коэффициентом отражения, большей хрупкости.

Эти разновидности различались и степенью гидрофобности поверхности, флотировались разными реагентами-собирателями и, что особенно важно, относились к разным генетическим группам месторождений.

В последние годы получено много новых фактов, свидетельствующих о взаимосвязи генетических особенностей минералов и их флотированности, магнитности и т.п. свойств. Эти факты касаются минералов всех известных классов и руд различных полезных ископаемых [4].

Приведем некоторые примеры, показывающие роль типоморфных различий минералов в обогащении апатитовых и фосфоритных руд. Прежде всего отметим, что вариации свойств минералов обязательно наблюдаются в каждом геологическом теле и связаны с неоднородностью физико-химических условий на всем протяжении его образования.

Руда полезного ископаемого — основной объект обогащательной минералогии представляет собой в известной мере пространственную (а не только генетическую или парагенетическую) ассоциацию минералов. Степень генетической неоднородности минерального вида в объеме руды выше, чем в собственно геологическом образовании. Поэтому в руде каждый минеральный вид представлен индивидами, имеющими различия в свойствах; отдельные зерна этого минерала могут вести себя по-разному в процессе обогащения. Особенности, обуславливающие эти различия, могут проявляться на трех уровнях:

- а) на уровне петрографической структуры (или текстуры) руды — разница в размерах, форме, взаимоотношениях зерен и их агрегатов;
- б) на уровне частицы измельченной руды — форма частиц, разница в характере и количестве включений в них;
- в) на кристаллохимическом уровне — разница в изоморфных замещениях, дефектах решетки и т.д.

Для первого случая простейшим примером могут служить желваковые фосфоритные руды. Они представляют собой кварцевые и кварцево-глауконитовые пески с небольшим количеством фосфатных зерен; в песке сгружены обогащенные фосфатом конкреции, в которых он цементирует зерна кварца и глауконита.

Первая обогащательная операция с такой рудой состоит в грохочении: крупные желваки представляют собой первичный концентрат, а подрешетный продукт — хвосты. Таким образом, в концентрат попадет фосфат цемента конкреций, а в хвосты — отдельные фосфатные зерна.

В фосфоритах с зернистой и оолиговой структурой (Каратау; Северная Африка) обломочный кварц присутствует как в виде самостоятельных зерен, так и в ядрах оолитов и псевдооолитов. При обогащении таких руд значительные трудности связаны с удалением второй разновидности кварца, так называемого эндокварца. Аналогичным образом французскими геологами выделяется экзо- и эндокальцит [10].

В хибинских апатит-нефелиновых рудах существуют две разновидности нефелина: крупнозернистый, так называемый блоковый, размером в несколько миллиметров, и мелкозернистый, размером в десятые доли миллиметра. При существующей флотационной технологии тонкоизмельченной руды они ведут себя одинаково. Но при дроблении до -2 мм блоковый нефелин раскрывается практически полностью и из класса $-2 + 0,5$ мм может быть извлечен во фракцию плотности $2,60-2,70$ г/см³. Мелкокристаллический нефелин при этой крупности находится в сростках, и его можно извлечь лишь после доизмельчения [1].

На уровне частицы типоморфизм в обогащательной минералогии проявляется, например, в том, что при прочих равных условиях изометричные зерна одного и того же минерала флотируются лучше, чем удлинённые и игольчатые.

Важная роль принадлежит включениям в зернах минералов. Типоморфные особенности, связанные с минеральными включениями, могут быть основой технологических схем.

Фосфоритные желваки Егорьевского и Вятско-Камского месторождений состоят практически из трех минералов: глауконита, кварца и апа-

титоподобного кальциевого фосфата — курскита, теоретически содержащего 33,0–33,5% P_2O_5 .

Глауконит присутствует в двух разновидностях: зернистой и пигментной. Тонкодисперсные включения пигментного глауконита составляют 10–15% массы каждого курскитового зерна, которые из-за этого содержат не более 28–28,5% P_2O_5 .

А.В. Машьянова с соавторами [8] использовала неблагоприятную типоморфную особенность для разработки схемы обогащения. По этой схеме на первом (электромагнитном) этапе удаляется зернистый глауконит (магнитная восприимчивость $25-35 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSM). Оставшаяся смесь курскита и кварца нагревается до 700–800°C. Глауконит включений при этом разрушается с образованием электромагнитной гематитовой фазы.

В итоге магнитная восприимчивость фосфатных зерен повышается от 3–5 до $35-40 \cdot 10^{-6}$ ед.

При электромагнитной сепарации обожженного продукта этот фосфат отделяется от практически немагнитного кварца.

В апатит-магнетитовой руде Ковдорского месторождения одной из трудно удаляемых примесей является форстерит. Детальное изучение этого минерала позволило выделить четыре типа его зерен. Разница в свойствах зерен определяется количеством магнетитовых микровключений в форстеритовую фазу, которая во всех типах одинакова. В первом из выделенных типов зерен — около 10% Fe_2O_3 общ., они извлекаются в электромагнитную фракцию при напряженности поля 6700э. Зерна четвертого типа неэлектромагнитны даже при 17 тыс. э, Fe_2O_3 общ в них менее 5%.

Работами ГИГХСа по прямой флотации нефелина из хибинских апатито-нефелиновых руд было установлено различие в составе зерен этого минерала из концентрата и хвостов. Нефелин концентрата очень чистый, в хвостах остаются зерна, заметно загрязненные игольчатыми включениями эгирина. Содержание Fe_2O_3 в нефелине из хвостов и концентрата равны соответственно 3,5 и 1%.

На эстонских месторождениях фосфоритов продуктивным минералом является фосфатная ракушка беззамковых брахиопод. В ней рассеяны пылевидные включения пирита; часто он выполняет участки и прожилки в фосфатных зернах. В среднем ракушка месторождения Азери содержит 3,12% железа, определенного как Fe_2O_3 общ., причем содержание в отдельных раковинах колеблется от 1–1,5 до 13–15% и более Fe_2O_3 общ.

Небольшое количество фосфата, остающегося в хвостах после анионной флотации, представлено как раз наиболее пиритизированной ракушкой — 11,5% Fe_2O_3 общ.

В последних двух примерах результаты обогащения показывают не только роль типоморфизма во флотации, но и исключительно высокую селективность предложенных схем, чутко реагирующих на различия в составе и свойствах минералов.

На кристаллохимическом уровне, например, различаются между собой минералы хибинских руд.

Пироксены из этих месторождений представляют собой члены изоморфного ряда эгиринов — диопсид с переменным количеством эгиринового минерала в структуре и, следовательно, функционально меняющейся (обычно в пределах $20-80 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSM) магнитной восприимчивостью. Пироксены извлекаются в электромагнитную фракцию при разных напряженностях магнитного поля; наименее магнитные из них этим способом нельзя отделить от сфена, который имеет близкую к $10 \cdot 10^{-6}$ ед. CGSM магнитную восприимчивость.

В апатитах хибинских руд содержится значительное количество (1–6%) стронция, изоморфно замещающего кальций. При флотации руд месторождения Партомчорр наблюдалась отчетливая разница в количестве стронция, заключенного в апатите хвостов и концентрата.

Приведенные примеры иллюстрируют важную практическую роль явления типоморфизма. Они касаются фосфатных руд, лучше всего знакомых авторам, но сформулированные общие правила и утверждения могут быть распространены в рамках технологической минералогии на ряд других полезных ископаемых.

