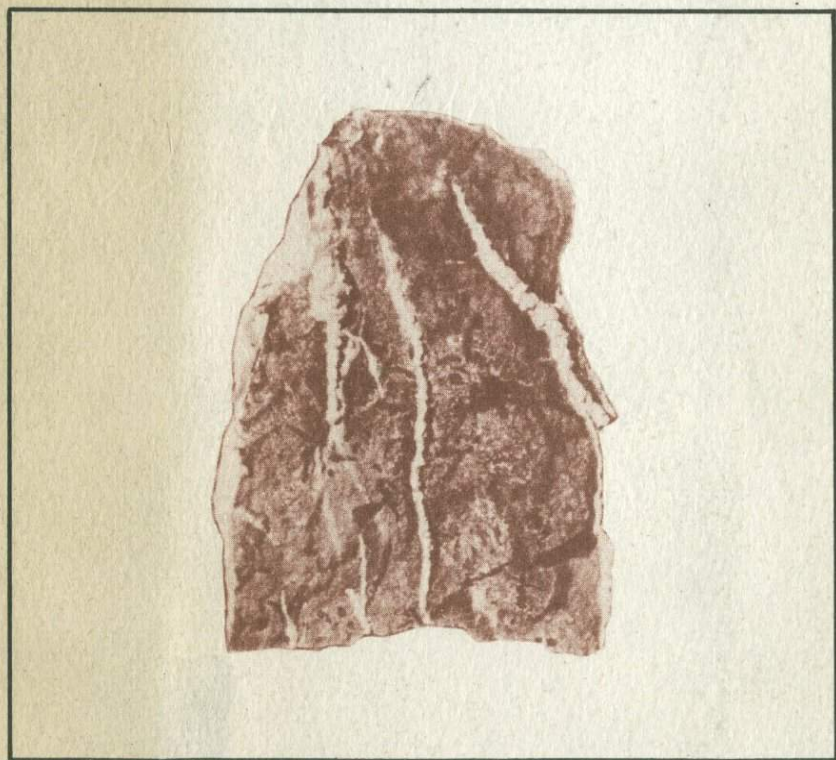


С. М. Александров

Геохимия
бора и олова
в месторождениях
магнезиально-
скарновой формации



Издательство «Наука»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ
И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО

С.М. Александров

3753

ГЕОХИМИЯ
БОРА И ОЛОВА
В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ
МАГНЕЗИАЛЬНО-
СКАРНОВОЙ
ФОРМАЦИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"
Москва 1982



Александров С.М. Геохимия бора и олова в месторождениях магнезиально-скарновой формации. М.: Наука, 1982.

В работе рассматривается эволюция минеральных форм нахождения бора и олова в процессах образования месторождений боратных, борооловянных и оловянных руд, локализованных в магнезиальных скарнах. Подчеркнута приуроченность разных минеральных видов оруденения к различным генетическим типам метасоматической зональности скарнов. Обсуждена геохимическая корреляция составов боратов, оловосодержащих боратов (серии людвигита, гулсита, норденшильдита) и касситерита с составом сосуществующих породообразующих и рудных минералов и ее применение в поисково-оценочных работах. Изучены процессы постмагматического и экзогенного изменения эндогенных боратов, станноборатов, карбонатов боратов и ведущих породообразующих минералов, преемственность составом новообразований состава замещаемых минералов. Определены поисково-оценочные критерии скарновых месторождений бора и олова.

Ответственный редактор

Г.Б. НАУМОВ

ОТ РЕДАКТОРА

Рудоносность скарнов — тема исследований не одного поколения геологов. Она возникла задолго до того, как термин "скарны", заимствованный Торибемом у шведских горняков, был введен в 1881 г. в научную литературу. Хотя сам термин использовался скандинавскими геологами для обозначения пустой породы известковисто-силикатного состава, своеобразная и различная рудоносность скарновых месторождений делала и делает их столь привлекательными для геологов, минералогов и геохимиков.

Природа скарнообразования, неоднократно рассматривавшаяся многими крупными исследователями и породившая различные гипотезы, в настоящее время в значительной мере нашла свое разрешение в фундаментальных трудах академика Д.С. Коржинского и его учеников. К сожалению, того же нельзя сказать о рудной составляющей скарновых месторождений. Здесь пока еще нет ни общепринятых взглядов, ни единого подхода.

Настоящая книга обобщает результаты более чем двадцатилетнего изучения особенностей борооловянной минерализации в магнезиально-скарновых месторождениях. За это время автором собран и обработан огромный фактический материал по геологическому строению, минеральному составу, парагенетическим ассоциациям, закономерностям распределения элементов и условиям формирования борооловянных месторождений. Значительная часть материала, вошедшего в монографию, собрана и обработана автором, лично изучавшим многие месторождения СССР, Румынии, ГДР, КНДР, Италии, Великобритании и США. Эти данные, тщательно систематизированные и подтвержденные экспериментальными исследованиями, составляют основу монографии, на базе которых автор приходит к ряду интересных выводов.

В отличие от многочисленных работ, где скарны рассматриваются лишь как благоприятная среда для развития более позднего, генетически самостоятельного гидротермального рудообразования, автор развивает и обосновывает точку зрения, согласно которой оруденение в магнезиальных скарнах является неотъемлемой частью единого метасоматического процесса. В нем, начиная от ранних замещений магматического этапа и вплоть до позднейших гипергенных преобразований, происходит закономерное изменение минеральных форм нахождения петрогенных и рудных элементов. Такой подход потребовал рассмотрения сложного геологического и геохимического материала на формационной основе, что нашло отражение в самом названии книги.

На этом фоне внимательно рассмотрено поведение олова и бора, их геохимическое разобщение на одних стадиях процесса и объединение в других. Во всех случаях подробно изучены как собственные минеральные формы этих элементов, так и явления их изоморфного вхождения в те или иные пороодообразующие минералы, особенно станнобораты. В результате выявляется логически стройная картина, вскрывающая естественную историю изучаемых элементов и закономерную эволюцию становления отдельных парагенезисов в ходе развития единой сложной природной системы.

Этот фундаментальный вывод, основанный на большом фактическом материале, противопоставляется часто встречаемому в литературе изолированному разбору отдельных ассоциаций, невольно приводящему к необходимости многочисленных инъекций самостоятельных порций "специализированных" растворов, связанных между собой лишь гипотетическим "очагом", недоступным нашему непосредственному наблюдению.

Тщательный геохимический анализ фактического материала приводит автора к выводу о существовании единых общих закономерностей развития магнезиальных скарнов и связанного с ними оруденения, о фактическом отсутствии безрудных магнезиальных скарнов, но о вариациях масштабов и характера оруденения. Эти и некоторые другие выводы, содержащиеся в работе, весьма интересны как в научном, так и практическом отношении. Их приложению к практике геологопоисковых и оценочных работ посвящена отдельная глава.

Некоторые положения автора дискуссионны, что вполне естественно для научной работы, прокладывающей новые пути. Однако позиция автора, его логика и фактический материал достаточно ясны и открывают путь для плодотворной научной дискуссии, способствующей дальнейшему развитию учения о закономерностях формирования рудных месторождений.

ВВЕДЕНИЕ

Месторождения бора и олова, генетически связанные с формированием и последующими преобразованиями минерального состава магнезиальных скарнов, являются сложными для изучения объектами, испытывавшими в процессе их становления многообразные изменения минеральных форм нахождения и петрогенных, и рудных элементов как в эндогенных, так и в гипергенных условиях. Формирование магнезиальных скарнов с замещением доломитов в контактовых ореолах интрузий гранитоидов на магматическом этапе общего метасоматического процесса составляет неотъемлемую особенность этих месторождений. Именно поэтому в книге систематизирован большой материал, характеризующий различные проявления метасоматической зональности магнезиальных скарнов в зависимости от интенсивности процессов гранитизации (магматического замещения) доломитов, принадлежности к разным фациям глубинности и от реальных геолого-тектонических условий их становления в полном соответствии с наблюдаемыми фактами.

Несмотря на то что большая часть оловянного и все боратное оруденение отлагается на постмагматическом этапе минералообразования, не представляется возможным рассматривать магнезиальные скарны и замещающие их породы лишь в качестве рудовмещающих в том аспекте, как это понимается в отношении жильных месторождений. Становление оруденения в магнезиальных скарнах рассматривается в настоящей работе как неотъемлемая часть единого метасоматического процесса, каждая стадия развития которого генетически связана с предшествующими и последующими этапами минералообразования и происходит в конкретных и изменчивых геохимической обстановке и геолого-тектонической ситуации. При этом изменение физико-химических условий определяет и изменение минеральных форм нахождения рудных и петрогенных элементов, их перераспределение во времени и пространстве.

Отчетливо проявленное избирательное замещение рудными минералами конкретных по петрохимическому составу пород, слагающих метасоматическую зональность магнезиальных скарнов, и закономерное изменение минеральных форм нахождения бора и олова в зависимости от интенсивности и эволюционной изменчивости кислотности—щелочности процессов постмагматического преобразования каждой из замещаемых зон метасоматической колонки скарнов обусловили необходимость строгой интерпретации явления становления метасоматической зональности магнезиальных скарнов магматического этапа. В зависимости от глубинности и интенсивности магматического замещения карбонатных пород в полном соответствии с фактическим материалом в рамках теории академика Д.С. Коржинского нами различаются минимально-достаточные и оптимально-возможные условия формирования зональности и влияния на ее проявление состава активных интрузий, температуры расплава, процессов ассимиляции и других факторов. В минимально-достаточных условиях возникает примитивная метасоматическая зональность,

универсальная для всех фаций глубинности образования магнезиальных скарнов по доломитам. В оптимально-возможных условиях примитивная зональность усложняется появлением как обедненных магнием зон, так и высокомагнезиальных зон, минеральный состав которых и представительность изменяются в зависимости от глубины образования скарнов. Процесс формирования магнезиальных скарнов магматического этапа рассматривается как эволюционный, последовательно развивающийся во времени и пространстве и в количественном, и в качественном отношении; принципиальные изменения в формирование зональности и минеральный состав зон вносят и геолого-тектонические условия прохождения этого процесса.

В основу настоящей монографии положены результаты исследований автора борооловянных скарновых месторождений Забайкалья, Дальнего Востока, Средней Азии, Северо-Востока и других районов СССР, КНДР, ГДР, Румынии, Италии, Великобритании, штатов Запада и Аляски в США. Изучены многие минеральные типы боратного, борооловянного и оловянного оруденения. Особое внимание уделено выявлению особенностей изоморфного замещения в рудных и породообразующих минералах, геохимическому значению корреляции состава оловосодержащих боратов с составом других ассоциирующих минералов, установлению направленности процессов эндогенного и гипергенного изменения высокотемпературных боратов и станноборатов с применением современных методов исследования состава и структуры минералов и поведения стабильных изотопов. Интерпретация параметров условий эндогенного рудообразования проводилась по данным экспериментальных исследований автора и известных литературных данных.

Результаты проведенных исследований и данные других авторов, опубликованные в литературе, позволили выявить основные черты геохимии бора и олова на месторождениях магнезиально-скарновой формации и предложить эффективные геохимические методы прогноза, поисков и оценки новых перспективных типов боратного и борооловянного оруденения.

ПРОЦЕССЫ МАГМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД И МЕТАСОМАТИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНОВ

Метасоматические породы, возникающие при магматическом замещении (гранитизации) доломитов, объединяются в формацию магнезиальных скарнов. Характерной чертой магнезиальных скарнов является их образование в процессе химического и термического воздействия трансмагматических растворов на магнийсодержащие карбонатные породы в непосредственном контакте или в ореоле воздействия внедряющегося гранитного расплава. Следствием процесса гранитизации является постоянно проявляющаяся отчетливая метасоматическая зональность этих скарнов, формирующаяся при инфильтрационном замещении доломитов во всех фациях глубинности.

В качестве самостоятельной формации метасоматических пород магнезиальные скарны выделены академиком Д.С. Коржинским [92, 93, 96] и в настоящее время известны почти во всех регионах мира. Исследованиями А.А. Маракушева [125], Л.И. Шабынина [195, 199–201 и др.], В.А. Жарикова [71, 74 и др.], П.В. Комарова [89], В.И. Синякова [172, 173], С.М. Александрова [9, 13, 14, 16, 21 и др.], А.Е. Лисицына [109, 110], Н.Н. Перцева [156–158] и многих других геологов установлены различные проявления метасоматической зональности этих скарнов на примере советских и зарубежных месторождений и подтвержден их генезис на магматическом этапе эндогенного минералообразования в полном согласии с теорией эндогенных метасоматических процессов Д.С. Коржинского. Возникновение магнезиальных скарнов и становление их метасоматической зональности на магматическом этапе доказывается отсутствием эндоконтактовых скарнов, сингенетически развивающихся по гранитоидам, наличием в магматических породах ксенолитов скарнированных доломитов, а в скарнах экзоконтакта — инъекций гранитного расплава, широким распространением в скарнах алюминийсодержащих минералов (шпинели, фассаита), отсутствующих в качестве новообразований в скарнах постмагматического этапа, замещающих свободные от примесей доломиты, и развитием более поздних известковых скарнов с замещением магнезиальных скарнов.

Образование магнезиальных скарнов происходит в различной геологической, тектонической и литологической обстановке. Они известны как продукты магматического замещения доломитов от докембрийского до настоящего времени и являются характерными продуктами гранитизации доломитов как для фаций наибольших глубин, так и для гипабиссальных и приповерхностных фаций. Не является очень редким пространственное сопряжение магнезиальных скарнов, образованных под воздействием разновозрастных процессов магматического замещения. Такие скарны, в том числе и рудоносные, известны в Восточном Забайкалье, Прибайкалье, Казахстане, Киргизии, Карелии и других регионах. В Быстринском рудном поле Восточного Забайкалья магнезиальные скарны магматического этапа и более позднее боратное (людвигитовое) оруденение имеют место в связи с герцинскими и с киммерийскими

интрузиями. Первые получают максимальное развитие на Западном месторождении в ореоле гранитного массива, а вторые — на XI разведочном участке, где скарны и боратная минерализация локализуется в экзоконтактах киммерийских даек диоритовых порфиритов. Часть рудных тел, заместивших магнезиальные скарны на Западном месторождении, уничтожена интрузией диоритовых порфиритов [21]. Согласно данным А.Е. Лисицына [109], Р.Д. Дженчураевой [64], Р.А. Хазова [185, 186] и других исследователей [105 и др.], и в других регионах устанавливается неоднократное возобновление развития магнезиальных скарнов по доломитам под воздействием последовательных внедрений разновозрастных интрузий или раннего проявления региональной гранитизации и поздних магматических инъекций. Необходимо отметить, что различие скарнов разного возраста затруднено близким совпадением их зональности и определено возможно лишь по геологическим признакам или по принадлежности к разным фациям глубинности на основании типоморфных минеральных ассоциаций.

Опубликование монографий Л.И. Шабынина "Формация магнезиальных скарнов" [199] и "Рудные месторождения в формации магнезиальных скарнов" [200] позволяет не рассматривать в этой книге проявления метасоматической зональности, возникающие по алюмосиликатным породам в их контактах с доломитами в областях региональной гранитизации, тем более потому, что в настоящее время нет данных о наличии боратного и оловянного оруденения в таких околоскарновых породах. Не рассматривается и роль различия зернистости отдельных прослоев доломитов в процессе становления зональности магнезиальных скарнов, тем более что предшествующая метасоматическому замещению мраморизация приводит к утрате их первичной природы, а наблюдаемые ныне отличия могут быть вызваны и постскарновыми преобразованиями. В работе опущены описания сложного чередования метасоматических зон как следствия переслаивания прослоев доломитов и алюмосиликатных пород, испытывающих замещение, так и вследствие сложной геометрической формы контакта скарнируемых доломитов с интрузией, подробно обсуждаемых Л.И. Шабыниным.

Это позволяет с большей детальностью рассмотреть те факторы, которые определяют физико-химическую обстановку формирования метасоматической зональности магнезиальных скарнов, но которые не получили развития в работах других исследователей [199—202, 157, 158]. Особое внимание обращено на эволюционное изменение метасоматической зональности скарнов магматического этапа в зависимости от глубинности ее становления, интенсивности процесса гранитизации карбонатных пород, роли и продолжительности жизни дизъюнктивных тектонических нарушений пород кровли интрузий, влиянию примесей в доломитах на минеральный состав зон метасоматических колонок и другие аспекты проблемы генезиса скарнов.

Необходимость геохимического обоснования причинности и особенностей возникновения того или иного вида метасоматической зональности — задача не только научная, но и прикладная: изучение рудных месторождений магнезиально-скарновой формации, претерпевающих на протяжении всего постмагматического этапа и в экзогенных условиях наиболее сложные преобразования по сравнению с месторождениями иных формаций, убеждает в избирательной приуроченности разных минеральных типов боратного, борооловянного, шеелитового, редкометалльного, сульфидного и фторного оруденения ко вполне определенным по мине-

ральному составу зонам метасоматических колонок и типам магнезиальных скарнов и кальцифиоров. Более того, отсутствие тех или иных метасоматических зон исключает и возможность возникновения определенных постмагматических минеральных ассоциаций, в том числе и слагающих промышленно-ценные руды бора, олова и других элементов. С другой стороны, высокая магнезиальность усложненных колонок препятствует проявлению процессов кислотной стадии, имеющих много общего с процессами грейзенизации; следствием этого является отсутствие редкометального и флюоритового оруденения, но появление крупного боратного оруденения, локализованного в высокомагнезиальных скарнах.