Использование типоморфизма в обогатительной (и технологической) минералогии позволяет предварительно оценивать технологические свойства руд по самым общим геолого-генетическим параметрам.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ю. Беляков. О возможности гравитационного разделения руд месторождения Партомчорр—Лявойок в крупных классах. — Реф. сб. Промышл.: горнохимич. сырья. НИИТЭХИМ, М., 1978, № 2.
2. В.З. Блисковский. Роль и специфика исследований вещественного состава в проблеме обогащения минерального сырья. — В кн.: Вещественный состав и обогатимость минерального сырья. М.: Наука, 1978.
3. В.З. Блисковский. Обогательная минералогия руд — самостоятельный раздел минералогической науки. — труды ГИГХСа, 1975, вып. 30.
4. Вещественный состав и обогатимость минерального сырья. М.: Наука, 1978.
5. А.И. Гинзбург, И.Т. Александрова. Технологическая минералогия — новое направление минералогических исследований. — Разв и охр. недр, 1974, № 3.
6. А.И. Гинзбург, И.Т. Александрова, И.В. Шманенков. Задачи технологической минералогии, пути и методы их решения. — Сов. геол., 1977, № 5.
7. В.А. Глембоцкий, Г.М. Дмитриева. Влияние генезиса минералов на их флотационные свойства. М.: Наука, 1965.
8. А.В. Машьянова, А.И. Смирнов, И.Я. Холомянский, Э.К. Журавлева. Магнитная сепарация и обжиг фосфоритов Егорьевского месторождения. — В кн.: Информ. бюл. промышленности: горнохим. сырья и природ. солей (техн. и экон. информ.), НИИТЭХИМ, М., 1968, № 2.
9. Н.Ф. Челищев. Основные направления технологической минералогии. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1977, № 11.
10. L. Visse. Contribution a l'etude petrographique des phosphates marocains. — Bull. Soc. Geol. France, 5 ser., 1951, t. 18, N 8—9.

*Л.А. Грекулова, С.А. Горжевская, Г.А. Сидоренко,
В.Л. Лаврова, Н.В. Петрова, Н.В. Добровольская,
Н.К. Маршукова, Ю.А. Воеводин*

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТИПОМОРФИЗМА МИНЕРАЛОВ
ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ
ТАНТАЛОНИОБИЕВЫХ И ОЛОВЯННЫХ РУД**

Технология переработки минерального сырья базируется на использовании типоморфных особенностей минералов как в процессах обогащения, так и при металлургическом переделе концентратов. Согласно современным представлениям, типоморфные особенности минералов отражают определенные свойства состава минералов и их структуры в зависимости от условий минералообразования.

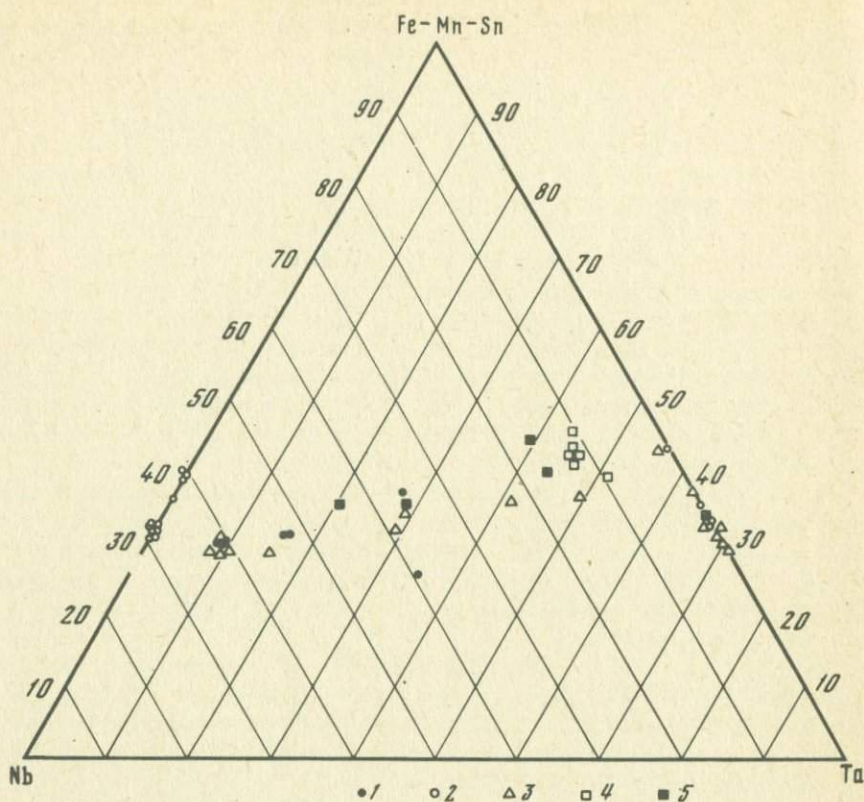
Рассмотрим результаты экспериментальных исследований по изучению влияния состава и структуры минералов на их технологические свойства.

Объектами исследования являлись: синтезированные в системах Fe—Mn—Nb—Ta—Sn тантало-ниобаты железа, марганца и олова, природные тантало-ниобаты переменного состава и структуры, синтезированные и природные касситериты.

Методы исследования представляли комплекс современных методов изучения свойств минерального сырья. Для определения состава и структуры минералов применялись микрохимический, микрозондовый, рентгено-спектральный методы анализа и ИК-спектроскопия; измерение магнитной восприимчивости минералов производилось методом Фарадея в полях различной напряженности; замеры электросопротивления зерен минералов размером 0,1—1,0 мм проводились контактным методом в интервалах температур 20—600°C; флотация минералов осуществлена во флотомашине механического типа емкостью 75 мл на навесках 0,5—1,0 г; растворимость изучалась при взаимодействии минералов со смесью плавиковой и серной кислот. Синтез тантало-ниобиевых минералов производился методом спекания из шихты химически чистых (х.ч.) окислов заданного состава, спрессованных в виде таблеток под давлением 200 кг/см², при обжиге в интервале 1200—1500°C в течение 3 час.

Синтез касситерита производился в тех же условиях, при спекании х.ч. SnO₂. Для сравнения проведен синтез касситеритов с примесями Fe; Mn, Ti, Ta, Nb, V, W, введенных в шихту в виде х.ч. окислов в количестве 0,01—0,5 вес. %.

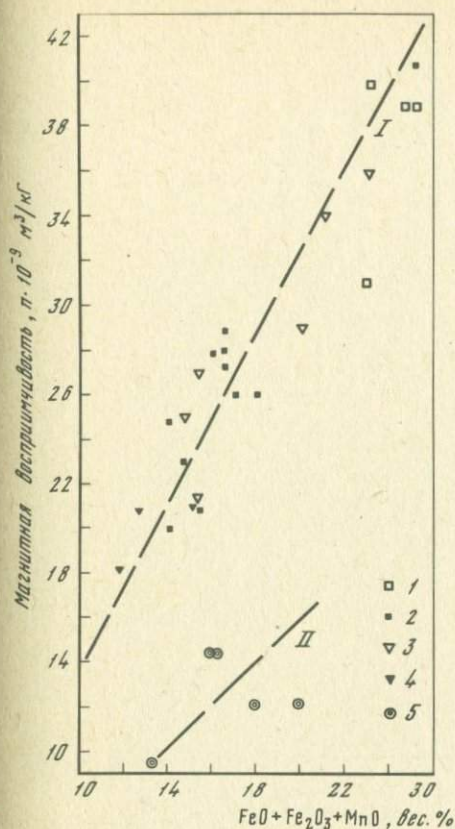
Формирование минеральных видов при синтезе. Экспериментально установлена возможность образования разнообразных минеральных видов тантало-ниобатов в зависимости от: 1) соотношения компонентов шихты в системе Fe—Mn—Nb—Ta—Sn; 2) валентности железа и марганца; 3) температуры спекания. Согласно диаграмме фазового состава (фиг. 1) при температуре 1200°C в двухкомпонентных системах марганец — ниобий и марганец — тантал образуются соединения со слоистой структурой колумбита; в системах железо — ниобий и железо — тантал образуются соединения со структурой как колумбита, так и тапиолита (рутила); в



Фиг. 1. Диаграмма фазового состава синтетических танталониобатов (в атом. %) 1, 2 – колумбиты: 1 – железистые; 2 – марганцовистые; 3 – тапиолиты; 4 – воджиниты; 5 – моноклинный танталит

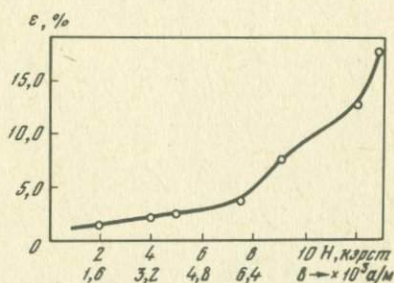
системе Mn-Fe-Nb-Ta при преобладании марганца образуются соединения со структурой колумбита, а при преобладании окисного железа – моноклинные танталиты; в системе Mn-Fe-Sn-Nb-Ta получены синтетические олово-тантало-ниобаты – воджиниты переменного состава.

Магнитные свойства. Результаты измерений удельной магнитной восприимчивости природных и синтетических тантало-ниобатов показали, что изученные минералы относятся к классу парамагнетитов и характеризуются значениями χ в пределах $(17-36) \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг}$. Наибольшие значения удельной магнитной восприимчивости относятся к синтетическим бинарным соединениям железа – ниобий и марганец – ниобий. Установлено, что магнитные свойства тантало-ниобиевых минералов связаны линейной зависимостью с содержанием в них парамагнитных ионов (фиг. 2). Однако из того же рисунка (см. фиг. 2) следует, что эта закономерность отчетливо прослеживается только для минералов одного структурного типа.



Фиг. 2. Зависимость магнитной восприимчивости природных и синтетических тантало-ниобатов от содержания в них железа и марганца

I — колумбит-танталиты; II — рутилы; 1 — Мп-колумбиты; 2 — Мп-танталиты; 3 — моноклинные танталиты; 4 — воджиниты; 5 — рутилы (тапиолит, струюрит)



Фиг. 3. Извлечение ϵ касситерита в магнитные фракции в зависимости от напряженности магнитного поля (месторождение Трудовое, Восточная Киргизия)

Так, кривая I характеризует величину χ для минералов слоистой структуры (колумбиты) и кривая II — для минералов каркасной структуры (рутилы). Сравнение этих кривых показывает, что при одном и том же содержании парамагнитных ионов (железо, марганец) в минерале тантало-ниобаты слоистой структуры имеют величину χ значительно более высокую, чем тантало-ниобаты каркасной структуры. Этот новый фактический материал можно объяснить взаимодействием парамагнитных ионов друг с другом в каркасной кристаллической решетке рутилов, а также различным вкладом переменной валентности последних.

Магнитные свойства касситеритов одного из отечественных месторождений характеризуются фиг. 3. При низкой напряженности магнитного поля ($0,8-8,5$) $\cdot 10^5$ а/м извлечение касситерита в магнитные фракции не превышает 10%, но оно увеличивается до 20% при напряженности магнитного поля $> 10,4 \cdot 10^5$ а/м. Таким образом, до 20% природного касситерита в монофракции проявляют отчетливо выраженные магнитные свойства, что объясняется включениями в них железосодержащих минералов.

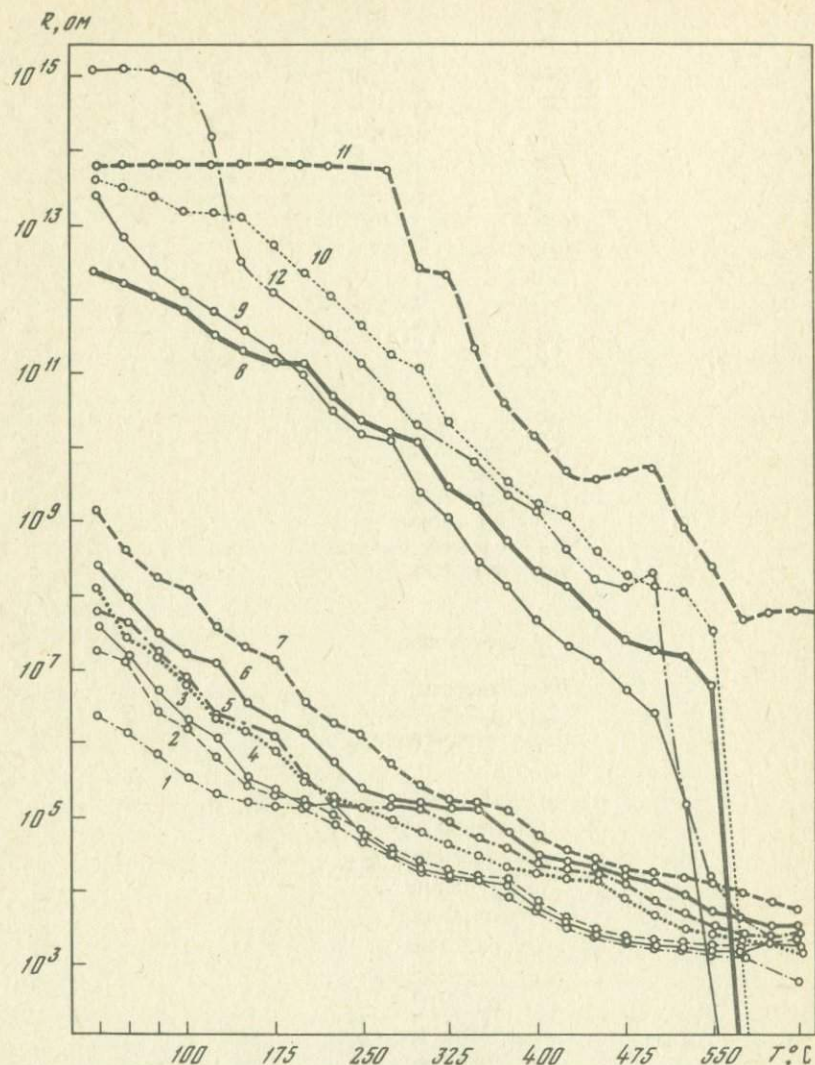
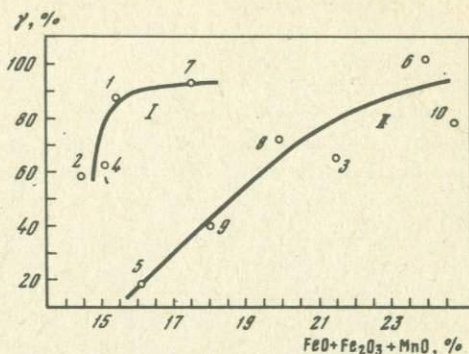
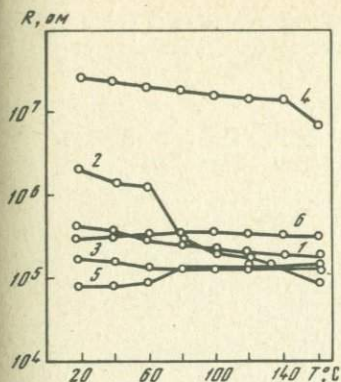


Fig. 4. Температурная зависимость изменения электросопротивления (R) природных тантало-ниобатов различного состава и структуры

1, 2 – струвериты; 3, 7 – колумбиты; 4–6 – железосодержащие мanganотанталиты; 8, 12 – безжелезистые мanganотанталиты; 9, 10 – воджиниты; 11 – полевой шпат

Электрические свойства синтетических тантало-ниобатов. Экспериментально установлено, что из пяти основных элементов, входящих в состав изученных тантало-ниобатов, наиболее существенное влияние на электросопротивление оказывает железо.

Пределы колебаний величин электросопротивления составляют $10^5 - 10^{15}$ ом.