Целенаправленное изучение магнезиальных скарнов в нашей стране, особенностей их генезиса и зональности с выявлением вариаций составов слагающих их минералов началось сравнительно недавно — в пятидесятые годы как развитие идей академика Д.С. Коржинского [93, 96] его последователями: А.А. Маракушевым, В.А. Жариковым, Л.И. Шабыниным и многими другими геологами. Это позволило создать общую концепцию формирования первичной метасоматической зональности скарнов магматического этапа, возникающей в непосредственных контактах гранитных интрузий с доломитами. Химическая неравновесность гранитного расплава и контактирующих с ним доломитов определяют замещение карбонатной породы последовательно сменяющими друг друга минеральными ассоциациями, слагающими каждую из зон метасоматической колонки. Постоянство составов минералов в пределах каждой из зон определяет инфильтрационный характер метасоматического процесса. Каждая из образующихся зон скарнов и кальцифиоров химически равновесна с предыдущей и с последующей зонами (в крайних случаях — с доломитом или с интрузивной породой соответственно) и имеет четкие контакты. Стали выявляться и различия метасоматической зональности в зависимости от глубины ее становления по характерным минеральным ассоциациям в абиссальной и гипабиссальных фациях: Д.С. Коржинским, В.А. Жариковым, Л.И. Шабыниным и другими исследователями были предложены сводные метасоматические колонки, отражавшие наиболее распространенные их типы, характеризующие магнезиальные скарны магматического этапа в непосредственных контактах с гранитоидами. Исследования В.Г. Ивановой-Панайотовой [80] в Болгарии, М.А. Богомоллова [46] в Афганистане и в Якутии, Р.Д. Джечкураевой [64] в Киргизии и других геологов дополняли сведения о разнообразии и локализации минеральных видов, слагающих скарны магматического этапа. Еще больше опубликовано данных о минеральном составе метасоматических колонок, указывающих на их различия в пределах одной и той же фации глубинности, в пределах скарновых полей и проявлений. Весьма аргументированными исследованиями в этом отношении следует признать данные А.А. Конева и В.С. Самойлова [91] по изучению контактового метаморфизма и метасоматоза в ореоле Тажеранской щелочной интрузии в Прибайкалье, Т. Ватанабе [310] — по петрологии скарнов в доломитовых контактах района Суан в Северной Корее, Г. Струве [293] — о магнезиальных скарнах в Французских Пиренеях, С.Е. Тилли [302] — о зональных контактах на о-ве Скай в Шотландии, К.В. Бэнхэма [226] — о контактовом метаморфизме магнезийсодержащих известняков месторождения Крестмор в Калифорнии. Контрастом по отношению к этим и другим исследованиям зональности скарнов магматического этапа является одно из положений в монографии Л.И. Шабынина [199, с. 11], где говорится: "Как в контактах доломитов с активными породами гранитоидной фор-

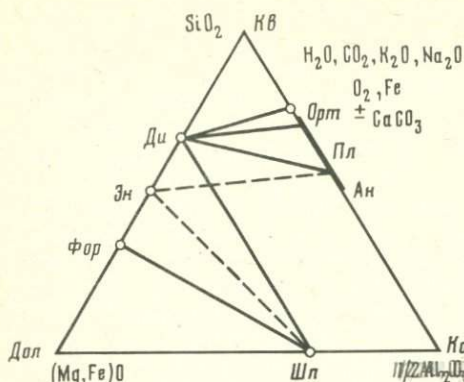


Рис. 1. Диаграмма парагенезисов магнезиальных скарнов в зависимости от соотношения глинозема, кремнезема и магнезии

Ди — диопсид, Дол — доломит, Кв — кварц, Кор — корунд, Ан — анортит, Орт — ортоклаз, Пл — плагиоклаз, Фор — форстерит, Шп — шпинель

мации, возникшими с замещением вмещающих пород в гипабиссальных условиях, так и в контактах с гнейсогранитами и мигматитами в кристаллических комплексах глубинных фаций

наблюдается однотипная инфильтрационная метасоматическая зональность". Реальные факты, их анализ и необходимость точной интерпретации в изложении Л.И. Шабынина упрощены и объединены следующей схемой метасоматической колонки:

гранитоид, в контакте с которым по доломитам развиваются зоны:

- а — плагиоклаз-фассаитовая околоскарновая порода;
- б — шпинель-фассаитовый скарн ± кальцит, магнетит;
- в — шпинель-форстеритовый скарн ± фассаит, кальцит, магнетит;
- г — шпинель-форстеритовый кальцитифир ± доломит, магнетит;
- д — доломитовый мрамор.

Приведенная схематизированная зональность магнезиальных скарнов магматического этапа формальна и, конечно, не универсальна. Даже если допустить, что ею фиксируется разнообразие минерального состава зон, ни этой схемой, ни ей подобными [81] не вскрываются причины появления или отсутствия кальцита и магнетита в зонах б-г, возникновения алюминийсодержащих и безалюминиевых клинопироксенов в колонках, причинности присутствия пироксенов в зоне форстеритового скарна и многие другие аспекты генезиса скарнов. Иными словами — обобщенные метасоматические колонки геохимически недостаточно информативны, так как при схематизации утрачивается возможность восстановления истинной природы их образования в реальных геологических условиях. Этим определяется настоятельная необходимость рассмотреть с геохимических позиций поведение петрогенных элементов, причинность наличия или отсутствия в каждой из скарновых зон и во всех метасоматической колонке в целом слагающих их минералов и систематизировать эволюционную преемственность развития минеральных форм нахождения петрогенных элементов в сложном и неодноактном процессе становления зональности магматического этапа от глубинных комплексов до приповерхностных условий [16] в соответствии с теорией Д.С. Коржинского.

Поставленная задача не может быть решена с применением диаграмм "состав—парагенезис" для магнезиальных скарнов, используемых Л.И. Шабыниным [199, 200, с. 10] для отражения общих закономерностей минерального состава продуктов гранитизации доломитов (рис. 1). Недостаточная информативность этой диаграммы проявляется в совпадении положения доломита с таковым для периклаза, отсутствием в ней монтичеллита, мервинита и других минералов, в определенных условиях возникающих в качестве типоморфных на магматическом этапе замещения

доломитов. Именно поэтому, не отрицая ценности и полезности на определенном этапе изучения скарнов качественных обобщений, следует с позиций новых и более полных фактических материалов проанализировать как примитивные, так и усложненные виды первичной метасоматической зональности скарнов. Как показало изучение магнезиально-скарновых месторождений, это позволяет с большей степенью детальности и достоверности решать практически важные вопросы о перспективности конкретных скарновых зон и полей в отношении обнаружения в них боратного, борооловянного, оловянного и иных типов оруденения [7–9, 12–16, 21], применяя геохимически обоснованные представления о становлении метасоматической зональности в реальной геологической ситуации.

Глава I

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА ФОРМИРОВАНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНОВ МАГМАТИЧЕСКОГО ЭТАПА

В основу геохимической интерпретации процессов становления метасоматической зональности положены многократно проверенные факты изменения зональности скарнов в пределах скарноворудных залежей, пространственного сопряжения разных проявлений зональности в пределах скарновых полей, развития весьма простых или очень сложных метасоматических колонок, образующихся в зависимости от интенсивности магматического замещения карбонатных пород в условиях данной фации глубинности; при этом учитывались конкретные геолого-тектонические условия формирования зональности, в значительной мере определяющие особенности взаимодействия флюидов и растворов с карбонатными породами в ореолах активных интрузий. С этой целью был проведен тщательный анализ наших фактических материалов по всем изученным регионам, месторождениям и скарновым зонам, а также опубликованных материалов коллективов ИГЕМ и ИЭМ АН СССР, МГУ, ВИМС МГ СССР и других исследователей скарноворудных месторождений.

Опубликованные данные [9, 12–16], в которых, по существу, не было критики работ Л.И. Шабынина и рассматривались генетические вопросы, находящиеся вне сферы его внимания, вызвали появление его статей [202, 203] о несостоятельности и ошибочности нашей интерпретации эволюционного развития скарнового процесса и многих других положений и выводов. Сколь аргументированы убеждения и методы доказательства Л.И. Шабынина, рассмотрено в работе [18], а отдельные неточности терминологии, допущенные в статьях, учтены в тексте монографии. Нет необходимости подчеркивать, что дискуссии являются движущей силой в достижении истины, но при этом нельзя забывать, что в науке нет монополии на одну точку зрения и плодотворной является та, что наиболее учитывает факты, а не игнорирует их.

Учитывая, что наши и Л.И. Шабынина материалы и знания о скарновых месторождениях накапливались независимо, различия в оценке фактов не только логичны, но и закономерны. Тем не менее все дискуссионные вопросы, как и весьма своеобразные представления Л.И. Шабынина о генезисе "внезональных" магнезиальных скарнов и жильных скарнов, были подвергнуты дополнительной проверке на скарноворудных месторождениях бора и олова в хр. Тас-Хаяхта и на Селенняхском краже в

Якутии, в Приморье, на Кличкинском рудном поле в Восточном Забайкалье, в Восточной Чукотке, на Тажеранском массиве в Прибайкалье, в Казахстане, Киргизии и Узбекистане, на месторождениях Аляски и Запада США и Шотландии, что в совокупности утвердило автора настоящей работы в правильности вскрытых закономерностей, позволило установить новые и в полной мере понять принципиальность различий точки зрения, излагаемой далее, и точки зрения Л.И. Шабынина по многим важным вопросам скарнообразования.

Рассмотрим основные факторы и положения, степень достоверности в знании которых и определяет объективность оценки условий формирования метасоматической зональности магнезиальных скарнов магматического этапа.

Состав карбонатных пород

Исходными карбонатными породами, магматическое замещение которых происходит с образованием магнезиальных скарнов, являются доломиты, что подчеркивается Д.С. Коржинским [93 и др.] и разделяется большинством исследователей. При этом не исключается их образование и в процессе замещения магнезитов осадочного генезиса [176, 199]. Тем не менее в настоящее время еще нет уверенности в осадочном происхождении магнезитов во внешнем обрамлении скарновых залежей Сино-Корейского щита, Кокчетавской глыбы и Юго-Западного Памира, сформировавшихся в абиссальных условиях и изученных Г. Асано [216], Л.И. Шабыниным [199], А.Е. Лисицыным [109] и И.А. Зотовым [76, 77]. Весьма возможно их эндогенное происхождение, так как устанавливается приуроченность линз и обособлений магнезита к контактовым ореолам гранитных интрузий или мигматитов при отсутствии магнезитов в стратиграфических разрезах этих регионов. Гипогенное происхождение магнезита в такой ситуации разделяется и в наших работах [16] как следствие перераспределения магния при магматическом замещении доломитов даже в гипабиссальных условиях. Это согласуется с фактами локального появления новообразований магнезита в карбонатном обрамлении магнезиальных скарнов на месторождениях Наледном (Керелькенском) и Титовском (участок Ага и др.) в хр. Тас-Хаяхта и аномально высокого содержания магнезиальных боратов в кальцифирах ряда гипабиссальных месторождений. Образование эндогенного магнезита в процессе интенсивного магматического замещения доломитов в гипабиссальных, а не только в абиссальных условиях, возможно и в контактовых ореолах основных интрузий, что подтверждается данными А.С. Варлакова [50] на примере Бакальского рудного поля на Урале. В статье Н.Н. Перцева и Л.И. Шабынина [163], посвященной скарновым, карбонатным и бруситовым ксенолитам Иоко-Довыренского габбро-перидотитового гипабиссального массива в Прибайкалье, описываются аномально-магнезиальные эндогенные брусит-периклазовые породы, состав которых в отношении магния не коррелируется с составом нормативных доломитов. С.А. Гурулевым, изучавшим этот район, отмечено отсутствие магнезитов в стратиграфическом разрезе доломитовых толщ и допускается их эндогенное происхождение. Подобное образование высокомагнезиальных карбонатных пород в экзоконтакте габбро-диоритов и последующее возникновение мономинеральных бруситов изучены О.А. Степановым [182] на месторождениях Дальнего Востока. Данные И.А. Зотова [78] о Талнахском рудном поле свидетельствуют, что мономинеральные бруситовые породы

в составе магнезиально-скарновой зональности устанавливаются в контактах трапповых интрузий, вызывающих магматическое замещение мощных пачек доломитовых мраморов.

Эти факты, со всей определенностью свидетельствующие об образовании вторичных по природе эндогенных магнезиальных карбонатов в процессе магматического замещения скарнами нормативных по составу доломитов, имеют большое научное и прикладное значение: именно процессы перераспределения магния, находящиеся в количественной зависимости от интенсивности явлений гранитизации доломитов, и определяют примитивное или усложненное высокомагнезиальными зонами строение метасоматических колонок скарнов магматического этапа [8, 16].

В большинстве случаев становление зональности скарнов магматической стадии происходит по карбонатным породам, свободным от примеси силикатного или алюмосиликатного терригенного материала. Это не означает, что гранитизации подвергаются только нормативные по составу доломиты: известно, что не являются редкими их разновидности, как более кальциевые, так и магнезиальные [63]. Не менее редко доломитовые породы содержат рассеянную или стратифицированную примесь кальцита или песчано-глинистого материала, что не может не сказаться на формировании минеральных особенностей зон скарнов. Примесь кальцита стимулирует более широкое распространение кальцифиров, в том числе и шпинель-пироксеновых, которые появляются в колонке на месте шпинель-пироксеновых скарнов. Это отчетливо наблюдается в контактовых ореолах горы Брукс на Аляске, где к ним приурочено развитие оловосодержащих магнезиально-железистых боратов: гулсита и пайгеита. Наличие терригенного материала определяет возможность образования на прогрессивном этапе метаморфизма пироксен-кальцитовых роговиков и пироксеновых скарноидов, известных на многих рудных полях скарновых месторождений. Именно в таких скарноидах, несущих признаки стратифицированного распределения силикатов или утративших их, локализуется поствагматическое норденшильдит-касситерит-пайгеитовое оруденение на горе Из на Аляске [13] и норденшильдит-касситеритовое оруденение месторождения Учкошкон в Киргизии [134], сопровождаемое боросиликатами. Наиболее распространенным ранним силикатом является диопсид. Изменение зональности скарнов магматического этапа в зависимости от замещения нормативных доломитов или пироксеновых кальцифиров в Талнахском рудном поле описано И.А. Зотовым [78]. В работах Т. Ватанабе [310], С.Е. Тилли [302], В. Троммсдорфа [303] и других зарубежных исследователей наблюдается тенденция объяснить происхождение форстерит-и шпинель-форстеритсодержащих кальцифиров с позиции метаморфического преобразования силикатсодержащих доломитов, что не всегда согласуется со стерильностью в отношении примеси кремнезема сопредельных периклазовых мраморов и доломитов внешнего обрамления скарнового ореола интрузий. В этих работах отчетливо проявлена тенденция закрепления термина "скарн" по отношению к метасоматическим силикатным породам и термина "мрамор" по отношению и к кальцифирам, и к доломитам. Не отрицая возможности метаморфогенного происхождения форстеритсодержащих мраморов, следует подчеркнуть, что в метасоматических колонках и силикатные зоны, и зоны кальцифиров составляют единую по генезису зональность, что относится и к типичным продуктам термического разложения доломитов в гипабиссальных условиях — к периклазовым мраморам: на Итеньюргинском

месторождении в Восточной Чукотке, на водоразделе рек Лост-Ривер и Минт-Ривер на Аляске, на месторождении флюоборита Хоуп в Калифорнии и других обнаруживаются их метасоматические разности [14], рассматриваемые позднее.

Как следствие возникает вопрос о предельном отклонении состава замещаемых бессиликатных доломитовых пород от нормативного. Однозначного ответа нет. Полагается, что магнезиальные скарны образуются в случае присутствия в породе равновеликих количеств доломита и кальцита, но такая оценка неопределенна во многих отношениях. Геохимический анализ показывает, что отличие состава породы от нормативного доломита может возрасти, но оставаться достаточным для образования скарнов магматического этапа, если эволюционное изменение скарновой зональности рассматривать в целом от абиссальных до приповерхностных их фаций с учетом появления их разностей с постоянно уменьшающейся ролью магния в составе минералов зон, слагающих метасоматическую колонку [16], т.е. по мере изменения состава скарнов магматического этапа от магнезиальных к известковым. Минералы последних являются высокотемпературными, и их образования в контактах с гранитами не происходит [46, 91, 156, 226, 254]. Термину "магнезиальные скарны" отвечают скарны магматического этапа, содержания магния в которых много выше или близко соответствуют таковому в нормативных доломитах. Существенно кальциевые по составу мервинитовые скарны можно называть магнезиально-известковыми, а ларнитовые скарны и, вероятно спурритовые породы — известковыми скарнами магматического этапа [46, 16].

Отсутствие экзоконтактных изменений известковых карбонатных пород с образованием скарнов магматического этапа отмечается многими исследователями. Контакты известняков, практически свободных от примеси доломита, изучались автором на Чыбыгалаахском месторождении в Селенняхском крае, на Чукотке и на Аляске. В Якутии известковый прослой в непосредственном контакте с гранитами испытал только мраморизацию с появлением редкой вкрапленности диопсида, но гранит в контакте с этим мрамором имеет оторочку из основного плагиоклаза мощностью 3—5 см, лишенную кварца и темноцветных минералов. Аналогичное явление имеет место в контактах известняков свиты Порт-Кларенс с гранитами на восточном склоне горы Кейп (мыс Принца Уэльского, п-ов Сьюард) на Аляске, в контактах известняков с сиенитами Дежневского массива и в контактах с гранитами на мысах Чини и Серый на Чукотке, что не препятствует развитию постмагматических известковых салит-гранатовых скарнов. Объяснение отсутствия скарнов магматического этапа, образованных при замещении известняков, предложено Н.Н. Перцевым [158], который полагает, что единственным минералом в этой ситуации может быть новообразованный основной плагиоклаз, но малая скорость роста этой зоны по сравнению со скоростью ее растворения магмой определяет ее почти постоянное отсутствие. На примере упомянутого контакта Чыбыгалаахской интрузии обнаруживается резкая граница известняка и плагиоклазовой оторочки, постепенно переходящей в неизменный гранит.