Фиг. 5. Температурная зависимость изменения электросопротивления (R) природных магнитных и немагнитных касситеритов различного состава

1 — магнитный касситерит черный, с включениями пирротина; 2 — магнитный касситерит золотисто-желтый с включениями гидроокислов железа и сульфидов; 3 — магнитный касситерит черный с включениями гидроокислов железа и сульфидов; 4 — магнитный касситерит рыжий пятнистый с включениями турмалина и гидроокислов железа; 5 — немагнитный касситерит темно-бурый; 6 — немагнитный касситерит светло-бурый

Фиг. 6. Влияние состава колумбит-танталитов на флотацию олеиновой кислотой ($\text{Hoi} - 100 \text{ мг/л}$; $\text{pH} = 5,6$)

I — упорядоченные тантало-ниобаты; II — неупорядоченные тантало-ниобаты
1, 5, 9, 10 — манганотанталиты; 2, 4 — железомарганцевые танталиты; 3, 7, 8 — железомарганцевые колумбиты; 6 — железистый колумбит

Наиболее железистые образцы обладают минимальным сопротивлением, а наиболее высокие значения электросопротивления характерны для соединений марганца с танталом и ниобием в стехиометрическом соотношении (10^{15} ом). Нарушение стехиометрии приводит к снижению электросопротивления на один-два порядка.

Установлен возрастающий ряд тантало-ниобатов по величине электросопротивления: рутилы (10^6) → тапиолиты ($10^7 - 10^8$) → железистые, железо-марганцевые колумбиты ($10^8 - 10^9$) → железо-марганцевые танталиты, воджиниты ($10^{11} - 10^{12}$), марганцовистые колумбиты ($10^{11} - 10^{13}$), марганцовистые танталиты, воджиниты (10^{15}).

Электрические свойства природных тантало-ниобатов. Пределы колебаний электросопротивления такие же, как и у синтетических — $10^6 - 10^{15}$ ом; колумбиты с высоким содержанием железа и марганца имеют электросопротивление 10^8 ом; среди марганцовистых танталитов наблюдается значительный разброс значений электросопротивления; при преобладании в образце железа и ниобия электросопротивление снижается, а при преобладании тантала и марганца — возрастает. Олово не влияет на электрические свойства изученных минералов.

В целом при более сложных зависимостях электросопротивления от состава и структуры для природных минералов, содержащих повышенное количество примесей по сравнению с синтетическими, общий ха-

рактир выявленных закономерностей сохраняется идентичным для тех и других. Зависимость электросопротивления тантало-ниобиевых минералов от температуры изображена на фиг. 4.

Выделяются две группы минералов: 1) с электросопротивлением $10^{13} - 10^{15}$ ом, которое в интервалах температур 20–500°C плавно снижается; при охлаждении значения электросопротивления минералов возрастают, характер кривых нагревания и охлаждения практически одинаков; 2) с электросопротивлением $10^6 - 10^9$ ом, характеризуется наличием на кривых нагревания многочисленных изломов и разнотипным характером гистерезисных кривых охлаждения; очевидно, в этих минералах существенное влияние на величину электросопротивления оказывают валентные состояния железа и марганца, обуславливающие необратимые изменения в минералах при нагреве и изменении величины и типа проводимости.

Изучена зависимость электросопротивления синтетических касситеритов от состава элементов-примесей. Экспериментально установлено, что тантал, ниобий, вольфрам снижают электросопротивление касситеритов на два порядка (с 10^9 до 10^7 ом); железо, марганец и титан повышают электросопротивление на один порядок (10^{10} ом).

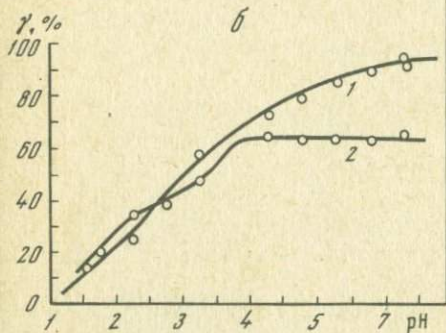
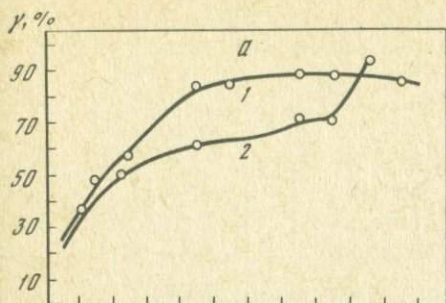
При механической смеси окислов SnO_2 и указанных элементов сопротивление не изменяется, что свидетельствует о возможном изоморфном вхождении некоторых из этих элементов-примесей в кристаллическую решетку синтетического касситерита.

Эти же закономерности отчетливо наблюдаются и на фиг. 5, где показана температурная зависимость изменения сопротивления магнитных и немагнитных образцов природных касситеритов с различными примесями включениями. Наименьшую величину сопротивления имеют немагнитные касситериты (образцы 5,6), наибольшие значения — касситериты с включениями гидроокислов железа и турмалина (образец 4).

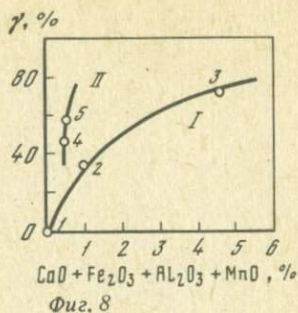
Флотуруемость. Экспериментально установлено, что флотация изученных природных и синтетических тантал-ниобатов может быть эффективно осуществлена жирнокислотными собирателями (олеиновая кислота, дистиллированное талловое масло) при соблюдении оптимума концентрации собирателя и pH среды. Для различных минералов концентрация собирателя колеблется в пределах 5–300 мг/л, а величина pH составляет 5–11.

При концентрации собирателя 100 мг/л и pH 5,6 имеет место следующий возрастающий ряд по флотуруемости: моноклинный танталит → воджинит → колумбит → манганотанталит. Извлечение в этом ряду возрастает от 20 до 85%.

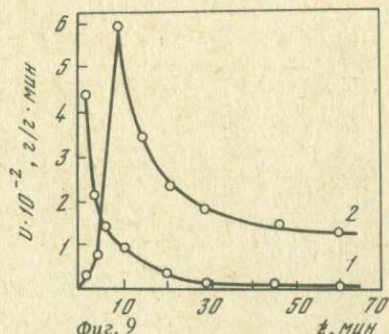
Выявлены следующие качественные закономерности флотации тантало-ниобатов: 1) извлечение во флотации прямо пропорционально содержанию в их составе элементов переменной валентности — железа и марганца (фиг. 6); 2) при преобладании марганца над железом (либо при наличии только марганца) оптимум флотации достигается в сильнощелочной среде; при наличии только железа либо при преобладании железа над марганцем оптимум флотации находится в слабокислой и нейтральных средах; 3) колумбит-танталиты с неупорядоченной структурой



Фиг. 7. Флотуемость танталониобатов с упорядоченной (1) и неупорядоченной (2) структурой в зависимости от pH
 а — природные железистые колумбиты; б — природные танталиты



Фиг. 8

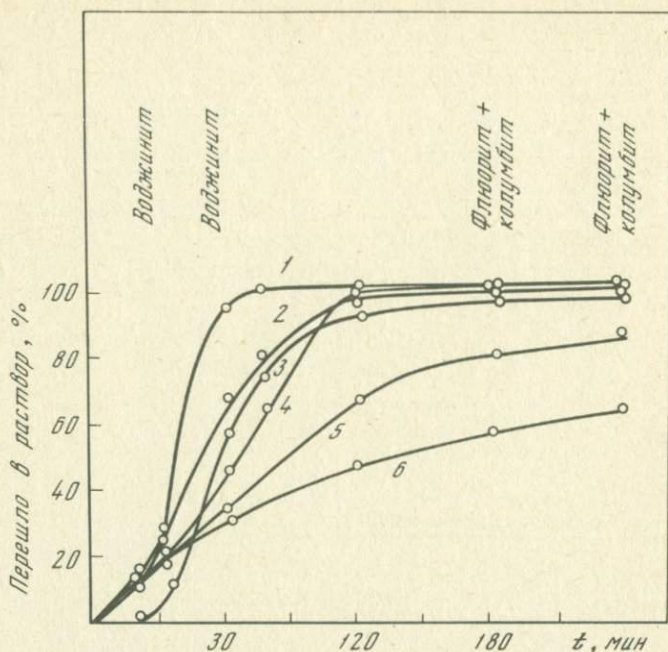


Фиг. 9

Фиг. 8. Флотуемость касситеритов в зависимости от содержания примесей
 I: 1 — синтетический касситерит без примесей, 2 — то же с содержанием 1% Fe_2O_3 , 3 — природный ожелезненный образец
 II: 4 — природный малоожелезненный образец, 5 — то же после измельчения в стальной мельнице

Фиг. 9. Изменение удельной скорости растворения (V) в зависимости от продолжительности обработки (t , мин) и танталониобиевого отношения
 1 — Ta: Nb = 1:1; 2 — Ta: Nb = 2:1

флотуруются при более низком извлечении, чем с упорядоченной (фиг. 7). Полученные результаты находятся в согласии с основными положениями теории флотации и экспериментальными проработками по изучению флотуемости тантало-ниобиевых минералов: флотуемость их определяется количеством активных центров на поверхности минералов и осуществляется в пределах pH предшествующих гидролизу соли тяжелых металлов и выпадения соответствующих гидроокисей. В развитие этих положений в настоящей работе экспериментально обоснована роль состава не только поверхности, но и "матрицы" минералов, а также степени упорядоченности его кристаллической структуры. Последняя определяет плотность рассеяния катионов на базисных плоскостях структур при расколе минералов, что существенно влияет на флотацию.



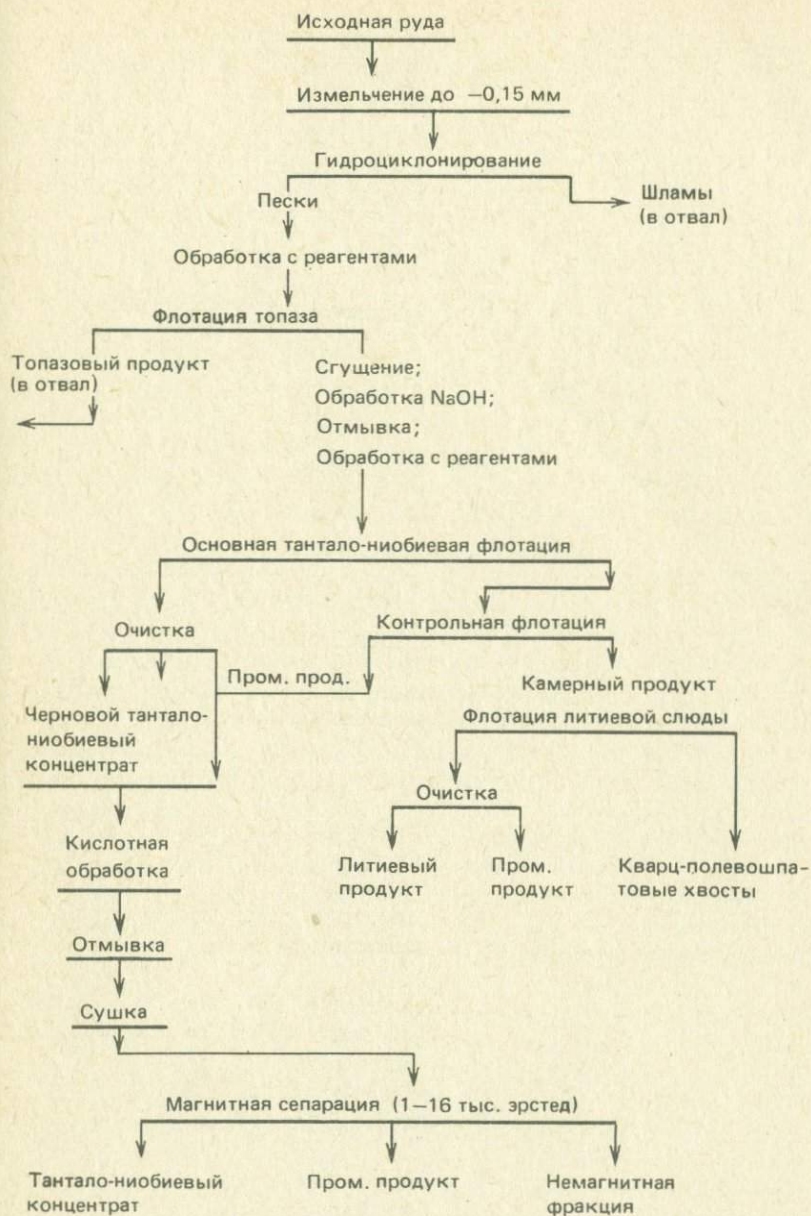
Фиг. 10. Фазовый состав и последовательность перехода компонентов минерала в раствор при взаимодействии воджинита с минеральными кислотами
 1 — Sn; 2 — Nb; 3 — Mn; 4 — Ta; 5 — Fe³⁺; 6 — Fe²⁺

Флотуруемость природных и синтетических касситеритов олеиновой кислотой дана на фиг. 8. В зависимости от содержания двух- и трехвалентных катионов в их составе извлечение касситерита в пенный продукт резко возрастает. Это можно связать с положительным влиянием некомпенсированных катионов на поверхности касситеритов на результаты флотации.

Растворимость. Растворение тантало-ниобиевых концентратов в кислотах является первой и весьма важной стадией гидрометаллургического процесса их переработки. Механизм этого процесса в зависимости от типоморфных особенностей тантало-ниобиевых минералов рассмотрен на примере синтетических тантало-ниобатов различного состава и кристаллической структуры.

Установлено, что характер взаимодействия и особенности кинетики процесса в системе тантало-ниобат — кислота тесно связаны с химическим составом и структурой минерала: степенью упорядоченности кристаллической решетки, отношением ниобия к танталу и марганца к железу — для колумбит-танталитов и марганца к олову — для воджинитов.

По полученным экспериментальным данным (фиг. 9): 1) скорость растворения тантало-ниобатов возрастает с уменьшением Ta:Nb отношения; 2) скорость растворения тантало-ниобатов, содержащих железо и марганец, значительно выше скорости растворения минералов, содержа-



Фиг. 11. Схема флотационно-магнитного обогащения танталовых руд

щих только один из катионов; 3) наиболее подвижными в структуре колумбитов и танталитов являются железо и марганец, при этом структура минералов не претерпевает изменений; 4) скорость растворения неупорядоченных тантало-ниобатов значительно выше упорядоченных; 5) специфической особенностью растворения оловосодержащих тантало-ниобатов (воджинитов) является преимущественный переход в раствор олова и марганца, причем марганец начинает выщелачиваться после того, как основная часть олова перешла в раствор; остатки от растворения характеризуются структурой колумбита (фиг. 10).

Сформулирован механизм растворения тантало-ниобатов, который определяется тремя стадиями: 1) начальным индукционным периодом; 2) стадией максимального растворения; 3) стадией снижения растворимости за счет образования промежуточных продуктов реакций, откладывающихся на зернах минералов и буферирующих воздействие растворителей на их поверхности. Методом ИК-спектроскопии диагностированы промежуточные продукты реакций, такие, как ангидрид и флюорит (см. фиг. 5), для всей группы исследованных минералов.