В контактах доломитосодержащих известняков с гранитоидами получают развитие кальцифиры с различной по интенсивности вкрапленностью и обособлениями шпинель-силикатных ассоциаций и только при интенсивном магматическом замещении карбонатных пород появляются высокомагнезиальные зоны метасоматической колонки, например моно-

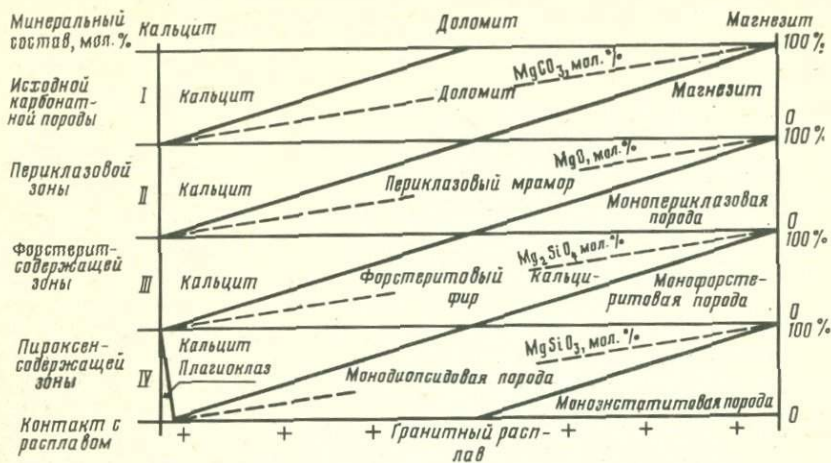


Рис. 2. Изменение количественных соотношений минералов и пород, слагающих примитивную метасоматическую зональность в контактах гранитных расплавов, в зависимости от магниальности замещаемых карбонатных пород: от собственно кальцитовых до доломитовых и магнезитовых мраморов

форстеритовые на месторождении Крестмор в Калифорнии [226]. Для этого месторождения К.В. Бэнхэм отмечает, что исходные магниальные известняки серии Блю Скай содержат около 7% окиси магния, но этого оказалось достаточно для локального развития форстеритового скарна.

Если представить гипотетический контакт гранитного расплава, имеющего недостаточную температуру для образования высококальциевых ортосиликатов, с толщей карбонатной породы, постепенно изменяющей ее состав от чистых известняков к доломитам и далее к магнезитам, то метасоматическая зональность магматического этапа под воздействием трансмагматических растворов, но без расплавления приконтактных зон будет в каждом случае различной. В чистых известняках окажется возможным появление только анортитовой зоны близ расплава (рис. 2). По мере увеличения магниальности известняков, достижения ими состава нормативного доломита и приближения к чистому магнезиту окажется возможным формирование пироксеновой зоны близ контакта, появление форстеритсодержащей зоны с переходом в периклазсодержащую на границе с исходными карбонатными породами (см. рис. 2, зоны IV—I). Количественные отношения минералов, слагающих каждую из зон, определяются магниальностью замещаемой породы. В пироксеновой зоне по доломитсодержащим известнякам вероятно образование кальцит-диопсидовых пород вплоть до монодиопсидовых по доломитам; с появлением в последних примеси магнезита становится реальным образование энстатита, постепенно вытесняющего диопсид вплоть до образования моноэнстатитового скарна: в пересчете на условный энстатит его количество возрастает от 0 до 100%. В форстеритсодержащей зоне проявлены те же тенденции: по доломитсодержащим известнякам проявлено образование мраморов с малым содержанием форстерита, количество которого соизмеримо с количеством кальцита при замещении нормативных доломитов и постоянно увеличивается с образованием монофорстеритовой породы, т.е. изменяется от 0 до 100%. В зоне термического разложе-

ния с увеличением магнезиальности замещаемых карбонатных пород возможно появление убогой вкрапленности периклаза по доломиту в новообразованном кальците; с увеличением магнезиальности породы до нормативного доломита и магнезита количество периклаза будет постепенно возрастать вплоть до 100%. Рассмотренный гипотетический вариант отражает тенденцию появления метасоматической колонки без перераспределения кальция и магния исходных и разных по магнезиальности карбонатных пород; в частности, в природе не осуществляется совмещение в одной колонке абиссального энстатита и гипабиссального периклаза, а появление их мономинеральных агрегатов в доломитовых контактах требует особых условий.

Интенсивность магматического замещения доломитов

Понимание этого явления в настоящей работе отличается от такового в монографиях Л.И. Шабынина [199, 200] и означает не степень замещения магнезиальными скарнами конкретного по размерам или мощности тела доломитовых мраморов, а интенсивность химического преобразования доломитовых пород в магнезиальные скарны и кальцифиры с возникновением метасоматических колонок различной сложности.

Рассматривая процесс магматического замещения как длительный, эволюционный, а не как одноактный, что постулируется Л.И. Шабыниным [199—203], мы выделяем две фазы, различающиеся по интенсивности преобразования доломитов, первая из которых всегда предшествует второй. В первую фазу магматического замещения имеет место становление примитивной метасоматической зональности магнезиальных скарнов по доломитам в условиях, минимально необходимых для ее образования, полным соответствием в отношении магния и кальция состава скарнов и кальцифиров замещенным доломитам. Во вторую фазу, характеризующуюся осуществлением оптимально-возможных условий магматического замещения, происходит расплавление приконтактных участков скарнов с разрастанием и усложнением метасоматической колонки за счет появления в ней зон, обедненных магнием на контакте с расплавом, и зон с высоким содержанием магния как в скарнах, так и кальцифирах [8, 16]. Различия в интенсивности процесса магматического замещения доломитов выражаются не только в формировании примитивной или усложненной метасоматической зональности скарнов магматического этапа; но и в явлениях ассимиляции вмещающих пород силикатным расплавом с образованием их основных или повышенной щелочности разностей, особенно в гипабиссальных условиях. Причинность увеличения основности приконтактных участков интрузивных тел и явления повышения щелочности расплавов с позиций Д.С. Коржинского подробно вскрываются В.А. Жариковым [71].

Физико-химическое различие условий становления примитивной метасоматической зональности и ее преобразование в усложненную метасоматическую зональность определило необходимость проведения строгой систематизации фактов о строении известных в природе или полученных экспериментально метасоматических колонок скарнов магматической стадии с выявлением крайних и промежуточных их типов с учетом петрохимического состава активных интрузий пород и геолого-тектонической обстановки формирования скарновых тел [16]. Для этого в дальнейшем используются все материалы наших исследований и литературные данные.

3753

Минимально-достаточные условия определяют становление такой метасоматической зональности, в которой каждая из зон, независимо от ее минерального состава, сохраняет те отношения магния и кальция в продуктах магматического замещения, которые присущи составу исходной карбонатной породы; для нормативных по составу доломитов мольное отношение $MgO:CaO = 1:1$. Возникающая при этих условиях простейшая метасоматическая зональность, названная примитивной, обнаруживается в скарнах всех регионов и всех фациях глубинности. Ее образование — результат реакции трансмагматических флюидов с доломитом или другой магнийсодержащей породой, характеризующий начальный этап магматического замещения и предшествующий плавлению приконтактовых участков метасоматитов.

Изменение карбонатной породы происходит с возникновением на контакте с расплавом или вдоль флюидподводящих трещин одновременно образующихся шпинель-кальцит-диопсидовых скарнов, по четкому контакту сменяющихся шпинель-форстеритовым кальцифиром, постепено или через периклазовые мраморы переходящим в мраморизованные доломиты. Примеры такой зональности для абиссального месторождения Таежное в Якутии отмечены А.А. Маракушевым [125, с. 63] и, по данным Л.И. Шабунина, приведены В.А. Жариковым [71]. В гипабиссальных беспериклазовых месторождениях Восточного Забайкалья скарны с примитивной зональностью локально развиты на Северном участке Кличкинского рудного поля, в пади Дегтярка на Железном Кряже и более широко на Западном месторождении и XI разведочном участке Быстринского рудного поля. В условиях периклазовой фации примитивная зональность характерна для скарновых тел многих месторождений и рудных полей. В непосредственных контактах с инъекциями гранодиоритов они распространены на месторождении Халим в хр. Тас-Хаяхта, а в виде жил и штокверков обычны на месторождении Идеал в Селенняхском кряже в Якутии, Яхтон и других шеелитовых месторождениях в Узбекистане, в ореолах штоков гранодиоритов бассейна р. Чегитунь и в береговых обрывах залива Лаврентия на Чукотке, в контактовых ореолах г. Брукс на Аляске. Примитивной метасоматической зональностью характеризуются удаленные от непосредственного контакта с гранитоидами части столбообразных скарновых тел месторождений Бейца-Бихор в Румынии [21, 191], Холь-Тон в КНДР [310] и многие другие. Для этих месторождений характерно появление периклазовых, в разной мере бруситизированных мраморов, располагающихся между шпинель-форстеритовыми кальцифирами и доломитами и являющихся продуктом термического разложения последних. Количества периклаза определяются составом доломитовых мраморов. Примитивная зональность магнезиальных скарнов монтичеллитовой фации глубинности сохраняет принцип полной преемственности магния и кальция замещаемых доломитов, но в метасоматической колонке между зоной шпинель-кальцит-диопсидового скарна и шпинель-форстеритового кальцифира появляется зона шпинель-кальцит-монтичеллитового скарна. Зональность скарнов этой фации изучена В.И. Синяковым [172, 173] на Леспромхозном месторождении магнетита в Горной Шории и автором на проявлении сахаита и харкерита в верховьях руч. Докучан в хр. Тас-Хаяхта в Якутии; в контактах Тажеранской интрузии в Прибайкалье она установлена А.А. Коневым и В.С. Самойловым [91]. В приповерхностных условиях, как это проявлено в изменении доломитовых обломков в лавах Везувия и в туфах Колли Альбани в Италии, примитивная зональность подобна ранее

рассмотренным: флогопитизированный шпинель-диопсидовый скарн контактирует с форстерит-периклазовым кальцифиром, переходящим в доломит [10].

Приведенные данные и данные многих других работ позволяют сделать вывод, что в минимально-достаточных условиях формирования магнезиальных скарнов магматического этапа замещение доломитов происходит с образованием примитивной метасоматической колонки, слагаемой скарнами, кальцифирами и мраморами, минеральный состав которых характеризуется полной преемственностью магния и кальция исходных для замещения карбонатных пород. Примитивная метасоматическая зональность является универсальной во всех фациях глубинности от абиссальной до гипабиссальных и приповерхностных. Исключением являются *необязательная* даже в гипабиссальных контактах зона периклазовых мраморов, отсутствующая при недостаточном для разложения доломита прогреве пород кровли интрузивов, и зона монтичеллитовых скарнов, характерная для высокотемпературных условий [91].

Экспериментальное воспроизведение примитивной зональности при изучении модели расплав гранита — доломит при наличии тока воды осуществлено Ф.А. Летниковым и его коллегами [107, с. 51—52]. При температуре 900°C по доломиту последовательно образуются фассаитовая зона на контакте с расплавом, агрегат монтичеллита, переходящий в мрамор с форстеритом, и затем следует незамещенный доломит. Указывается, что плавление гранита происходит при 750°C , а появление монтичеллита фиксируется при достижении 900°C .

Не менее отчетливой и полной преемственностью в отношении магния и кальция замещаемых доломитов характеризуются специфические скарны магматического этапа — ритмично-полосчатые магнезиальные скарны, повсеместно генетически связанные с особенностями формирования метасоматитов в долгоживущих зонах трещиноватости, дробления и брекчирования карбонатных пород в гипабиссальных условиях [9, 13, 14, 18]. В отличие от ранее рассмотренных магнезиальных скарнов, где минералы, слагающие каждую из метасоматических зон располагаются в них статистически без какой либо упорядоченности, в ритмично-полосчатых скарнах наблюдается отчетливая упорядоченность, что видно из сопоставления фотографий в Табл. I и II—V (Табл. I—XXIV см. в конце книги), и отраженная в их текстурах. Установление магнезиально-скарновой природы ритмично-полосчатых скарнов на основании присутствия реликтов типоморфных минералов в грейзенизированных их разностях проведено Л.И. Шабыниным [198], он же указывает на возникновение полосчатости на магматическом этапе становления этих инфильтрационных скарнов [198]. Наши независимо проведенные исследования подтверждают эти положения Л.И. Шабынина, но в значительной мере расходятся в отношении оценки роли тектоники в формировании ритмично-полосчатых текстур [18], что рассматривается далее.

Зональность ритмично-полосчатых магнезиальных скарнов изучалась автором на месторождениях Питкярантского рудного поля в Карелии, Узун-Ташты в Киргизии, Озерное и Идеал в Селенняхском краже и Титовском и других месторождениях в хр. Тас-Хаяхта в Якутии, в Ханкайском районе Дальнего Востока, на месторождениях Западное, Железный Краж и на Северном участке Кличкинского рудного поля в Восточном Забайкалье, в контактовых ореолах Тажеранской интрузии в Прибайкалье, на Итеньюргинском проявлении в Восточной Чукотке, на о. Скай в Шотландии и месторождениях Лост-Ривер, Тин-Крик, Касситерит-Крик

и в контактовых ореолах гранитов горы Брукс на Аляске, на месторождениях Запада США в штатах Монтана, Юта, Калифорния, Невада и Нью-Мексико, а также по образцам из коллекций М.П. Материкова по месторождению Сяньхуалин в КНР, А.А. Конева из Тажерана, Б.Ф. Зленко из Узун-Ташты, Г.Н. Степанова из месторождения Кабарга в Приморье [180, 181], Ч. Честермана из месторождения Хоуп в Калифорнии, Р. Дженса из Нью-Мексико, США [253] и Л.Д. Мейнерта из шт. Сонора в Мексике. Во всех случаях устанавливается образование ритмично-полосчатых скарнов с четкой метасоматической зональностью, состоящей из пироксеносодержащей зоны, зоны форстеритовых кальцифиров и исходных доломитовых мраморов. Ритмично-полосчатые скарны развиваются по сложной системе единичных трещин и флюидподводящих каналов на магматическом этапе замещения доломитов; детали строения и закономерности изменения строения и закономерности изменения составов скарнов рассматриваются позднее.

Характерной особенностью карбонатного обрамления скарнов с ритмично-полосчатыми текстурами является отсутствие периклазовых мраморов между зонами форстеритового кальцифира и доломитового мрамора, что обусловлено недостаточностью прогресса зон дробления карбонатных пород в ореолах метасоматического воздействия интрузий [3, 13, 14, 18]. Периклаз в качестве минерала "полосчатых пород" отсутствует в перечне таковых, приведенном Л.И. Шабыниным [199, с. 156–157]. Целенаправленные исследования позволили установить присутствие периклазовых мраморов в карбонатном обрамлении ритмично-полосчатых скарнов, локализованных в непосредственном контакте с аляскитами или сиенитами на Итеньюргинском проявлении в Восточной Чукотке, в контактовых ореолах горы Брукс на Аляске и Тажеранской интрузии в Прибайкалье, на месторождении Хоуп в Калифорнии, в скарновых контактах Поттер-Лейк, округ Фресно в Калифорнии и в контактовых ореолах монзонитов в каньонах Литтл- и Биг-Коттонвуд в шт. Юта (Табл. V). При этом установлено два типа проявления периклаза, различного по текстуре и генезису: метаморфогенный со статистическим распределением периклаза в матрице кальцита и наследованием стратификационной полосчатости разномагнезиальных доломитовых мраморов, подвергшихся термическому разложению, и инфильтрационный с ритмично-полосчатым расположением периклаза и кальцита, секущим первично-осадочную слоистость исходных доломитовых мраморов. Изучение стабильных изотопов кислорода и углерода кальцитовой составляющей обоих типов периклазовых мраморов на Итеньюргинском проявлении устанавливает различия в поведении изотопов: $\delta^{18}\text{O}$ в первых + 7,6‰, во вторых + 9,6‰, а $\delta^{13}\text{C}$ в метаморфогенных агрегатах – 5,9‰, но – 4,3‰ в инфильтрационных; при этом железистость периклаза из ритмично-полосчатых образований достигает 15%, тогда как метаморфогенный отвечает нормативному составу MgO. Различия в железистости периклазов отчетливо проявляются по цвету их бруситизированных разностей (Табл. V, 3, 4). Повышенная железистость инфильтрационного периклаза отмечена только на Чукотке; железистость периклазов в аналогичных по генезису образованиях в контактовом ореоле горы Брукс на Аляске и месторождении Хоуп в Калифорнии незначительна.