Технологические схемы. Переработка тантало-ниобиевых и оловянных руд базируется на сочетании различных процессов обогащения (наглядно видно из фиг. 11) и металлургического предела концентратов. В каждом из этих процессов типоморфные особенности минералов играют важную роль. Первая стадия обогатительных схем (флотация, гравитация) преследует цель отделения рудных минералов от нерудных или получения черновых концентратов. Здесь используются в основном типоморфные свойства матрицы разделяемых минералов, определяющие их плотность, смачиваемость (флотиремость), магнитные свойства. К ним относятся элементный состав минералов, их структурные параметры, характеристика основных компонентов кристаллической решетки, характер их химической связи, наличие ненасыщенных связей при дроблении кристаллов, характеристика энергетической неоднородности поверхности раскола и др. В последующих стадиях обогащения, при доводке черновых концентратов и получении богатых одноименных продуктов, помимо свойств матрицы минералов, начинают играть существенную роль элементы-примеси, являющиеся также типоморфными для конкретных минеральных видов. Наличие примесей предопределяет выбор разделительных процессов в этих операциях схемы. Например, микровключения магнетита и турмалина в касситерите увеличивают его магнитные свойства и снижают электрические свойства, что приводит к усложнению схем доводочных операций черновых оловянных концентратов. При наличии значительного количества ценных элементов-примесей ставится задача комплексного использования попутных ценных компонентов и технологическая схема ориентируется на сочетание обогатительных процессов, обеспечивающих извлечение не только основных ценных минералов, но и минералов — концентраторов элементов-примесей. Следовательно, состав примесей и формы их вхождения в извлекаемые минералы определяют необходимые методы обогащения в технологической схеме доводочных операций. Завершающей стадией технологических схем являются гидро- или

пирометаллургические процессы вскрытия концентратов обогащения с получением товарных металлов или химических концентратов.

Типоморфные особенности минералов играют решающую роль и для этих процессов, что было показано выше, на примере вскрытия природных и синтетических тантало-ниобатов минеральными кислотами.

Таким образом, проведенными исследованиями четко выявлена необходимость тесной увязки известных и вновь разрабатываемых технологических процессов и схем с особенностями состава и структуры минералов, присутствием в них изоморфных и механических примесей, что является важным проявлением типоморфизма минералов. Детальное изучение взаимосвязей типоморфных особенностей минералов с их физическими свойствами и поведением в технологических процессах является перспективным направлением в развитии технологии переработки танталовых и оловянных руд при изучении механизма этих процессов, при целенаправленном регулировании селекции полезных минералов и разработке конкретных рекомендаций их оптимального извлечения.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТИПОМОРФИЗМА МИНЕРАЛОВ

<i>А.И. Гинзбург.</i> Практические аспекты учения о типоморфизме минералов . .	3
<i>Р.М. Константинов.</i> Математические методы при изучении типоморфных особенностей минералов	10

ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ РУД И ПОРОД

<i>Н.В. Петровская.</i> Современные исследования типоморфизма самородного золота	25
<i>М.И. Новгородова, Г.Н. Гамянин, А.И. Цепин, Р.В. Кортман, И.А. Чижова.</i> Типоморфизм золотоносных сульфидов и их минеральных ассоциаций	44
<i>Н.И. Андрусенко.</i> Газово-жидкие включения как показатели физико-химических условий формирования малоглубинных золоторудных месторождений	58
<i>Л.А. Николаева, Н.Б. Бархударян.</i> Некоторые особенности самородного золота и кварца как показатели условий рудообразования	72
<i>Н.З. Евзикова, Н.С. Беленькая.</i> Изменение формы кристаллов пирита в объеме рудных тел	80
<i>В.С. Балицкий, Н.А. Озерова, А.И. Цепин, В.В. Комова, В.Д. Сидельникова, Г.П. Клиентова, Л.Н. Вьяльсов.</i> О некоторых особенностях вхождения селена в антимонит при перекристаллизации его в селеносодержащих гидротермальных растворах	89
<i>А.И. Цепин, Н.Н. Мозгова.</i> О типоморфных особенностях состава блеклых руд	
<i>Н.С. Бортников, Н.Н. Мозгова, И.Я. Некрасов, Ю.С. Бородаев, Л.Н. Индолев.</i> Факторы, определяющие типоморфизм минеральных ассоциаций сульфоантимонитов и сульфостаннатов свинца	106
<i>Н.Н. Василькова, О.А. Кукушкина, М.В. Петропавлов, И.И. Куприянова.</i> Типоморфные признаки флюорита и их значение для исследования зональности и оценки глубинности месторождений	115
<i>А.В. Коплус, В.В. Коротаев.</i> Количественное распределение некоторых элементов-примесей в флюорите в зависимости от его генезиса	130
<i>Ф.Р. Апельцин, Т.И. Гетманская, М.А. Кудрина, С.Б. Мозилевкин, Н.В. Скоробогадова.</i> Типоморфизм минералов вольфрамовых месторождений	145
<i>О.В. Кононов, Е.Н. Граменицкий.</i> Типоморфная пара шеелит-плаггиоклаз и ее значение в оценке перспектив молибден-вольфрамового оруденения скарнового типа	158
<i>Б.Е. Боруцкий.</i> Типоморфизм породообразующих минералов Хибинского массива	165
<i>З.Г. Караева, В.С. Гайдукова, Л.С. Солнцева.</i> Типоморфные особенности калиевых полевых шпатов	177
<i>Г.Г. Родионов, А.Г. Бушев, Е.Н. Калугин.</i> Типоморфизм эвтектических минеральных ассоциаций пегматитов разных формаций	187

<i>М.Н. Соколова, Б.Е. Боруцкий.</i> Ультраапатитовый тип минеральных ассоциаций в щелочных породах	195
<i>А.Л. Хомяков.</i> Типоморфизм минералов семейства ловозерита	205
<i>З.В. Шлюкова.</i> Минеральные ассоциации как индикаторы процессов взаимодействия щелочной магмы с разными типами вмещающих пород (на примере Хибинского массива)	219
<i>В.В. Архангельская.</i> Типоморфизм щелочных амфиболов различных рудоносных пород	225
<i>Т.Н. Шурига, А.П. Жухлистов, Б.Б. Звягин, Б.С. Горобец, Н.В. Добровольская, И.П. Прокофьев.</i> Типоморфизм литиевых слюд и его практическое использование	228
<i>Т.И. Гетманская, Н.В. Добровольская, И.И. Куприянова, В.К. Политов.</i> Типоморфное значение железистости слюд редкометалльных грейзеновых месторождений	244
<i>Е.Е. Лазько, Н.Б. Голева, В.П. Серенко.</i> Типоморфизм и генезис оливинов кимберлитовых пород (на примере трубки Удачная-Восточная, Якутия)	248

ТИПОМОРФИЗМ МИНЕРАЛОВ В СВЯЗИ С ЗАДАЧАМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ

<i>В.З. Блисковский, А.Ю. Беляков.</i> Типоморфизм в обогащительной минералогии фосфатных руд	264
<i>Л.А. Грекулова, С.А. Горжевская, Г.А. Сидоренко, В.Л. Лаверова, Н.В. Петрова, Н.В. Добровольская, Н.К. Маршукова, Ю.А. Воеводин.</i> Использование типоморфизма минералов при разработке технологии переработки танталониобиевых и оловянных руд	269

УДК 549.01 : 548.31

Практические аспекты учения о типоморфизме минералов. Г и н з б у р г А.И. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Информация, получаемая при изучении типоморфизма минералов и минеральных парагенезисов, может быть использована для решения ряда общегеологических вопросов, для получения объективных данных об условиях образования минералов и для решения вопросов, связанных непосредственно с практикой геологоразведочных работ. Использование на практике типоморфных особенностей минералов в комплексе с другими исследованиями может существенным образом повлиять на эффективность поисковых и оценочных работ.

УДК 549.0 : 519.24/27

Математические методы при изучении типоморфных особенностей минералов. К о н с т а н т и н о в Р.М. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Показано, что применение статистических методов и ЭВМ для обработки результатов спектральных анализов минералов значительно увеличивает количество элементов-примесей, имеющих типоморфное значение. Использование логико-информационных методов позволяет выделить устойчивые минеральные ассоциации и определять типичность отдельных минералов, характеризующих изучаемые группы геологических объектов.

Табл. 4. Ил. 3. Библ. 8 назв.

УДК 549.283 : 549.82

Современные исследования типоморфизма самородного золота. П е т р о в с к а я Н.В. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Анализируется состояние исследований типоморфных особенностей самородного золота на основе обобщения материалов, изложенных на 2-м совещании по проблеме типоморфизма минералов, а также главных публикаций за последние 7–10 лет, отмечаются возможности использования типоморфных признаков золота для суждений о формационной принадлежности месторождений, геохимической специфике регионов, о составе золотоносных растворов, о пострудных процессах.

Табл. 1. Илл. 4. Библ. 35 назв.

УДК 553.411 : 549.324.31 + 549.324.62

Типоморфизм золотоносных сульфидов и их минеральных ассоциаций. Н о в г о р о д о в а М.И., Г а м я н и н Г.Н., Ц е п и н А.И., К о р т м а н Р.В., Ч и ж о в а И.А. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Типоморфным признаком золотоносных сульфидов является нестехиометричность их состава, характеризующегося дефицитом в анионной части и избытком в катионной. Выявлены элементы-примеси, типоморфные для сульфидов месторождений различных формационных типов.

Табл. 4. Библ. 15 назв.

УДК 549.01

Газово-жидкие включения как показатели физико-химических условий формирования малоглубинных золоторудных месторождений. А н д р у с е н к о Н.И. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Результаты изучения газовой-жидких включений в минеральных парагенезисах позволили установить, что типоморфизм связан с особенностями физико-химических условий формирования малоглубинных золоторудных месторождений. Типоморфные особенности включений как индикаторы физико-химических условий образования могут учитываться при разработке поисковых критериев для каждого типа оруденения на малоглубинных месторождениях.

Табл. 5. Илл. 3. Библ. 13 назв.

УДК 549.283 + 549.514.51

Некоторые особенности самородного золота и кварца как показатели условий рудообразования. Н и к о л а е в а Л.А., Б а р х у д а р я н Н.Б. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

По результатам изучения внутренней структуры самородного золота и насыщенности жильного кварца водой и углекислотой установлены дополнительные признаки для выявления глубинности эндогенных преобразований и возраста оруденения.

Табл. 1. Библ. 14 назв.

УДК 549.458.31

Изменение формы кристаллов пирита в объеме рудных тел. Е в з и к о в а Н.Э., Б е л е н ь к а я Н.С. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

На основе подсчета количественного соотношения между кристаллами пирита разного габитуса из жильного выполнения золоторудных месторождений и рудопроявлений Николаевского и Охотского районов Хабаровского края установлена кристалломорфологическая изменчивость пирита во всех трех измерениях рудных тел. Выявленная кристалломорфологическая зональность золоторудных тел по пириту дает возможность определять уровень их эрозионного среза.

Табл. 1. Илл. 6. Библ. 17 назв.

УДК 550.4 : 550.89 : 549.07 : 549.3.31

О некоторых особенностях вхождения селена в антимонит при перекристаллизации его в селеносодержащих гидротермальных растворах. Б а л и ц к и й В.С., О з е р о в а Н.А., Ц е п и н А.И., К о м о в а В.В., С и д е л ь н и к о в а В.Д., К л и е н т о в а Г.П., В я л ь с о в Л.Н. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Экспериментально изучено влияние условий кристаллизации на изоморфное вхождение селена в кристаллы антимонита, синтезированные в солянокислых и сульфидно-натриевых растворах при температурах 150–200°C и давлении 60 бар. По содержанию в антимоните селена можно судить о возможных концентрациях его в минералообразующих растворах.

Табл. 3. Илл. 4. Библ. 28 назв.

УДК 549.355.302

О типоморфных особенностях состава блеклых руд. Ц е п и н А.И., М о з г о в а Н.Н. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

На основании микросондового исследования блеклых руд из разных типов месторождений (свыше 600 анализов) установлено, что изменчивость состава блеклых руд при разных условиях образования проявляется: а) в вариациях соотношений полуметаллов; б) в качественном составе металлов; в) в количественных соотношениях разных металлов и полуметаллов; д) в характере неоднородности.

Табл. 5. Илл. 2. Библ. 8 назв.

Факторы, определяющие типоморфизм минеральных ассоциаций сульфоантимонитов и сульфостаннатов свинца. Бортников Н.С., Мозгова Н.Н., Некрасов И.Я., Бородаев Ю.С., Индолев Л.Н. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Минеральные ассоциации и химический состав сульфоантимонитов и сульфостаннатов свинца различны в разных типах месторождений. Экспериментальные данные по системам $PbS-Sb_2S_3$, $Fe-Pb-Sb-S$, $Pb-Sn-Sb-S$ выявили зависимость фазовых соотношений от температуры, кислотности-щелочности растворов, фугитивностей серы и кислорода, которые могут объяснить типоморфизм некоторых минеральных ассоциаций сульфоантимонитов и сульфостаннатов свинца.

Табл. 2. Илл. 5. Библ. 33 назв.

Типоморфные признаки флюорита и их значение для исследования зональности и оценки глубинности месторождений. Василькова Н.Н., Кукушкина О.А., Петропавлов М.В., Куприянова И.И. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Главные типоморфные критерии флюорита — Mn^{2+} , Mn^{3+} , $F_0/(F^0-TR^{2+})$, Yb/Eu , Yb^{2+}/Eu^{2+} отражают общие закономерности постмагматического флюоритообразования от более к менее глубинным условиям: возрастание степени открытости рудопроводящих и рудоконтролирующих структур; понижение активности F^- ; общий рост окислительного потенциала среды кристаллизации и значений рН гидротермальных растворов. Перечисленные критерии определяют два основных типа вертикальной "флюоритовой" зональности — обратный и прямой.

Табл. 5. Илл. 6. Библ. 22 назв.

Количественное распределение некоторых элементов-примесей во флюорите в зависимости от его генезиса. Коплус А.В., Коротаев В.В. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Произведено сопоставление содержаний U, Y, Yb, Ga, Ge во флюоритах и выявлена зависимость распределения отмеченных химических элементов-примесей от генетического типа эндогенных месторождений. Полученные сведения способствуют более полному выяснению типоморфных свойств флюорита и могут быть использованы для повышения надежности установления минеральных кларков отмеченных элементов в плавиковом шпате.

Библ. 9 назв.

Типоморфизм минералов вольфрамовых месторождений. Апельцин Ф.Р., Гетманская Т.И., Кудрина М.А., Могилевкин С.Б., Скоробогатова Н.В. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Рассмотрены свойства минералов группы вольфрамита и шеелита и тесно связанных с ними парагенетически некоторых минералов-спутников: слюды, минералов висмута, обнаруживающих определенные отличия физических свойств и состава, особенно элементов-примесей, в рудах различных типов вольфрамовых месторождений.

Библ. 20 назв.

УДК 549.761.53

Типоморфная пара шеелит – плагиоклаз и ее значение в оценке перспектив молибдено-вольфрамового оруденения скарнового типа. К о н о н о в О.В., Граменицкий Е.Н. – В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Вводится понятие о типоморфной паре – совокупности сосуществующих минералов, в которой изменчивость типоморфных особенностей является отражением различных физико-химических параметров минералообразования.

Показана возможность выявления типоморфных пар и изучения зональности эндогенных месторождений различных генетических типов.

Илл. 4, библ. 8 назв.