Увеличение интенсивности магматического замещения доломитов, выраженное в расплавлении приконтактных участков скарнов, частично сохраняющихся в виде ксенолитов в интрузивной породе и позволяющих реставрироваться первоначальное положение контактов расплава и доломи-

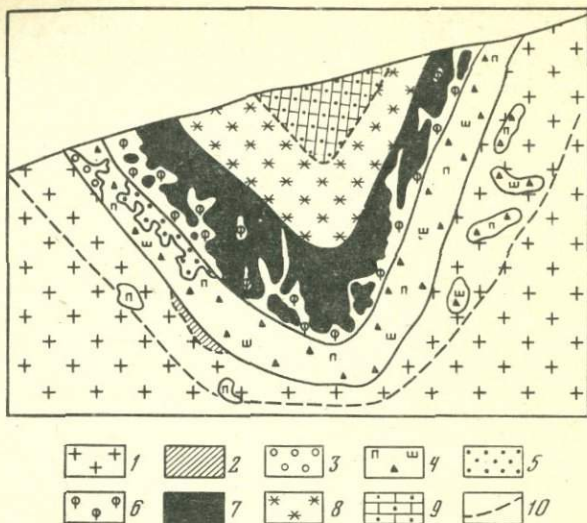


Рис. 3. Метасоматическая зональность скарновородной залежи. Уч. Висячий, Титовское месторождение, хр. Тас-Хаяхта

1 — биотит-роговообманковый гранит, 2 — аксинитовая минерализация, 3 — гранат-салитовый скарн, 4 — шпинель-фассаитовый скарн, 5 — оливиновый постмагматический скарн, 6 — шпинель-форстеритовый скарн, 7 — то же, интенсивно замещенный людвицитом, 8 — форстеритовый кальцифир с магнезиолюдвицитом, 9 — периклазовый мрамор, 10 — первоначальное положение контакта скарнов с расплавом

тов (рис. 3), характеризует переход во времени и в пространстве от минимально-достаточных к оптимально-возможным условиям формирования зональности магнезиальных скарнов магматического этапа [16, 18]. Как следствие при этом происходит изменение метасоматических колоннок магнезиальных скарнов с появлением на контакте с расплавом зоны обедненной магнезией, а между шпинель-клинопироксеновой зоной и доломитом — зон с высоким содержанием магнезии, подробно рассматриваемых позднее. В целом интенсивность магматического замещения доломитов, выраженная в сложности строения и минеральном составе метасоматической колонки, увеличивается с глубиной формирования скарнов.

В фази наибольших глубин примитивная метасоматическая зональность при осуществлении оптимально-возможных условий магматического замещения доломитов претерпевает наибольшее изменение. Часть шпинель-кальцит-пироксеновой зоны преобразуется в плагиоклаз-пироксеновую, располагающуюся на контакте с расплавом, максимально приближенную к нему по петрохимическому составу и обедненную магнезией. В сторону экзоконтакта следует зона шпинель-пироксенового состава, в удаленной части которой локализуется шпинель-энстатитовая зона, сменяющаяся зоной шпинель-форстеритового состава; обе последние зоны не наблюдаются в примитивной зональности и являются высокомагнезиальными по сравнению с исходными доломитами. В шпинель-форстеритовые скарны преобразуются частично и шпинель-форстеритовые кальцифиры, также испытывающие преобразования их минерального состава. Это выражается в появлении шпинель-форстерит-магнезитовых, шпинель-форстерит-доломитовых и шпинель-форстерит-кальцитовых пород, через

последовательность которых следует контакт с исходными для замещения доломитами. С уменьшением глубинности в приведенной усложненной зональности происходит закономерное исчезновение еще в абиссальных условиях зоны энстатитового скарна, а затем и магнезита. В гипабиссальных условиях постепенно уменьшается роль зоны форстеритовых скарнов и количество новообразованных магнезита и доломита в кальцифирах, а по достижении монтичеллитовой фации глубинности прекращается существование форстеритовых скарнов и новообразований магнезиальных карбонатов. В реально наблюдаемых скарновых зонах они лишь локально образуют отдельные обособления, как это имеет место на месторождении Крестмор в Калифорнии [226], на о-ве Скай в Шотландии [302] и ореолах Тажеранской интрузии в Прибайкалье [91]. В последних близкие к мономинеральным прожилки форстерита иногда занимают секущее положение в ритмично-полосчатых шпинель-форстеритовых кальцифирах (обр. Т-08 и Т-024 из коллекции автора). Незначительное по масштабу появление плагиоклаза в шпинель-пироксеновой зоне скарнов не вызывает образования форстеритовой зоны, а метасоматическая колонка сохраняет принадлежность к примитивной [303].

Усложнение зональности ритмично-полосчатых метасоматитов магматической стадии в долгоживущих зонах дробления проявлено только на контактах с интрузивными телами и близ флюидподводящих трещин. Появление плагиоклаз-пироксеновых минеральных ассоциаций известно во внутренних частях ветвистых скарноворудных тел только на месторождении Тин-Крик на Аляске, тогда как новообразования форстерита с замещением пироксена в магнетит-пироксеновых ритмах близ форстеритовых кальцифиров и в самых кальцифирах на границе со скарнами изучены нами на месторождениях штатов Юта и Калифорния в США. Если исключить малые масштабы этих преобразований, они ничем не отличаются от процесса усложнения зональности в скарнах непосредственных контактов доломитов с гранитоидами, но происходят в иной геолого-тектонической ситуации.

Геолого-тектоническая обстановка формирования скарнов

В настоящей работе геолого-тектоническая обстановка, в которой происходят процессы скарно- и рудообразования на всех этапах формирования месторождений, рассматривается не как пассивное констатирование наличия или отсутствия тектонических нарушений, предшествующих или сопутствующих минералообразованию, а с позиций активной, определяющей роли тектоники, проявление которой регулирует режим поступления скарно- и рудообразующих флюидов и растворов, влияет на характер тепло- и массопереноса и обуславливает особенности строения и минеральный состав метасоматитов. Проведенные исследования [9-16, 18] и новые данные анализа тектонической обстановки формирования скарнов определили различия в проявлении метасоматической зональности пространственно сближенных или сопряженных скарновых зон, замещивших монолитные доломиты в непосредственных контактах с гранитоидами, и их разностей, представленных столбообразными и жильными телами, образованными на удалении от интрузии по доскарновым отдельным трещинам или их системам, и их разностям с отчетливо проявленной ритмичностью в тех или иных зонах метасоматической колонки, образованных в долгоживущих участках дробления доломитов как в непосредственной близости к интрузивному телу, так и в штокверковых зонах

на удалении от контактов последнего. Частичное совпадение объектов наших исследований с таковыми, изученными А.А. Коневым и В.С. Самойловым [91], Н.Н. Перцевым [156, 158], Г.А. Соколовым и П.В. Комаровым [177, 178], Л.И. Шабыниным [199, 200] и другими геологами, позволяет использовать весь фактический материал для рассмотрения природы и эволюции метасоматической зональности магматического замещения карбонатных пород во всех фациях глубинности с единой геохимической позиции и с учетом реальной геолого-тектонической ситуации скарнообразования.

Скарны непосредственных контактов интрузий и карбонатных пород

В непосредственных контактах тектонически не нарушенных, моноклиновых доломитов с магматическим расплавом процессы их магматического замещения осуществляется при инфильтрационном проникновении скарнирующих растворов (флюидов) по границам зерен минералов, слагающих карбонатную породу. В возникающей метасоматической колонке наблюдается близкое по форме повторение каждой зоной конфигурации контакта с расплавом. В интрузивной породе нередко обнаруживаются ксенолиты магнезиальных скарнов или их "тени", если магматическое преобразование ксенолитов прошло с полным замещением их гранитным материалом; только обогащение этих участков темноцветными минералами (биотитом и пироксеном), сохранившими форму ксенолитов, свидетельствует об ином положении контакта расплава и скарнируемых доломитов на раннем этапе гранитизации (см. рис. 3). Эти факты отмечались Т. Ватанабе [310] и подробно рассмотрены В.А. Жариковым [71] для процесса магматического замещения карбонатных пород в целом. При этом особое внимание уделено процессам взаимодействия расплава с вмещающими породами в связи с двойственностью этого явления, результатом которого может быть или увеличение щелочности расплава в приконтактной зоне, или увеличение основности исходно гранитного расплава, достигающего у контакта состава габбро-диоритов. Следует отметить, что увеличение основности гранитных расплавов наиболее характерно для их гипабиссальных интрузий, имеющих температуру внедряющихся в доломиты расплавов много выше их солидуса, т.е. "перегретых" интрузий. Постоянно пополняющиеся сведения о температурном режиме кристаллизации интрузий на основании изучения расплавных включений [115] однозначно свидетельствуют о высоких температурах солидуса основных пород по сравнению с лейкократовыми гранитоидами. В отношении конкретных регионов распространения магнезиальных скарнов явления увеличения щелочности приконтактных расплавов рассматривались С.Е. Тилли [302], Г. Струве [293], П.В. Комаровым [89] и другими исследователями, а явления ассимиляции с появлением пород высокой основности — К.В. Бернхэмом [226], Л.И. Шабыниным [195 и др.], О.А. Степановым [182], М.А. Богомоловым [46] и другими авторами. Магнезиальные скарны Крестмора в Калифорнии [226], Самарской группы на Дальнем Востоке [182], контактовых ореолов проявления Халим в хр. Тас-Хаяхта и диоритовых штоков в бассейне р. Чегитунь на Чукотке характеризуются проявлением примитивной зональности как следствия весьма ограниченного перераспределения магния, который усваивается расплавом. Высокие температуры основных расплавов в условиях малых глубин стимулируют появление абиссофоб-

ных монтичеллитовых, мервинитовых и спурритовых пород при замещении доломитов и их известковистых разностей [226, 46, 64, 80 и др.].

Данные об изменениях доломитов в контактах высоко- и ультраосновных интрузий немногочисленны и приведены в работах А.И. Зотова [78], Н.Н. Перцева и Л.И. Шабынина [163] и В.В. Ревердатто [168]. В первых из них отмечается отсутствие плагиоклаз-клинопироксеновой зоны в метасоматической колонке в связи с безоливиновыми долеритами Талнаха [78] и троктолитами Иоко-Довыренского массива [163] и даже шпинель-пироксеновой зоны в связи с оливинсодержащими габбро-долеритами Талнаха [78, с. 57], а единственной зоной метасоматического изменения доломитов в контактах с дунитами массива Бор-Урях [168] являются небольшие по мощности форстеритовые кальцифиры в ореоле периклазовых мраморов по доломитам. Рассматриваемые магнезиальные скарны формируются в гипабиссальных условиях. Кроме фактов упрощения метасоматической зональности (за счет уменьшения мощностей или отсутствия собственно-силикатных шпинельсодержащих скарнов) на Талнахе и в ксенолитах Иоко-Довыренского массива отмечается появление бруситизированных, ранее почти мономинеральных периклазовых пород. Их образование генетически связано с перераспределением магния, неусваиваемого расплавом в процессе переработки значительных масс доломитов [16, 18, 78]; возникновение монопериклазовых пород невозможно без промежуточного образования метасоматического магнезита. Упрощение метасоматической зональности обусловлено близким соотношением петрохимического состава ультраосновных пород составу тыловых зон магнезиальных скарнов магматического этапа. Боратное и оловянное оруденение в контактовых ореолах ультраосновных интрузий отсутствует, но развивается медно-никелевое и вкрапленное магнетитовое или хромитовое (хромшпинелиды).

Особенности формирования метасоматической зональности по доломитам в контактах высокощелочных расплавов рассмотрены А.А. Коневым и В.С. Самойловым [91]. Ими выделены разности щелочных скарнов, генетически связанных с контактами нефелиновых и нефелинсодержащих сиенитов, но отсутствующих в контактах щелочных сиенитов Тажеранской гипабиссальной интрузии. Установлено, что в нефелиновых сиенитах на границе со скарнами возникает кайма уртит-ийолитового состава, которая контактирует или с зоной нефелин-пироксенового состава экзоконтакта, образованной при частичном или полном замещении шпинель-фассаитового скарна, или даже с зоной шпинель-форстеритового кальцифира, содержащей до 60% кальцита и частично преобразованной в бескальцитовую нефелин-оливиновую породу. Отмечено уменьшение глиноземистости пироксена в ассоциации с нефелином, но увеличение его железистости как следствие игринизации фассаита; форстерит в присутствии нефелина преобразуется в хризолит с железистостью до 30%. Сопоставление данных о минеральном и химическом составех замещаемых и образующихся пород указывает на увеличение содержания магния в оливин-нефелиновых породах, но на его уменьшение в пироксен-нефелиновых по сравнению с исходными минеральными ассоциациями, т.е. имеет место частичное перераспределение магния при эволюционном развитии зональности.

В непосредственных контактах доломитов с сиенитами Тажеранской интрузии выделены три разновидности гумит-клиногумитовых кальцифиров [91], две из которых относятся авторами к магматическому этапу формирования метасоматической колонки. Особенностью первой из них яв-

ляется расположение ее между форстеритовыми кальцифирами и периклазовыми мраморами; несмотря на макроскопическую идентичность зон форстеритовых и гумит-клиногумитовых кальцифиров, между ними под микроскопом устанавливается резкая граница. Отличительная черта второй разновидности гумит-клиногумитовых кальцифиров, содержащих 48 объемн.% кальцита — их приуроченность к контактам щелочных сиенитов, в которых эти кальцифиры являются единственной силикатсодержащей метасоматической зоной, отороченной узкой полосой кальцита, после чего следует периклазовые, в разной мере бруситизированные мраморы. Для этих разностей кальцифиров характерны обрастания форстерита гумитами, а не замещение его, что проявлено в гумит-клиногумитовых кальцифирах постмагматического происхождения. Отмеченная авторами последовательность образования минералов в кальцифирах: шпинель → форстерит → гумит → клиногумит → карбонаты, возможно, предполагает возникновение более магнезиальных гумитов как следствие частичного перераспределения магния на магматическом этапе развития зональности магматического этапа. В контактах щелочных сиенитов Тажеранской интрузии ограничено проявлена зона магнетит-шпинель-форстеритовых кальцифиров с содержанием кальцита 36—52 объемн.%, отделенная от сиенитов очень тонкой зоной флогопитизированного пироксена и переходящая в периклазовый мрамор через прерывистую полосу кальцита мощностью около 1 см.

Дополнительное изучение зональности в контактах Тажеранской интрузии, проведенное нами, подтвердило повсеместное распространение метасоматических изменений доломитов с образованием примитивной зональности и выявило постоянное проявление ритмично-полосчатых текстур шпинель-форстеритовых и магнетит-шпинель-форстеритовых кальцифиров при отсутствии таких текстур в шпинель-фассаитовых скарнах и в периклазовых мраморах, как это было отмечено А.А. Коневым и В.С. Самойловым [91, с. 54].

Зональность непосредственных контактов субщелочных бескварцевых сиенитов с доломитами изучена В.И. Синяковым [172, 173] на гипабиссальном месторождении Леспромхозное в Горной Шории. Им различаются два типа метасоматической зональности монтичеллитовой фации глубинности: с отчетливо выраженной шпинелевой зоной и с отсутствием таковой; подчеркивается неизменность состава интрузивных пород, сингенетичных образованию магнезиальных скарнов магматического этапа. Во втором типе зональности в контакте с сиенитами развиваются кальцитсодержащие монтичеллитовые скарны, за которыми следуют бруситизированные периклазовые мраморы с единичной вкрапленностью форстерита, переходящие в доломиты. Такая колонка характеризуется полной преемственностью в каждой из зон соотношения магния и кальция замещаемых доломитов, отвечая примитивному типу зональности. Первый тип колонок отличается появлением в контакте с сиенитами кальцит-шпинелевых скарнов с редкими скоплениями зерен пироксена; содержание шпинели в породе достигает 75—85%. Отмечено развитие шпинелевых скарнов с четким фронтом замещения следующей от контакта зоны кальцит-монтичеллитовых скарнов, несущих редкую вкрапленность шпинели и содержащую кальцит в количестве от 10 до 20—40%. Монтичеллитовые скарны по резкой границе сменяются бруситизированными периклазовыми мраморами с редкой вкрапленностью форстерита, переходящими в доломиты. Образование шпинелевой зоны возможно как следствие перераспределения магния на фронте магматического замещения и не усваивае-

мого составом расплава, т.е. в условиях, приближающихся к оптимально-возможным и определяющих усложнение зональности с появлением высокомагнезиальных метасоматических зон.

В.И. Сняковым в Западном рудном теле Центральных штоков в Горной Шории [173, с. 49] установлено развитие по доломитам в контакте с сиенито-диоритами фассаитовых скарнов с редкой вкрапленностью шпинели, за которыми следует зона монтичеллитовых скарнов, по четкой границе сменяющейся бруситизированными периклазовыми мраморами. Эта зональность в полной мере может быть отнесена к примитивной по преемственности магнезия и кальция замещаемых доломитов.

Усложненная зональность с наличием в колонке шпинель-монтичеллитовых скарнов рассматривается по материалам М.А. Богомолова [46] о метасоматических породах долины р. Кондер в Якутии, развитых в контактах диоритов и габбро-диоритов. Последние через узкую зону пироксен-плаггиоклазовой породы и полосу постмагматических диффузионных везувиан-гранатовых скарнов с реликтами флогопита и пироксена сменяются шпинель-монтичеллитовыми скарнами, затем следует зона форстеритового скарна, зона форстеритового кальцифира и бруситового мрамора. Отмечена полосчатая текстура шпинель-монтичеллитовых скарнов на другом естественном выходе этих пород, "унаследованная от замещаемых ими кальцифиров" [46]; не исключено, что в этом случае зона форстеритовых скарнов отсутствует. Таким образом, можно полагать, что в рассматриваемых контактах проявлены метасоматические процессы различных интенсивностей; в минимально-достаточных условиях осуществляется полная преемственность соотношений магнезия и кальция карбонатных пород, а в максимально-возможных возникают зоны как обедненные магнезией (пироксен-плаггиоклазовая), так и высокомагнезиальные (монофорстеритовая). Неустановленная шпинель-пироксеновая зона, вероятно, замещена постмагматическими скарнами.

В контактах пород повышенной основности и щелочности в условиях малых и наименьших глубин и магнезийсодержащих известняков, а не доломитов, развиваются магнезиально-известковые и известковые скарны магматического этапа. Сведения о них немногочисленны и отражены в исследованиях С.Е. Тилли и Г.Ф. Харвуда, С.Е. Клабо [231], К.В. Бернхэма [226], М.А. Богомолова [46], Р. Джостена [254], Р.Д. Джанчураевой [64] и В.Г. Ивановой-Панайотовой [80]; подобные по минеральным ассоциациям продукты метаморфизма в контактах траппов Сибири изучены В.В. Ревердатто [167] и Н.Н. Перцевым [158].

Наиболее подобными рассмотренным ранее метасоматическим колонкам с развитием шпинель-кальцит-монтичеллитовых скарнов являются колонки с присутствием шпинель-мервинитовых скарнов, известных в Гавасайском рудном поле в Киргизии [64] и на месторождении Иглика в Болгарии [80], положение которых в контактах интрузий высокой основности изучено мало. Отсутствие зоны мономинеральных форстеритовых скарнов в этом виде колонок позволяет полагать их примитивными, т.е. образованными без перераспределения магнезия и кальция в процессе гранитизации известковистых доломитов.

Увеличение роли кальция в становлении минеральных ассоциаций, слагающих метасоматическую зональность, иллюстрирует известное месторождение Крестмор в Калифорнии [226]. Данные К.В. Бернхэма свидетельствуют об изменении состава активной интрузии от кварц-монцитовых порфириров до габбро или пироксенсодержащих сиенитов близ контакта со скарнами. Последние по мере удаления от контакта пред-

ставлены зоной гроссулярового граната с ограниченным развитием волластонита и диопсида, зоной везувианового состава, зоной монтичеллитовых кальцифиров и зоной голубого кальцита с вкрапленностью шпинели и бруситизированного периклаза. Две первых зоны являются постагматическими и, вероятно, замещают фассайтовые скарны. На разных участках месторождения локально проявлены почти мономинеральные мервинитовые скарны с ограниченной вкрапленностью мелилита. Они обнаруживаются и в ассоциации с везувианом, и в ближайшей к интрузии части монтичеллитовых кальцифиров; в последних обнаруживаются и монтичеллит-спурритовые прорастания. В монтичеллитовых кальцифирах около периклазовых мраморов отмечена различная по интенсивности вкрапленность форстерита и клиногумита, вплоть до образования почти мономинеральных скоплений высокомагниевого силиката, с редкой вкрапленностью кальцита. К.В. Бернхэмом отмечено не только последовательное образование монтичеллита, спуррита и мервинита, но и объяснено ограниченное распространение форстеритовых кальцифиров как следствие их замещения монтичеллитом; кроме того, подчеркнута развитие мелилита в замещенной мервинитом части монтичеллитовых кальцифиров, но присутствие шпинели в форстеритсодержащих разностях этих кальцифиров.

Почти безмагниевого разности известковых скарнов магматического этапа установлены М.А. Богомолковым в Афганистане [46] в непосредственных контактах доломитсодержащих известняков с диоритами и монцонитами, преобразованными близ скарнов в авгитовые сиениты. Инфильтрационная метасоматическая колонка фации наименьших глубин состоит из зоны гранатового скарна с реликтами пироксена и плагиоклаза, зоны геленит-спурритового состава с ритмично-полосчатой метасоматической текстурой повторения полос слагающих породу минералов и зоны, содержащей кальцит (до 83%), бруситизированный периклаз (до 15%) и форстерит (2%), за которой следуют карбонатные породы с равным соотношением кальцита и доломита. Подобные метасоматические породы известны и в Техасе, США [231], где в контактах габбро, преобразованных близ скарнов в пироксеновые или нефелиновые сиениты, отмечены спурритовые и геленитовые породы, замещающие магнийсодержащие известняки. Р. Джостен [254], изучавший этот же регион, установил развитие в контактах габбро кальцит-мелилит-мервинитовых и ранкеит-спурритовых скарнов, замещаемых на постагматическом этапе везувианом, гроссуляром, андрадитом, волластонитом.

В контактах долеритов с мелом в Северной Ирландии С.Е. Тилли и Г.Ф. Харвудом обнаружены метасоматические спуррит-ларнитовые и спуррит-кальцитовые породы, содержащие вкрапленность перовскита, геленита, мервинита, магнетита и шпинели. Наличие магния в некоторых из этих минералов свидетельствует либо о его присутствии в замещаемых известковых породах, либо об ограниченной миграции магния из расплава оливиновых долеритов, результатом чего явилось появление типоморфных минералов магнезиальных скарнов. Проведенное нами изучение образцов коллекции С.Е. Тилли, хранящихся в музее Кембриджского университета, позволило установить почти постоянное проявление ритмичности в распределении шпинели и высококальциевых силикатов в скарнах Северной Ирландии.

*Магнезиальные скарны,
образованные по тектоническим разломам,
единичным трещинам
и короткоживущим зонам дробления доломитов*

Скарновые тела, формирующиеся в такой ситуации, имеют столбообразную, жильную и сетчатую (штокверковую) форму. Их образование приводит к консолидации зон дробления и брекчий в процессе становления зональности. Во многих месторождениях и рудных полях отчетливо проявлено их пространственное сопряжение со скарнами непосредственных контактов доломитов с интрузиями в прикорневых частях скарноворудных столбов, жил и штокверков. Этот и другие признаки однозначно указывают на образование метасоматической зональности на магматическом этапе ее становления. При этом есть и отличительные особенности в механизме образования и минеральном составе.

Одним из главных обстоятельств является иной тип поступления скарнирующих растворов: не от всей поверхности активного интрузива, а от ее части, ближайшей к тектонически ослабленной зоне, обычно от апикальной части интрузии. Флюид- или растворподводящие трещины являются геометрическим началом, во все стороны от которых развивается скарновая зональность. Практика исследований скарновых месторождений убеждает в отсутствии различий горизонтальной (поперечной) и вертикальной (продольной) метасоматической зональности скарновых столбов, отдельных жил и их штокверков в целом [16, 18]. Именно поэтому в настоящей монографии не разделяется утверждение Л.И. Шабынина о принципиальных различиях вертикальной и латеральной зональности рассматриваемых проявлений скарнов магматического этапа, равно как и отнесение их к "внезональным" трещинным скарнам, ибо внезональных скарнов магматического этапа нет, а способ их образования, предложенный Л.И. Шабыниным [199, с. 28—34 и 153—155; 200, с. 11—13, 202] не подтверждается фактами. Исследования А.А. Конева и В.С. Самойлова [91] в контактовых ореолах Тажеранского массива свидетельствуют, что "жильные и трубообразные скарны отличаются от контактовых скарнов прежде всего тем, что их метасоматическая (вертикальная) колонка сильно растянута по вертикали и ее нельзя проследить в одном обнажении; правда, почти всегда наблюдается "поперечная" зональность, которая в отношении последовательности зон, бесспорно, аналогична вертикальной". С этим нельзя не согласиться.

Все известные магнезиальные скарны тектонически ослабленных зон, независимо от региональной приуроченности к докембрийскому тектономагматическому циклу или к альпийскому, обнаруживают черты, свойственные гипабиссальным образованиям. Другой немаловажной особенностью является принадлежность возникающих метасоматических колонок скарнов магматического этапа к примитивным их разностям, полностью преемлющих состав замещаемых доломитовых пород в отношении содержания в метасоматитах магния и кальция.

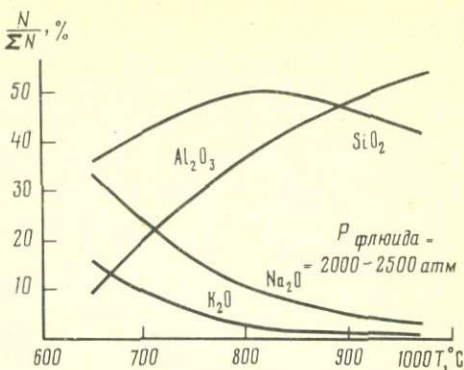
Сравнение минерального состава метасоматических зон непосредственного контакта, рассмотренных ранее, и аналогичных зон столбообразных и жильных скарновых тел позволяет выявить следующие факты. Если в первых состав клинопироксена шпинель-пироксеновой зоны отвечает его разноглиноземистым разностям фассита [302, 293], детально изученного Л.А. Шабыниным [199 и др.], А.А. Коневым [91] и другими исследователями, то в скарнах, возникающих в зонах разломов

или трещиноватости доломитов, образуются его безглиноземистые разновидности диопсидового состава. Изменение поведения алюминия в целом таково, что присутствие шпинели как постоянного минерала зон пироксенового состава и зоны форстеритового кальцифира хотя и не исключается, но и не является обязательным. Несмотря на гипабиссальный характер метасоматической зональности, нередко обнаруживается отсутствие явления термического разложения доломита с образованием периклазовых мраморов близ скарных столбов и жил на удалении последних на значительные расстояния от непосредственного контакта с интрузивами. Это наблюдалось автором на месторождениях Бейца-Бихор в Румынии, Холь-Тон в КНДР, Питкяранта в Карелии, близ диоритовых штоков в бассейне р. Чегитунь на Чукотке, в зонах дробления, "цементированных" скарнами, месторождения Яхтон в Узбекистане и других карновородных зон [14, 16, 18] и, по данным А.А. Маракушева и Н.Н. Перцева, на Лебедином месторождении в Алданском районе Якутской АССР. Тем не менее бруситизированные периклазовые мраморы постоянно отмечаются близ скарных столбов, в зональности которых присутствуют акерманит-монтichelлитовые породы [91].

Данные об изменении состава минералов, однозначно указывают на осуществление процесса скарнообразования столбообразных и протяженных жильных и штокверковых тел в широком интервале температур, которые максимальны в прикорневых участках тел и минимальны вне зоны термического разложения доломита. Этот вывод согласуется с данными Ф.А. Летникова и его коллег [107] о количественном различии поступления в растворы, проходящие через расплав гранита, кремния и алюминия: с понижением температуры количество последнего уменьшается (рис. 4), что в рассматриваемом случае фиксируется составом клинопироксена и количеством шпинели в метасоматических зонах. Тем не менее столбообразные и жильные скарны сохраняют свою принадлежность во времени становления зональности к скарнам магматического этапа, равно как и постоянство составов минералов в пределах каждой из метасоматических зон однозначно свидетельствует об инфильтрационном процессе формирования зональности.

Жильные скарны зоны дробления доломитов месторождения Яхтон в Узбекистане представляют редкую возможность наблюдать изменение представительности отдельных метасоматических зон на разных гипсометрических уровнях по мере удаления от гранодиорит-порфиров. Около контакта с интрузией раздробленные доломиты почти полностью замещены диопсидовым скарном, а в средней части обломков сохраняются отличающиеся по цвету реликты форстеритовых кальцифиров, но остатки доломитов отсутствуют; мелкие обломки карбонатных пород полностью преобразованы в диопсид и отличимы только по текстурным признакам агрегатов пироксена. По мере удаления степень замещения обломков диопсидовым скарном уменьшается и пироксеновый скарн отчетливо повторяет конфигурацию доскарновых тектонических трещин. Как отчетливая метасоматическая зона проявлены и форстеритовые кальцифиры, внутри контура которых с сохранением или утратой первичноосадочной полосчатости располагаются реликты исходных доломитов. На еще большем удалении от контакта с интрузией роль диопсидовой зоны уменьшается; форстеритовые кальцифиры и увеличивающиеся по размерам реликты доломита становятся доминирующими. Наконец, оказывается возможным наблюдать раздробленные доломиты, сцементированные прожилками форстеритовых кальцифиров, количество кото-

Рис. 4. Изменение относительного выноса породообразующих элементов из расплава флюидом с изменением температуры [107]



рых постепенно убывает. Детальное исследование изменения состава зон диоксидовых скарнов и форстеритовых кальцифиров не выявило каких-либо различий ни в вертикальной, ни в горизонтальной зональности, а форстеритовые скарны не были обнаружены. Напротив, постоянство примитивной зональности, отмечаемое для столбообразных и жильных тел (включая штокверковые, сетчатые их проявления), позволяет по обнаружению только жил форстеритовых кальцифиров, секущих зоны дробления, ожидать на глубине появления и диоксидовых скарнов. Прикладное применение этого факта известно: в доломитовых породах близ рассматриваемых видов скарновых тел локализуется боратное котоитовое оруденение, в форстеритовых кальцифирах в ряде регионов распространено и суанитовое оруденение, и вкрапленность сульфидов меди. Максимальные количества халькопирита развиваются по пироксеновым скарнам: котоитовые месторождения Румынии и КНДР с давнего времени разрабатывались как медно-золотые, а боратное оруденение стало известно значительно позднее. Одновременное развитие примитивной зональности определяет отсутствие высокомагнезиальных разностей почти мономинеральных форстеритовых скарнов, замещаемых на постмагматическом этапе эндогенными боратами: суанитом и людвицитом или магнетитом с образованием промышленно-ценных концентратов руд этих элементов. Эти проблемы детально обсуждаются в последующих главах книги и приведены здесь только для того, чтобы подчеркнуть актуальность критического подхода к интерпретации фактов, которая не должна их исказить или игнорировать.

Ритмично-полосчатые магнезиальные скарны долгоживущих зон дробления доломитов

Активная и определяющая роль тектоники на всем протяжении метасоматических процессов магматического этапа формирования ритмично-полосчатых метасоматитов в долгоживущих зонах трещиноватости и брекчий доломитов изучалась особенно тщательно, так как высказанная автором точка зрения на их генезис [9, 12–14, 16] вызвала острую критику со стороны Л.И. Шабынина [202, 203], ибо по принципиальным положениям она отличалась от его точки зрения [199, 200]; при этом следует отметить, что использованное в наших статьях название "ритмично-зональные скарны" в настоящей работе заменено более корректным — ритмично-полосчатые скарны, так как наличие ритмичности как явления, генетически связанного с прерывистым поступлением растворов в данный участок зоны дробления и растворподводящие трещины, есть постоянный признак, характеризующий каждую из зон метасоматической колонки, совокупность которых и составляет этот тип магнезиальных скарнов магматического этапа.

Образованию ритмично-полосчатых магнезиальных скарнов предшествовало развитие зон трещиноватости и образование тектонических брекчий доломитов. Эти трещины в доломитах являются единичными в том смысле, что ими ограничиваются конкретные по размерам обломки доломита неправильной формы, и эти единичные трещины являлись проводниками для скарнирующих растворов. Текстуры магнезиальных скарнов ритмичного строения (от ритмично-полосчатых до бурундучных) обнаруживают признаки образования и новых единичных трещин в процессе метасоматического замещения. Тем не менее, как и в ранее рассмотренных сетчатых (штокверковых) зонах жильных магнезиальных скарнов, метасоматическому замещению подвергаются равномерно-пористые обломки доломитов или их блоки, ограниченные единичными трещинами. Этот факт подтверждается на всех месторождениях от Карелии до Дальнего Востока, от Якутии до Средней Азии, на месторождениях Аляски и Запада США и материалами из Мексики, Шотландии, Бразилии, КНР и других регионов, ранее перечисленных в этой главе. Метасоматическое замещение обломков начинается вдоль трещин и по отношению к ним, как и в предыдущем рассмотрении столбобразных и жильных скарнов, устанавливается продольная симметричность зональности, направленная в сторону от трещин. Поэтому текстурный рисунок возникающих агрегатов может быть параллельно-полосчатым по отношению к растворподводящей трещине, концентрически-полосчатым, асимметрично-полосчатым (табл. II—IV). Возникающие тела при этом имеют форму плоских жил, пересекающихся жил с раздувами на месте пересечений, столбо- и древоподобных форм с отчетливо проявленными признаками растворподводящих каналов. Практически полное замещение доломита ритмично-полосчатыми скарнами вызывает большое разнообразие текстур, которые были названы Р. Джансом полосчатыми породами [253], а М.Г. Георгиевской [57] — ритмично-витиевато-полосчатыми.