УДК 552.18 (470.21)

Типоморфизм породообразующих минералов Хибинского массива. Б о р у ц к и й Б.Е. – В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Рассматриваются типоморфные особенности состава и структуры породообразующих минералов главных типов пород Хибинского массива нефелиновых сиенитов. Для сравнения приводятся аналогичные данные о минералах соседнего Ловозерского массива. Сопоставление полученных данных с известными физико-химическими диаграммами позволяет сделать выводы о генезисе пород разных типов. Обосновывается вывод о постмагматическом происхождении пойкилитовых нефелиновых сиенитов Хибинского массива.

Илл. 3. Библ. 13 назв.

УДК 549.623.55/56.548.31

Типоморфные особенности калиевых полевых шпатов. К а р а е в а З.Г., Г а й д у к о в а В.С., С о л н ц е в а Л.С. – В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Исследованы калиевые полевые шпаты (КПШ) из различных комплексов пород методами электронной и ИК-спектроскопии. По выявленным типоморфным особенностям различаются КПШ рудоносных и безрудных пород. КПШ рудоносных пород отличаются от безрудных меньшим совершенством кристаллической структуры. ИК-спектроскопические характеристики выявляют провинциальные особенности КПШ.

Илл. 8. Библ. 3 назв.

УДК 549.01 : 552.322.2

Типоморфизм эвтектических минеральных ассоциаций пегматитов разных формаций. Р о д и о н о в Г.Г., Б у ш е в А.Г., К а л у г и н Е.Н. – В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

На примере графических пегматитов разных формаций показано, что типоморфными особенностями обладают не только минералы, но и минеральные ассоциации. Типоморфизм их определяется различными условиями кристаллизации и главным образом температурами и давлениями.

Табл. 2. Илл. 2. Библ. 14 назв.

УДК 552.18 (470.21)

Ультраагпаитовый тип минеральных ассоциаций в щелочных породах. С о к о л о в а М.Н., Б о р у ц к и й Б.Е. – В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

На примере Хибинского и Ловозерского массивов рассмотрен новый тип минеральных ассоциаций в щелочных породах – ультраагпаитовый. Минера-

лы ассоциаций ультраапатитового типа образуются в условиях наивысшей основности и щелочности минералообразующих расплавов — растворов.

Табл. 1. Библ. 17 назв.

УДК 549.6

Гипоморфизм минералов семейства ловозерита. Хомяков А.П. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Приводится обзор данных о составе, свойствах и условиях нахождения ловозерита, цирсиалита, казаковита, Fe-казаковита, коашвита, имандрита, гидратных аналогов казаковита, Fe-казаковита и комбита. Все они являются характерными для особого типа дериватов нефелиновых сиенитов (усингитовых, содалитовых и др.), выделяемых как ультраапатитовые пегматиты и гидротермалиты, и присутствие любого из них может рассматриваться как надежный индикатор формирования соответствующих минеральных ассоциаций при аномально высокой щелочности среды.

Табл. 5. Библ. 27 назв.

УДК 552.18 (470.21)

Минеральные ассоциации как индикаторы процессов взаимодействия щелочной магмы с разными типами вмещающих пород (на примере Хибинского массива). Шлюкова З.В. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Анализ минеральных ассоциаций, возникших в процессе взаимодействия щелочного расплава с разными типами вмещающих пород, показывает, что ведущим фактором является состав вмещающих пород.

Илл. 1. Библ. 25 назв.

УДК 553.432

Типоморфизм щелочных амфиболов различных: рудоносных пород. Архангельская В.В. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Ряд щелочных амфиболов встречается только в составе руд и рудоносных пород отдельных промышленно-генетических типов месторождений полезных ископаемых: в танталоносных гранитах и метасоматитах — амфиболы изоморфной серии рибекит-железистый арфведсонит, в ураноносных альбититах — богатый натрием магнизиорибекит и т.д., причем состав и свойства этих амфиболов различны в богатых и бедных рудах.

Библ. 2 назв.

УДК 549.623.55/56 : 548.31

Типоморфизм литиевых слюд и его практическое использование. Шурига Т.Н., Жухлистов А.П., Звягин Б.Б., Горобец Б.С., Добровольская Н.В., Прокофьев И.П. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Охарактеризованы важнейшие типоморфные особенности состава, структуры и физических свойств литиевых слюд из редкометалльных месторождений различных генетических классов. Показана возможность использования литиевых слюд как индикаторов конкретных типов оруденения, формационной принадлежности, минералого-геохимической зональности и уровня эрозийного среза месторождений, что имеет большое практическое значение при поисково-оценочных работах на редкометалльных объектах.

Табл. 6. Илл. 1, Библ. 23 назв.

УДК 549.623.5 : 548.75

Типоморфное значение железистости слюд редкометалльных грейзеновых месторождений. Гетманская Т.И., Добровольская Н.В., Куприянова И.И., Политов В.К. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Изучены закономерности изменения железистости слюд в различных типах грейзеновых месторождений. Намечены следующие эволюционирующие ряды слюд: биотит → Fe — Mg — мусковит; протолитионит → Fe — Mg — Li — мусковит (Li — фенгит) → Li — мусковит; "ди-три" слюда → Fe — Mg — мусковит → мусковит. Состав слюд может быть использован для определения эрозионного среза месторождений или рудных тел.

Илл. 2. Библ. 4 назв.

УДК 549.621.14 : 552.323.6

Типоморфизм и генезис оливинов кимберлитовых пород (на примере трубки Удачная-Восточная, Якутия). Лазько Е.Е., Голева Н.Б., Серенко В.П. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

В результате изучения морфологии, окраски, включений, оптических свойств и особенностей химического состава оливинов кимберлитовых пород в последних выделено семь парагенетических типов минерала, обладающих определенными типоморфными признаками. Пять из них распространены в ксенолитах глубинных ультраосновных пород (ксеногенные оливины), а два — в виде вкрапленников в кимберлитовом цементе.

Табл. 3. Илл. 2, Библ. 33 назв.

УДК 549.752/757

Типоморфизм в обогащательной минералогии фосфатных руд. Блисковский В.З., Беляков А.Ю. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Понятие типоморфизма рассматривается с позиций обогащательной минералогии руд; отмечается, что типоморфные особенности могут быть причиной различного поведения частиц одного и того же минерального вида в технологических процессах.

Имеются три различия: 1) уровень петрографической структуры (или текстуры) руды; 2) уровень частицы измельченной руды; 3) кристаллохимический уровень.

Библ. 10 назв.

УДК 622.7 : 622.346.6 + 622.345 : 549 : 548.31

Использование типоморфизма минералов при разработке технологии переработки тантало-ниобиевых и оловянных руд. Грекулова Л.А., Горжевская С.А., Сидоренко Г.А., Лаверова В.Л., Петрова Н.В., Добровольская Н.В., Маршукова Н.К., Воеводина Ю.А. — В кн.: Новые данные о типоморфизме минералов. М.: Наука, 1980.

Изучено влияние состава и структуры синтезированных и природных тантало-ниобатов и касситеритов на их технологические свойства на основе изучения кристаллохимических характеристик и свойств этих минералов.

Илл. 11.

**НОВЫЕ ДАННЫЕ
О ТИПОМОРФИЗМЕ МИНЕРАЛОВ**

*Утверждено к печати
Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии*

Редактор издательства *Т.Б. Гришина*
Художник *С.А. Смирнова*
Художественный редактор *С.А. Литвак*
Технический редактор *И.И. Джиоева*
Корректор *Л.А. Агеева*

ИБ № 17209

Подписано к печати 23. 11. 80. Т — 19331
Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Усл. печ. 18,0 + 0,5 вкл. Уч.-изд.л. 20,4
Тираж 900 экз. Тип. зак. 1704
Цена 3 р. 10 к.

Издательство "Наука", 117804 ГСП-7,
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

3 р. 10 к.

18575