Проведенные нами исследования, частично опубликованные [9, 12—14, 16, 18], показывают, что именно активная роль тектоники обусловила формирование ритмичной полосчатости рассматриваемых скарнов и особенностей минерального их состава как следствия многократного изменения режима поступления скарнирующих растворов в зону дробления при перманентном открывании и закрывании растворподводящих каналов, что происходит на фоне непрерывного в целом их отделения от расплава. Этот процесс подобен постоянно действующей водопроводной системе, разновременной и неоднократно используемой. Разрастание скарновых тел близ трещин происходит эволюционно во времени, но прерывисто, подобно росту деревьев и их ветвей, а остановки роста, фиксируемые упорядоченными совокупностями минеральных ассоциаций и строением минеральных агрегатов, подобны годичным кольцам древесины. Зональность рассматриваемых скарнов может быть и примитивной, и усложненной; она полностью проявлена при сохранении реликтов доломита в частично замещенных обломках последнего. В согласии с ранее приведенными признаками генезиса скарнов на магматическом этапе метасоматического замещения ритмично-полосчатые скарны являются наиболее ранними образованиями магматического этапа. Они испытывают замещение их тыловых зон магнезиальными скарнами непосредственного контакта и усложнение зональности за счет локального появления мономинеральных или с полосами унаследованного магнетита форстеритовых скарнов, изученных нами на месторожде-

ниях Калифорнии и Юта в США, а также плагиоклаз-клинопироксеновых ритмичных метасоматитов близ растворподводящих каналов, изученных на месторождении Тин-Крик в рудном поле Лост-Ривер на Аляске. Почти повсеместно наблюдается примитивная зональность от неизмененного доломита: ритмично построенный кальцит-шпинель-форстеритовый кальцифир, по резкой границе контактирующий с ритмично-полосчатыми магнетит-шпинель-кальцит-пироксеновыми скарнами, развитыми от растворподводящей трещины. Если исключить упорядоченность в расположении минералов в каждой из зон и постоянное, но количественно различное присутствие в их составе магнетита, то налицо ранее рассмотренная примитивная зональность, присущая жилам и столбам, развивающимся в короткоживущих тектонических зонах нарушений в доломитовых породах. Дополнительные исследования отдельных месторождений установили и другие минеральные виды проявления ритмичности: кальцит-периклазовой, кальцит-магнетитовой, кальцит-шпинелевой в бессиликатных ассоциациях по доломитам, кальцит-шпинель-форстеритовой, кальцит-шпинель-диоксидовой силикатсодержащей, но без магнетита, которые дополняют наши знания о примитивной зональности ритмично-полосчатых скарнов и полностью согласуются с преемственностью состава замещаемых доломитов в отношении магния и кальция на первой, ранней стадии становления зональности магматического этапа.

Рассматриваемые ритмично-полосчатые скарны развиваются как инфильтрационные тела, о чем свидетельствует постоянство составов минералов в пределах каждой из метасоматических зон, слагающих колонку как в горизонтальных, так и вертикальных сечениях тел. Признаком диффузионных процессов является упорядоченное расположение ассоциаций магнетит + шпинель + кальцит, роль последнего — компенсация объема замещенного доломита с пироксеном в пределах пироксеновой зоны и в чередовании полос кальцита между полосами других минералов: периклаза, шпинели, магнетита, форстерита, или полос магнетита между полосами форстерита, чередование которых сохраняется при усложнении зональности.

Ритмично-полосчатые магнезиальные скарны формировались во времени, и их текстуры отражают отчетливые признаки остановок роста каждой из зон и последующего возобновления. Последовательное развитие ритмично-полосчатых пород при замещении равномерно-пористых карбонатных пород впервые было изучено Р. Джансом [253] на месторождении Железная Гора в шт. Нью-Мексико. Им было неоспоримо доказано, что изменение карбонатной породы начинается близ единичных трещин и постепенно охватывает весь объем доломита. При этом отмечалось, что при последующем их замещении массивными известковыми скарнами постмагматического этапа утрачивается полосчатая текстура. Совместные исследования автора с Р. Джансом на этом месторождении позволили однозначно установить магнезиально-скарновую природу ритмично-полосчатых скарнов. Другим независимым подтверждением высказываемой точки зрения о генезисе ритмов являются данные А.И. Васильевой [52], изучавшей ритмичные структуры на железорудных месторождениях Сибири и проведшей их экспериментальное воспроизведение. В этой работе отмечено, что ритмичные структуры ассоциируют с блочно-брекчиевыми и груботрещинными породами и что материнская порода была равномерно-пористой и в ней развивались ритмы. Подчеркнуто, что "ритм — проявление вещественной геометрии, в основе которой лежит некоторая повторяемость отложения вещества и структур во времени и в пространстве" [52, с. 8].

Прерывистое поступление растворов лишь в конкретные из общего числа тектонические трещины в долгоживущих зонах дробления столь распространено в природе как явление, что ритмично-построенные метасоматиты образуются на всех этапах эндогенного процесса во всех типах вмещающих пород; среди них ритмично-полосчатые образования магматического этапа — лишь одна из разновидностей, а не исключение. Сказанное не находится в противоречии с теорией эндогенных метасоматических процессов, обоснованной Д.С. Коржинским. Так, В.А. Жариков и Б.И. Омеляненко [74, с. 141], рассматривая метасоматические процессы, пишут: "Роль пульсации, в частности, проявляется не в пульсирующем отделении растворов от магматического очага, а в пульсирующем, вследствие влияния тектонических причин, поступлении растворов в данный участок, в данную тектоническую зону". Такая интерпретация полностью применима к генезису ритмично-полосчатых скарнов и метасоматитов, рассматриваемому в настоящей работе.

Целенаправленные исследования последних лет позволили установить проявление ритмично-полосчатых магнезиальных скарнов в непосредственных контактах с интрузиями разного состава (от лейкократовых и аляскинских гранитов до сиенитов и пироксенитов) на месторождениях Восточной Чукотки и Аляски, штатов Монтана, Юта и Калифорния, в Прибайкалье, в Неваде, на Селенияхском кряже и в хр. Тас-Хаяхтах. На этих месторождениях ритмично-полосчатые скарны развиты во всей совокупности слагающих их метасоматических зон; в контактах с расплавом представлены кальцит-магнетит-шпинель-пироксеновые их разновидности как в неизменном виде, так и отделенные от магматической породы узкой оторочкой постмагматических образований со стертой или минерально-преобразованной ритмичностью скарнов магматического этапа.

Значительная протяженность по вертикали жил и штокверков ритмично-полосчатых скарнов характеризует многие месторождения. В литературе отсутствуют данные о распространенности периклазовых мраморов в зонах развития ритмично-полосчатых скарнов. Именно поэтому было высказано предположение о значительном градиенте температур, в котором происходит формирование этих скарнов [9, 13, 16]. Диапазон изменения температуры значителен: от температуры расплавленной магматической породы до температур, недостаточных для разложения доломита на ассоциацию кальцит + периклаз, но в пределах стабильности диопсида и форстерит-кальцитовой ассоциации в скарнах и кальцифирах соответственно. Подтверждением этого факта служит обнаружение периклазовых мраморов, замещаемых или пересекаемых ритмично-полосчатыми скарнами в непосредственной близости к кровле интрузива, при полном их исчезновении на удалении от контактов, где скарны долгоживущих зон дробления во всей совокупности зон метасоматического замещения развиваются с замещением доломитов без признаков их термического разложения.

В процессе исследования скарнов долгоживущих зон дробления нами не были обнаружены признаки, постулируемые Л.И. Шабыниным [199—203] как необходимые при формировании ритмично-полосчатых скарнов: "каждая полоска по существу является самостоятельным инфильтрационным скарновым телом"; "в одном гипсометрическом сечении могут совмещаться различные уровни срезов отдельных полосок, затушевывая закономерность зональности"; "механизм формирования ритмической полосчатости обусловлен наличием определенного типа микротрещиноватости (до 20—25 трещин на 1 см)"; "процесс образования сложной систе-

мы связанных между собой тел ритмично-полосчатых магнезиальных скарнов является одноактным" и "для сквозьмагматических флюидов нет видимых возможных причин пульсаций". Несоответствие этих постулатов реально наблюдаемым фактам не позволяет нам разделить его точку зрения о существовании "внезональных трещинных скарнов в доломитах", а тем более согласиться с его положениями о генезисе ритмично-полосчатых магнезиальных скарнов, в частности и ритмично-полосчатых метасоматитах зон дробления в целом.

С ритмично-полосчатыми скарнами генетически связаны месторождения магнетита, в том числе и высокооловоносного, а на постмагматическом этапе в них развиваются скарново-грейзеновые концентрации бороловянных руд (гулситового, норденшильдитового составов), шеллита, касситерита, даналита и гельвина, флюоборита и флюорита, что и определяет их практическую значимость в совокупности со значительными масштабами штокерского типа залежей.

Для геохимической интерпретации процессов становления метасоматической зональности магматического этапа, а также процессов формирования эндогенного оруденения в каждом из рассмотренных типов скарнов в зависимости от геолого-тектонических условий определяющим является физико-химическое различие формирования скарнов в условиях "закрытой" и приближающихся к "открытой" системам. Первым удовлетворяют скарны непосредственных контактов интрузий с доломитами, в то время как скарны короткоживущих зон тектонических нарушений и тем более долгоживущих зон дробления все более отвечают "открытым" системам.

Некоторые понятия принятой терминологии

Используемые в настоящей работе понятия и термины в целом совпадают с принятыми школой Д.С. Коржинского и могли бы не обсуждаться, если бы другими авторами они использовались в том же смысле. Именно поэтому некоторые из них необходимо конкретизировать.

Скарн — метасоматическая порода, слагающая определенные метасоматические зоны, состоящая из силикатов кальция, магния, железа и других элементов, образованная на высокотемпературном этапе магматического и постмагматического процессов при взаимодействии алюмосиликатных и карбонатных пород. Понятие включает в себя и околоскарновые породы, так как их отличие проявлено лишь в большей интенсивности минерального преобразования с появлением плагиоклазов (и продуктов их замещения) в едином процессе становления метасоматической зональности магматического этапа.

Кальцифир — мраморы с вкрапленностью силикатов, шпинели и магнетита в матрице кальцита, слагающие внешний карбонатный ореол метасоматического преобразования доломитов. В составе примитивных метасоматических колоннок они характеризуются полной преемственностью соотношения магния и кальция замечаемых карбонатных пород, а в усложненных колонках они содержат новообразования эндогенных магнетита и доломита. Уточнение термина "кальцифир" связано с его необоснованным преобразованием в "кальцит-форстеритовый скарн" при характеристике жильных скарнов с примитивной зональностью Л.И. Шабыниным.

Инфильтрационная метасоматическая колонка — совокупность метасоматических зон, слагающих контактовый ореол изменения карбонат-

ных пород и отражающая в своем минеральном составе интенсивность процессов их замещения. Для инфильтрационной колонки характерен постоянный химический состав минералов, слагающих каждую из зон.

Диффузионная метасоматическая колонка отличается от инфильтрационной изменением и количественного ее минерального состава, и химического состава слагающих ее минералов в пределах метасоматической зоны. Ограниченное проявление диффузионного процесса на фоне инфильтрационного по существу замещения выражается в упорядоченном расположении минералов в ритмично-полосчатых скарнах, кальцифирах и метасоматитах постмагматического этапа.

Накопление фактического материала о метасоматической зональности, формирование которой происходит в условиях разных глубин или различных температурных условиях в пределах одной фации глубинности, выделенных Д.С. Коржинским, позволяет выявить подфации в пределах и абиссальной, и гипабиссальных фаций. По этому признаку в абиссальной фации выделены наиболее глубинная — энстатитовая и менее глубинная — безэнстатитовая, в геленит-монтichelлитовой гипабиссальной фации — шпинель-монтichelлитовая и геленит-монтichelлитовая субфации, а в мервинит-ларнитовой фации наименьших глубин — шпинель-мервинитовая и спуррит-ларнитовая субфации, из которых вторые субфации являются и более высокотемпературными по сравнению с первыми, существенно магнезиальными. Более дробная классификация не изменяет общепринятой классификации и согласуется с новыми экспериментальными и расчетными данными изучения минеральных природных равновесий.

Геохимия процесса магматического замещения магнийсодержащих карбонатных пород

Прежде чем обратиться к геохимическому анализу становления зональности магнезиальных скарнов, кратко рассмотрим некоторые положения теории метасоматических процессов Д.С. Коржинского.

Преобразование доломитов в магнезиальные скарны имеет место под воздействием трансмагматических растворов, источником которых является магматический расплав. При этом происходит становление последовательных и находящихся друг с другом в химическом равновесии моно- и биминеральных зон различного минерального состава, фиксирующих поступающие с растворами кремний и алюминий, которые, как и магний, принято считать виртуальными инертными компонентами скарнов. При этом полагается также "избыточность кальция в виде минерала кальцита или, по крайней мере, насыщенность всех рассматриваемых пород по отношению к кальцию" [93, с. 365]. Несмотря на неоднозначность этого определения, из него следует, что при образовании магнезиальных скарнов и их зональности весь магний, заключенный в исходном доломите, полностью усваивается составом последних. Остается неясным вопрос о природе кальцита, который либо является необходимым продуктом реакций и на ранней фазе гранитизации наравне с другими минералами слагает минеральные парагенезисы в скарновой зональности, либо в ходе усложнения зональности на второй фазе магматического замещения является компенсатором разницы объемов исходных и новообразованных пород [16].

Особенностью метасоматической зональности в каждой из фаций глубинности, выделенных Д.С. Коржинским [92] при рассмотрении факто-

Таблица 1

Изменение метасоматической зональности скарнов магматического этапа замещения доломитов и магниесодержащих карбонатных пород

Минеральный состав скарновых зон и фации глубинности	Состав приконтактовой интрузивной породы	А. Зона шпинель-пироксеновых скарнов и ее преобразование	Б. Зона шпинель-форстеритовых кальцифиров и ее преобразование	Б. Доломиты и их бессиликатное изменение	Региона распространения конкретных типов метасоматической зональности
I. Парни-мервинитовая наименьших глубин	Габбро, габбро-диориты, пироксениты и другие повышенной основности и щелочности	Шпинель-пироксеновая (-) Ларнитовая (геленит-спурритовая) Геленит-мервинитовая	Шпинель-форстеритовый кальцифир (±)	Периклазовый мрамор Доломит-содержащий известняк	Афганистан, Ирландия, США, Иглика в Болгарии, Гава-Сай в Киргизии
II. Геленит-монтichelлитовая малых глубин	Габбро-диориты: диориты, сиениты, нордмаркиты	Плаггиоклаз-пироксеновая (±) Шпинель-пироксеновая (±) Геленит-монтichelлитовая Пироксен-шпинелевая Шпинель-монтichelлитовая Шпинель-форстеритовая (±)	Шпинель-форстеритовый кальцифир (±)	Периклазовый мрамор Доломитовый мрамор	Якутия, Горная Шория, Прибайкалье Киргизия и США
III. Периклазовая, гипабиссальная	Диориты, гранодиориты, граниты до аляскитовых	Плаггиоклаз-пироксеновая Шпинель-пироксеновая Шпинель-форстеритовая	Шпинель-форстеритовая Шпинель-форстеритовый кальцифир с новообразованиями карбонатов магния	Периклазовый мрамор Доломитовый мрамор	Северо-Восток и Дальний Восток СССР, Аляска и Запад США
IV. Беспериклазовая гипабиссальная	Гранодиориты, монкониты, граниты до аляскитовых	Плаггиоклаз-пироксеновая Шпинель-пироксеновая Шпинель-форстеритовая	Шпинель-форстеритовая Шпинель-форстеритовый кальцифир с новообразованиями карбонатов магния	Бруситовые мраморы (±) Доломитовый мрамор	Восточное Забайкалье
V. Энстатит-магнезитовая абиссальная	Мигматиты, гранито-гнейсы, аляскистовые граниты	Плаггиоклаз-пироксеновая Шпинель-пироксеновая Шпинель-энстатитовая Шпинель-форстеритовая	Шпинель-форстеритовая Шпинель-форстеритовый кальцифир с новообразованиями магнетита и доломита	Магнезитовая Доломитовый мрамор	Алданский и Сино-Корейский щиты, Кокчетавская глыба, Юго-Западный Памир

Примечание. Некоторые из указанных зон регионально отсутствуют (±) вследствие рассматриваемых в тексте причин. Положение каждой из метасоматических зон указано в направлении от контакта с интрузивной или алюмосиликатной породой к доломиту.

ров минеральных равновесий в эндогенном процессе и несколько дополнительных применительно к эволюционному изменению состава магнетических скарнов [16, 18], является ее единообразие по крайней мере на первой фазе магматического замещения доломитов (табл. 1). Систематизация материала вскрывает эволюционное изменение минеральных парагенезисов, представленных в метасоматических колонках и возникающих в определенных физико-химических условиях (температуре, давлении, в том числе CO_2 и H_2O , и т.д.), на больших, умеренных и малых глубинах (в абиссальной и гипабиссальной фациях и фации малых глубин) при исходном гранитном составе расплава. Как показали исследования П.В. Комарова [89], В.А. Жарикова [71] и других петрологов, приконтактные изменения состава гранитного расплава наименее значительны в абиссальных условиях, но весьма интенсивны в условиях малых глубин. Отчетливо устанавливается как тенденция к увеличению щелочности расплава, вплоть до появления приконтактных сиенитов, монзонитов и даже уртит-йолитов [71, 91], так и увеличения основности расплава от гранитов к диоритам и даже габбро [195, 196, 46]. Отмечается и появление промежуточных разновидностей — сиенодиоритов [71, 173 и др.]. Увеличение щелочности приконтактного расплава обусловлено встречной диффузией щелочей, а увеличение основности — возрастающей усвояемостью расплавом не только кальция, но и магния замещаемых пород по мере уменьшения глубинности скарнообразования.

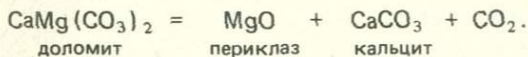
Учитывая сложность рассматриваемых вопросов, представляется необходимым последовательно рассмотреть становление метасоматической зональности в гипабиссальных условиях и сравнить ее с таковыми, формирующимися на больших и малых глубинах.

Метасоматическая зональность гипабиссальных скарнов

Примеры скарновой зональности гипабиссальной фации наиболее многочисленны и достаточно хорошо изучены. Этому способствовало широкое распространение промышленно-ценного боратного и всего борооловянного и оловянного оруденения, избирательно локализуемого в тех или иных зонах метасоматической колонки на постмагматическом этапе минералообразования [7, 9–16, 21, 156, 200].

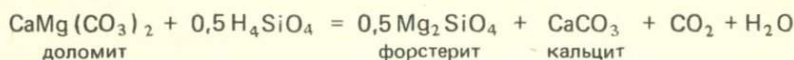
Рассмотрим химические изменения доломита, происходящие в каждой из метасоматических зон под воздействием трансмагматических растворов (флюидов) при условии полной преемственности состава (магния и кальция) доломита и отсутствии расплавления приконтактных скарновых зон, т.е. на ранней фазе его магматического замещения. Химическая неравновесность доломита и силикатного расплава определяет возникновение следующих зон между доломитом и гранитом.

1. Зона периклазовых мраморов, непосредственно граничащая с мраморизованными доломитами и представляющая собой продукт термического разложения доломита:

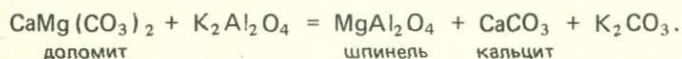
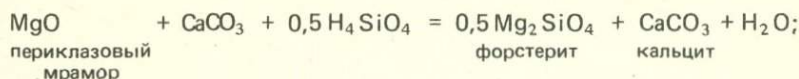


2. Зона форстеритовых кальцифиров, примыкающая к периклазовым мраморам или при отсутствии последних к доломитовым мраморам и являющаяся наиболее удаленной от контакта зоной метасоматического изменения; в ее составе может присутствовать или быть непредставитель-

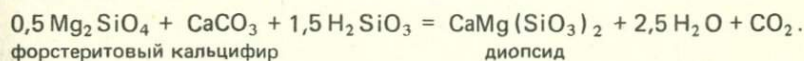
ной шпинель:



или



3. Зона шпинель-кальцит-диопсидового состава, непосредственно примыкающая к гранитному контакту и являющаяся тыловой в метасоматической колонке:



Приведенные реакции характеризуют процесс образования зональности магнезиальных скарнов и отвечают полной преемственности состава доломита метасоматическими породами или продуктом его термического разложения. В скарновых породах содержится переменное количество шпинели, возрастающее по мере приближения к контакту с гранитоидом. Кальцит в качестве реакционного минерала присутствует во всех зонах; в шпинель-диопсидовых скарнах он появляется вместе с шпинелью и наследует кальций, освобождаемый при ее образовании по исходному доломиту. Сказанное находится в согласии со всеми положениями теории эндогенного метасоматического процесса Д.С. Коржинского. Необходимым допущением является предположение о поступлении кремния из расплава в виде метакремниевых соединений, так как экспериментально доказано преобладающее значение именно этих соединений в силикатных расплавах [223], что и разделяется другими исследователями [71]. Различия условий прохождения реакций образования диопсида и форстерита выражаются, в частности в освобождении H_2O — необходимого компонента для образования ортокремниевых соединений из метакремниевых ($\text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$), существование которых в солоставимых температурных условиях также экспериментально доказано [138]. Имеющийся в настоящее время недостаток экспериментальных данных не позволяет уточнить доли участия в переносе кремния его кислот или калиевых (натриевых) их солей, что не меняет состава скарновых минералов и приведенных реакций. Не исключено участие алюминия в реакциях в виде алюминатов щелочей или алюмокремниевых их соединений.

В рассмотренной зональности отсутствует зона шпинель-форстеритовых скарнов, что не является необходимым, так как перераспределения магния не происходит (табл. I). Изучение зональности магнезиальных скарнов показало, что рассмотренное выше ее строение характеризует те скарновые образования, которые формировались на удалении от непосредственного контакта с гранитами по трещинам в доломитах под воздействием трансмагматических растворов, например, на месторождении Яхтон в Таджикистане (табл. I, 3, 4). На этом месторождении зона дробления доломитов даже на удалении в десятки метров от гранитоидов "цементируется" магнезиальными скарнами с сохранением доломитовых ядер внутри обломков. Внутренние части трещин преобразованы в диопсидовые скарны с редкой вкрапленностью шпинели и кальцита, а внеш-

ние породы представлены форстерит-кальцитовым кальцифиром с единичной шпинелью. Зона термического разложения доломита (периклаз-кальцитовая) отсутствует. Необходимо отметить, что процесс скарнообразования в этом проявлении был одноактным и обусловил консолидацию зоны дробления доломитов на магматическом этапе минералообразования [9, 14].

Этот вид зональности получает широкое распространение в скарноворудных столбообразных телах, образованных на пересечении доскарновых разломов в доломитах над апикулярными выступами гранитных массивов. К таким месторождениям относятся изучавшиеся автором вертикальные залежи месторождения Бейца-Бихор в Румынии, Холь-Тон в КНДР и установленное нами скарноворудное проявление боратов Северного участка Кличкинского рудного поля в Восточном Забайкалье [14, 16, 21]. Для этих месторождений характерно округлое строение залежей, уходящих на десятки и сотни метров от интрузива при мощности пироксеновой зоны 10–30 м, а зоны форстеритовых кальцифиров – в несколько десятков метров. По данным Л.И. Шабынина [199], в апикулярной части скарновой залежи Нового рудного тела Холь-Тона в строении метасоматической колонки появляются форстеритовые скарны. Эта часть месторождения отработана, и проверить это не представляется возможным [310]. В горизонтальных сечениях зона форстеритовых скарнов отсутствует; не установлена она и на других указанных месторождениях. Аналогичная зональность устанавливается и в микромасштабах при изменении обломков доломитов в лавах Везувия в Италии, где шпинель-диопсидовая зона контактирует с кальцифиром и периклазовым мрамором, переходящим в доломит; скарновая оторочка составляет 0,5–1 см [10].

Еще большее распространение рассматриваемая зональность получает при формировании скарновых залежей во всех долгоживущих зонах дробления доломитов, где развиты ритмично-полосчатые магнезиальные скарны (табл. II–VII). В отличие от рассмотренных ранее одноактно формирующихся инфильтрационных по природе магнезиальных скарнов их ритмично-полосчатые разности возникли под воздействием многократного поступления трансмагматических растворов в условиях максимально открытой физико-химической системы. Ритмично-полосчатые скарны изучались на примере Питкярантского поля в Карелии, Итеньюргинского проявления на Чукотке, ~~Касситерит-Кринок и Титан-Кринок в бассейне~~ Лост-Ривер на Аляске и Северного участка Кличкинского рудного поля в Восточном Забайкалье [9, 12–16], в Приморском крае и других регионах.

Процессы гранитизации долгоживущих зон дробления доломитов происходили не однократно, а прерывисто из-за бесчисленных тектонических открываний и закрываний путей проникновения скарнирующих растворов. Образующиеся скарны имеют ритмично-полосчатое или ритмично-концентрическое строение с возникновением причудливых текстур (табл. II–VI). В них отражается существенно диффузионный, а не только инфильтрационный характер метасоматического замещения, что отличает их от скарнов по монокристаллическим или одноактно раздробленным доломитам.

На изученных месторождениях оказалось возможным полностью или почти полностью проследить образование ритмично-полосчатых скарнов от их зарождения по сети разноориентированных трещин до полного замещения ими зон дробления доломитов. Гранитизация доломитов вызывает их мраморизацию с последующим появлением по периферии

трещин шпинель-форстеритового кальцифира, переходящего близ трещин в магнетит-шпинель-кальцит-диопсидовую породу. Возникающая зональность характеризуется строго упорядоченным распределением скарновых минералов, а не их статистическим распределением, что отличает ее от собственно инфильтрационной зональности. Другим отличием является отсутствие периклаз-кальцитово́й зоны как следствия недостаточного прогрева доломита при замещении легкопроницаемых зон дробления. Интенсификация массопереноса проявляется и в возникновении обильного обрастаемого шпинелью магномагнетита, образование которого не наблюдается при инфильтрационном замещении доломитов в этой фации глубинности [9, 13, 14, 16, 21].

Постоянное открывание и закрывание трещин обуславливает пульсирующее поступление скарнирующих растворов, образование новых магнетит-шпинель-кальцит-диопсидовых ритмов, отодвигающих зону шпинель-форстеритовых кальцифиров в сторону доломита. Интенсивное или полное его замещение вызывает преобразование части или всей зоны раздробленных доломитов в скарны, состоящие из бесчисленных ритмов магнетит-шпинель-диопсидового состава с переменным количеством реакционного кальцита в полосах магнетита и шпинели.

Ритмично-полосчатые скарны с оловянным, вольфрамовым, редкометальным и флюоритовым оруденением известны во многих регионах мира [200, 9, 13, 14, 45, 137, 181, 302 и др.], но вследствие наложения последующих постмагматических процессов минералообразования единственным сохраняющимся признаком их принадлежности к магнезиальным скарнам является текстура пород как следствие инертности магнетита, лишь частично испытывающего перекристаллизацию.

Как уже отмечалось, особенностью метасоматической зональности на ранней фазе ее становления является отсутствие или непредставительность в ней мономинеральной форстеритовой или шпинель-форстеритовой зоны, отмечаемой почти повсеместно при гранитизации монолитных доломитов в непосредственном контакте с гранитным расплавом. В этих контактах мощность зоны форстеритовых скарнов соизмерима с таковой для пироксеновых скарнов. Ее образование не является следствием приведенных ранее реакций изменения доломита и не согласуется с принятым положением о полной преемственности состава доломита составом продуктов его замещения. Действительно, содержание магния в форстерите в два раза превышает его молярное содержание в исходном доломите и равно таковому в магнезите, не участвующем в скарнообразовании в качестве исходной породы.

Следовательно, возникает вопрос об источнике дополнительного магния, необходимого для образования форстеритового скарна в гипабиссальных контактах и, что будет рассмотрено позднее, высокомагнезиальных (форстеритовых, энстатитовых и магнезитовых) пород в абиссальных контактах. Необходимость ответа обусловлена и прикладным значением зон высокомагнезиальных метасоматических пород, так как именно с замещением этих пород на постмагматическом этапе развивается магнетитовое, боратное и борооловянное оруденение [9, 12—15, 16, 21, 200]. Логичное допущение миграции магния не позволяет абсолютно понимать "инертность" магния на магматическом этапе формирования магнезиально-скарновой зональности.

Ответом на этот вопрос является сравнение реальных проявлений зональности в непосредственных контактах с гранитоидами. В качестве примера предлагается реконструированная метасоматическая зональность

появления в магнезиальных скарнах фассаита может быть недостаток кремния в трансмагматических растворах или наличие единой формы миграции кремния и алюминия. Образование форстерита по фассаиту по приведенной выше реакции замещения диопсида приведет к освобождению дополнительного количества алюминия, что обусловит возникновение шпинели.

Форстеритовые скарны с шпинелью или без нее являются представительной зоной в метасоматической колонке рассматриваемой фации глубинности почти во всех скарновых залежах близ непосредственного контакта с гранитами в хр. Тас-Хаяхта и Селенняхского кряжа в Якутии, Итеньюргинского проявления на Чукотке, на месторождениях Горной Шории, в Средней Азии и многих других регионов СССР и мира. Более того, они отмечены Л.И. Шабыниным [199, 200] как внешняя оторочка ритмично-полосчатых магнетит-шпинель-кальцит-пироксеновых скарнов в Питкярантском рудном поле близ скарнов непосредственного контакта, замещающих при своем развитии не только доломиты, но и ритмично-полосчатые скарны [200], в которых также развита форстеритовая зона. Необходимо заметить, что Л.И. Шабыниным [199] допускается содержание 20–30% и более кальцита в форстеритовой зоне при сохранении термина "скарн", что возможно, если их рассматривать в качестве промежуточного продукта при преобразовании форстеритовых кальцифиров в форстеритовые скарны в ходе усложнения метасоматической зональности на второй фазе гранитизации доломитов.

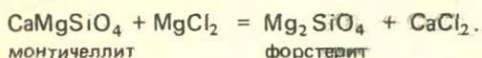
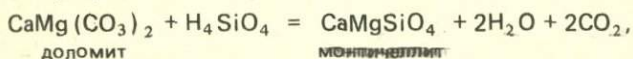
Присутствие в доломитах примесей иного состава не может не сказываться на зональности магнезиальных скарнов. Наличие примеси кальцита наследуется всеми зонами первой фазы гранитизации, но полностью стирается в ходе второй фазы, при которой и реакционный, и избыточный кальцит сохраняются лишь как избыточная минеральная фаза для компенсации объема замещенной и замещающей пород. До настоящего времени нет данных о предельных содержаниях кальцита в доломитах, которыми ограничиваются возможности образования магнезиальных скарнов. Присутствие равномерной примеси кремнезема фиксируется более широким распространением пироксена и в скарнах, и в кальцифирах. Это отчетливо проявлено в ореоле скарнирования свиты Порт-Кларенс на контакте с гранитами горы Брукс, Аляска [9, 13], где форстеритовые кальцифиры не представительны, а форстеритовые скарны редки. Примесь алюмосиликатного материала фиксируется появлением обильной шпинели, наследующей в пироксеновых скарнах положение терригенных прослоев, что наблюдалось в скарнах горы Из на Аляске, США.

Рассмотренные виды первичной и усложненной метасоматической зональности периклазовой, но без монтичеллита, гипабиссальной фации занимают промежуточное положение в эволюционном изменении зональности скарнов магматического этапа (см. табл. 1). Подробное их рассмотрение позволяет далее, при характеристике менее глубинных и более глубинных фаций, более кратко описать общие и отличительные черты иных типов проявления метасоматической зональности.

Метасоматическая зональность скарнов малых глубин

В условиях меньших глубин, соответствующих геленит-монтичеллитовой фации [92], в составе метасоматической колонки появляются монтичеллитовые скарны. Они изучались в связи с проявлением в них боратного (харкеритового, а в сопредельных зонах и сахатового) оруденения

по ручьям Докучан и Магнетитовому и в других залежах хр. Тас-Хаяхта и Селенняхского кряжа в Якутии [22]. Метасоматическая зональность, формирующаяся по доломитам в контакте с гранитами повышенной щелочности, но не сиенитами, представлена приконтактовыми шпинель-пироксеновыми скарнами, соизмеримыми по мощности с шпинель-кальцит-монтichelлитовыми, непредставительными шпинель-форстеритовыми скарнами, переходящими в шпинель-форстеритовые кальцифиры, отделенные от доломитов зоной периклазовых мраморов [16]. Эта зональность отличается от ранее рассмотренной образованием монтichelлита (как продукт первой фазы гранитизации доломита) и форстерита (по монтichelлиту при усложнении метасоматической зональности на второй фазе этого процесса):

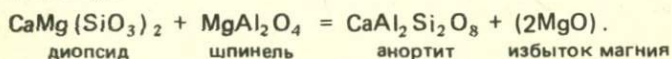


Возникающая зональность, за исключением зоны форстеритовых скарнов второй фазы гранитизации, характеризуется инертным поведением магния, содержание которого в мольном выражении тождественно такому в исходном доломите на фоне убывающей химической активности кремния и алюминия в направлении от контакта с интрузией.

Зона форстеритовых скарнов может и отсутствовать, что следует из данных В.И. Синякова [172, 173] по изучению Леспромхозного магнетитового месторождения в Горной Шории. Метасоматическая зональность на этом месторождении представлена развитием на контакте с сиенитами шпинель-кальцит-диопсидовых скарнов, шпинель-кальцит-монтichelлитовых скарнов (содержащих до 40% шпинели в отдельных участках), за которыми следует маломощная зона форстеритовых кальцифиров, переходящих в периклазовые мраморы, сопредельные с доломитом. Этот пример зональности отвечает инертному состоянию и магния, и кальция в процессе первой фазы гранитизации доломитов.

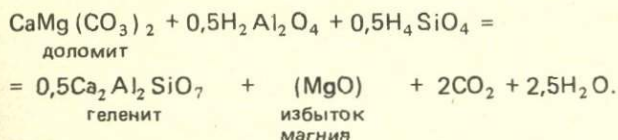
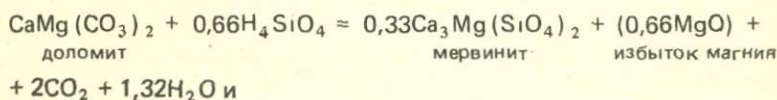
Увеличение инертности магния в монтichelлитовой фации глубинности фиксируется увеличением основности силикатного расплава (ростом содержания темноцветных минералов в приконтактовых интрузивных породах). Сведения об этом приведены М.А. Богомоловым [46], изучавшим скарновую зональность магматической стадии массива Кондер в Якутии. Им отмечено, что состав интрузивной породы по мере приближения к скарнам изменяется от гранодиоритов к диоритам и габбро-диоритам. С последними контактируют плагиоклаз-пироксеновые экзокскарны, а далее следуют пироксеновые, шпинель-монтichelлитовые и непредставительные форстеритовые скарны, форстеритовые кальцифиры и периклазовые мраморы, составляя в целом метасоматическую зональность обеих фаз гранитизации доломитов. М.А. Богомоловым в форстеритовых кальцифирах обнаружен постмагматический магнезиолюдвигит в виде вкрапленности.

Не исключено, что дополнительные количества магния для образования форстеритового скарна поступили вследствие преобразования шпинель-диопсидового скарна в плагиоклаз-диопсидовые породы на второй фазе гранитизации:



Шлиньель-плаггиоклаз-диопсидовые скарны в этой и более глубинных фациях известны, но в гипабиссальных условиях они почти повсеместно маскируются последующим развитием *постмагматических известковых скарнов*.

Промежуточное положение между геленит-монтчеллитовой и ларнит-мервинитовой фациями занимают скарны области Странджа в Болгарии, несущие магнетитовое оруденение с лудвигитовой минерализацией [80, 195, 199], и Гавасайского рудного поля в Киргизии [64, 199], где мервинитовые и монтчеллитовые породы с геленитом (мелилитом) обнаружены в составе метасоматической зональности на контакте с габбро-диоритами. Породы этого состава пространственно располагаются между шлиньель-пироксеновыми скарнами и форстеритовыми кальцифирами (см. табл. 1), и их образование отвечает следующим реакциям:



Скарновые породы этих фаций глубинности, возникающие при магматическом замещении карбонатных пород, разными исследователями рассматриваются либо как магнезиальные [199], либо как известковые [46] метасоматические образования. Приведенные реакции отчетливо указывают на возможность их образования по доломитам с высоким содержанием кальция (например, с примесью кальцита). Отсутствие подробных сведений о минеральном составе пород этих фаций глубинности (о наличии в них карбонатов, например, магнезиального кальцита) не позволяет наметить пути реализации избытка магния при исходном доломитовом составе пород. В то же время нахождение мервинита и геленита в целом подобных и рассмотренных ранее примерах метасоматической зональности не противоречит их отнесению к магнезиально-скарновым породам.

Наименее глубинные скарновые контакты изучены М.А. Богомолковым в Центральном Афганистане [46] и установлены на границе кварцевых диоритов, переходящих на контакте со вмещающими породами в авгитовый сиенит. Далее метасоматическая зональность выражена следующим образом: геленит-спурритовый скарн сменяется форстерит-периклазовым мрамором, переходящим в доломитистый известняк. Спурритовые скарны с геленитом в контакте с габбро описаны и в США [231, 254]. Скарновые зоны не несут постмагматического оруденения.

Учитывая состав спуррита $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3)$ и что сопутствующий ему геленит содержит лишь 10–15% акерманитового (магниевого) минерала, можно сказать, что в гипабиссальных условиях с появлением в зональности скарнов магматической стадии мервинита при отчетливом инертном поведении магния доломитовый состав замещаемых пород не обязателен и все более приближается к магнийсодержащему кальциту. Вследствие интенсивной диффузии имеет место значительное усвоение расплавом состава вмещающих пород, и в условиях малых глубин вторая

Эти реакции основаны на фактическом материале изучения Л.И. Шабыным месторождений бора и железа Сино-Корейского щита [201, 205], где в отличие от месторождений Алданского щита энстатитовые скарны распространены шире, а магнезиты в карбонатном обрамлении скарнов нередки. Генезис магнезитов не установлен, а отмеченное их сонахождение с доломитами не противоречит их возможному эндогенному происхождению. Двукратное превышение содержания магнезия в форстеритовом скарне по сравнению с доломитом сохраняется и в отношении энстатита и магнезита. Наличие высокомагниевого силиката и магнезита установлено в скарновых залежах абиссальной фации на Юго-Западном Памире [76, 77, 79] и в Кокчетавской глыбе в Казахстане [109], где магнезитовые или магнезитосодержащие породы располагаются между шпинель-форстеритовыми скарнами и доломитом, являясь одной из зон общей метасоматической зональности и областей региональной гранитизации (см. табл. 1).

*Геохимия петрогенных элементов
при формировании метасоматической зональности*

Изложенный материал позволяет с единой геохимической позиции рассмотреть становление скарновой зональности магматического этапа метасоматического процесса во всех фациях глубинности в полном согласии с теорией академика Д.С. Коржинского. Принятое в настоящей работе положение о доломитовом составе исходных замещаемых карбонатных пород не противоречит наблюдаемым в природе проявлениям метасоматической зональности в абиссальных и гипабиссальных скарнах, включая их монтичеллитовые разности. В условиях меньших глубин это положение утрачивает свое значение и с момента появления в метасоматической колонке мервинита вплоть до спурритовых (ларнитовых) скарнов количество магнезия в замещаемой породе может уменьшаться. Это уменьшение не беспредельно, но неопределенно. Так, в единственном местонахождении ларнита Ca_2SiO_4 (Ларн, Ирландия) он встречается в измененных карбонатных породах на контакте с долеритом и ассоциирует со спурритом, геленитом, мервинитом и шпинелью; перечень минералов однозначно, но количественно неопределенно свидетельствует о наличии магнезия в замещаемой породе. На основании генетической общности всех рассмотренных метасоматических образований составлена табл. 1 и ее графическое изображение (рис. 5); вопросы терминологии скарнов магматической стадии особо не обсуждаются, так как в настоящей работе рассматриваются рудные месторождения, генетически связанные только с магнезиальными скарнами (включая шпинель-монтичеллитовую фацию).

Выделение в настоящей работе двух фаз гранитизации доломитов позволяет объяснить и понять наличие или отсутствие в метасоматической зональности пород с высоким содержанием магнезия в зависимости от соблюдения минимально достаточной или оптимально возможной интенсивности гранитизации доломитов. В зависимости от интенсивности расплавления приконтактных участков скарна или увеличения мощности их плагиоклазсодержащих разностей под воздействием трансмагматических растворов (особенно в абиссальной фации) возникают различные по представительности (см. рис. 5) форстеритовые, энстатитовые и магнезитовые породы в составе метасоматических колонок. Это логическое следствие, подтверждаемое фактическим материалом, дает основание к постановке вопроса: не имеет ли место новообразование магнезий-

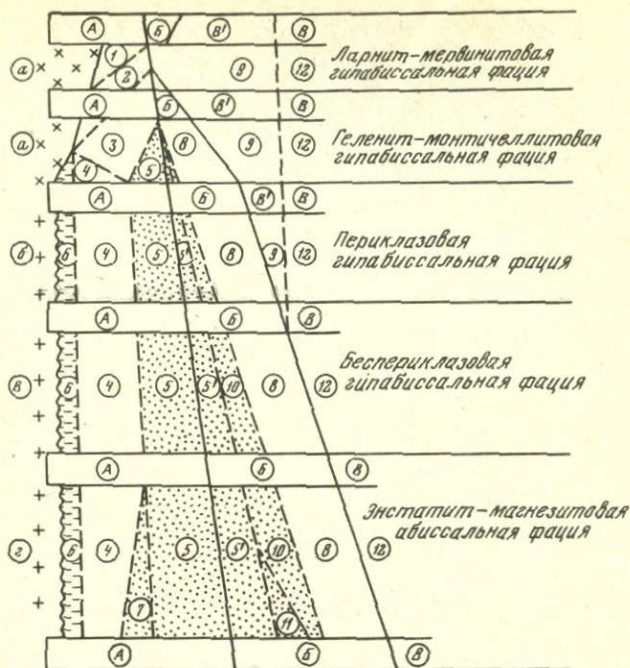


Рис. 5. Эволюционное изменение метасоматической зональности магматического этапа в зависимости от глубины ее становления и интенсивности замещения карбонатных пород

Примитивная зональность метасоматического замещения доломитов во всех фашиях глубинности: А — шпинель-кальцит-пироксеновый скарн, Б — шпинель-форстеритовый кальцифир, В — замещаемый доломит, В¹ — периклазовый мрамор по доломиту в гипабиссальных контактах. Метасоматические зоны: 1 — ларнит (спуррит) — мервинитовые скарны, 2 — геленит-монтичеллитовые скарны, 3 — шпинель-кальцит-монтичеллитовые скарны, 4 — шпинель-пироксеновые (фасситовые или диопсидовые) скарны, 5 — шпинель-форстеритовые скарны (заместившие пироксеновые скарны), 5¹ — шпинель-форстеритовые скарны (заместившие шпинель-форстеритовые кальцифиры), 6 — плагиоклаз-пироксеновые околоскарновые породы экзоконтакта, 7 — шпинель-энстатитовые скарны, 8 — шпинель-форстеритовые кальцитовые кальцифиры, 9 — периклазовые мраморы метасоматические и метаморфогенные, 10 — шпинель-форстеритовые кальцифиры с новообразованиями доломита, 11 — шпинель-форстеритовые кальцифиры с новообразованиями магнезита, 12 — замещаемые доломиты и магнийсодержащие известняки. Точками отмечены высокомагнезиальные, а черточками — низкомагнезиальные зоны усложненной зональности. Состав приконтактных магматических пород: а — лейцитовые лавы, габбро, пироксениты, б — габбро-диориты, диориты, сиениты и щелочные граниты, в — гранодиориты, монцитониты, граниты до аляскитовых, з — мигматиты, гранитогнейсы, аляскитовые граниты

содержащих карбонатов и в гипабиссальных условиях? Если это так, то это имеет большое прикладное значение в увеличении потенциальных возможностей для постмагматического развития магнийсодержащих боратов и образования их промышленно-ценных концентраций в большем диапазоне метасоматических пород.

Ревизия имеющихся фактических материалов и непосредственное изучение конкретных месторождений позволяют положительно ответить на этот вопрос. Новообразования магнезита отмечены в карбонатном

ореоле гипабиссальных фаций (исключая монтичеллитовую и менее глубинные) скарнов на ряде месторождений хр. Тас-Хаяхта в Якутии и Восточного Забайкалья и обсуждается в настоящей работе.

Геохимическое поведение кальция на ранней фазе магматического замещения следует рассматривать как инертное, чем определяется почти полная его преемственность в составе метасоматических пород, в частности в виде реакционного кальцита. Этого нельзя сказать в отношении второй фазы гранитизации, когда кальций (в условиях больших глубин, чем монтичеллитовая фация) вытесняется при образовании высокомагнезиальных пород и за счет растворения реакционного кальцита в шпинель-диопсидовых и шпинель-монтичеллитовых породах при разрастании скарновых зон.

Кремний и алюминий имеют почти одинаковую подвижность в процессе скарнообразования магматического этапа, но миграция кремния более интенсивна, о чем свидетельствует отсутствие шпинели в форстеритовых скарнах ряда забайкальских месторождений и более частое ее отсутствие в форстеритовых кальцифирах. Кремний фиксируется всеми силикатами. Наличие алюминия не только в шпинелях, но и в силикатах (фассаите, гелените и энстатите) свидетельствует о недостаточности кремния или возможности его замены алюминием в условиях высоких температур, близких к солидусу насыщенных водой расплавов гранитов, а для приповерхностных фаций — к солидусу базальтов.

Рассматривая поведение петрогенных элементов, нельзя не остановиться на минеральных формах нахождения железа, изученных достаточно полно [125, 126, 130, 21, 24, 199 и др.]. Магнезиальные силикаты содержат незначительное количество двухвалентного железа; в пересчете на присутствие в их составе железистых миналов диопсид, форстерит и энстатит имеют железистость 1–5%, редко выходя за пределы этих значений в аподоломитовых скарнах магматического этапа. В фассаитах отмечается наличие и трехвалентного железа. Двухвалентное железо почти постоянно присутствует в периклазе, регионально достигая 10–16% FeO минала. Наибольшие количества железа фиксируются в магномагнетитах и шпинелях [15, 199]. При этом отчетливо проявляется обогащение шпинели приконтактных зон двухвалентным железом (до 20–30% герцинитового минала), но трехвалентным — в карбонатном обрамлении скарнов. Магнетиты магматического этапа в экзоскарнах представлены редкой вкрапленностью и наиболее представительны в ритмично-зональных их разностях гипабиссальной фации. Магнезиальность магнетитов возрастает по мере удаления от контакта с гранитоидом и отвечает значениям железистости около 75% в форстеритовых скарнах и до 23% — в карбонатном обрамлении. Отмечаемое в целом преобладание двухвалентного железа в приконтактных разностях, но трехвалентного — на удалении от него свидетельствует о поступлении железа в скарны в двухвалентном состоянии.

Отсутствие экспериментальных данных о кислотности (щелочности) трансмагматических растворов (флюидов) позволяет лишь качественно рассмотреть этот вопрос по величинам условного потенциала ионизации, предложенного В.А. Жариковым [73] для кислотно-основной характеристики минералов и их парагенезисов (табл. 2, рис. 6). Условные потенциалы ионизации рассчитаны для продуктов реакций, приведенных в тексте, нейтральным значениям соответствует величина 200 ккал/моль.

Сопоставление полученных данных показывает, что максимальным значениям основности отвечают мервинитовые, монтичеллитовые и

Т а б л и ц а 2

Величины условных потенциалов ионизации минералов [73] и пород, слагающих метасоматическую зональность скарнов магматического этапа

Минерал или порода	У, ккал/моль	Минерал или порода	У, ккал/моль
Кальцит	187,0	Анортит	197,4
Са-содержащий доломит	191,0	Лейцит	196,1
Доломит	195,0	Геленит	178,0
Хантит	199,0	Акерманит	178,5
Магнезит	203,0	Плагиоклаз-пироксено- вый скарн	193,7
Периклаз	142,0	Форстеритовый кальци- фир	184,2
Шпинель	176,3	Форстерит-магнезитовый кальцифир	195,0
Форстерит	178,6	Периклазовый мрамор	194,5
Монтчеллит	174,0	Геленит-спурритовый скарн	173,0
Мервинит	171,7		
Ларнит	169,4		
Спуррит	171,6		
Энстатит	193,2		
Диопсид	190,0		

форстеритовые скарны, а минимальным — новообразования магнезита. Изменение величин условного потенциала минеральных парагенезисов во всех типах метасоматических колонок отражено на графике. Наименьшие значения характеризуют периклазовые мраморы, но, вероятно, не являются отражением щелочности растворов, так как экспериментально установлено их возникновение при термическом разложении доломита и без участия растворов. В пределах одной фации глубинности формирование зональности первой фазы гранитизации, особенно в долгоживущих зонах дробления доломитов, требует меньших значений щелочности по сравнению с усложненной зональностью второй фазы (рис. 6). Приведенные данные согласуются с экспериментальными и расчетными данными изучения системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, анализ которых проведен В.А. Жариковым при рассмотрении скарновых парагенезисов.

В настоящей работе не проводится анализ всех физико-химических условий образования метасоматической зональности скарнов магматической стадии, но обращено внимание на те факты, которые не являются следствием общих представлений о процессе гранитизации доломитов.

Выявленные особенности эволюционного изменения метасоматической зональности в зависимости от проявления оптимально-возможных условий процессов ее формирования во всех фациях глубинности (см. рис. 5, табл. 1) не исчерпывают всего разнообразия метасоматических колонок реальных магнезиально-скарновых контактов. Наши данные и данные других исследователей позволяют систематизировать фактические материалы в отношении гипабиссальных контактов с доломитами в зависимости от основности активных интрузий, от изменения щелочности расплавов, а также в пределах монтчеллитовой фации и от различия составов ритмично-полосчатых метасоматитов и скарнов магматического этапа. Отправным пунктом систематизации, дающим ей общую направленность, является универсальное проявление примитивной зональности.

Изучение контактовых ореолов интрузивных пород, состав которых на

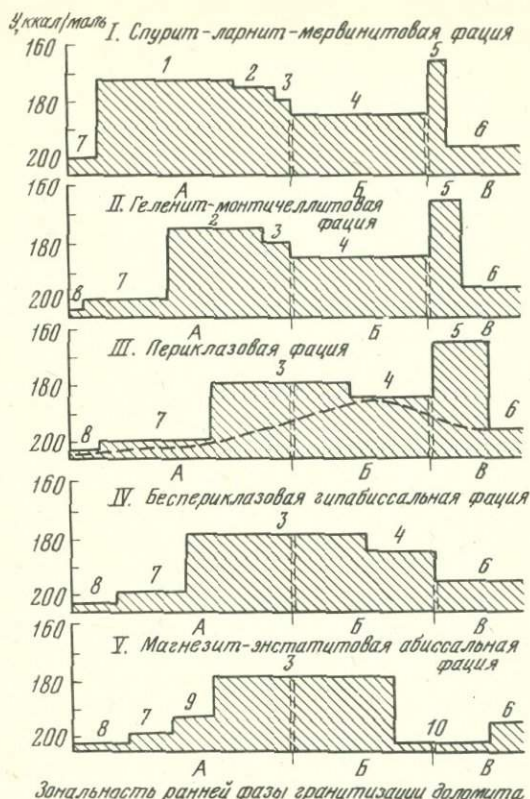


Рис. 6. Изменение кислотности — основности минеральных парагенезисов, возникающих в процессе становления метасоматической зональности при магматическом замещении карбонатных пород

Метасоматические зоны, слагающие примитивную зональность: А — шпинель-пироксеновый скарн, Б — шпинель-форстеритовый кальцифир, В — замещаемые доломиты. Величины условных потенциалов ионизации: 1 — мервинита, 2 — монтичеллита, 3 — форстерита, 4 — форстерит-кальцитового кальцифира, 5 — периклаз-кальцитового мрамора, 6 — доломита, 7 — шпинель-диопсидового скарна, 8 — плагиоклаз-диопсидового скарна, 9 — энстатитового скарна, 10 — магнетита

границе со скарнами изменяется от аляскитовых и обычных гранитов через диориты, габбро и пироксениты к дунитам, показывает отчетливые закономерности возникновения метасоматических колонок, сложность строения и представительности которых уменьшается с увеличением основности расплава, контактирующего с доломитом (рис. 7). Сравнение примитивной метасоматической колонки с зональностью в контактах с гранитами (см. рис. 7, колонки 0 и I) иллюстрирует наиболее сложное строение последней. Перераспределение магния в процессе магматического замещения доломитов вызывает появление как зон плагиоклаз-пироксенового состава, расположенных в непосредственном контакте с расплавом и обедненных магнием по сравнению с магнезиальностью исходных доломитов, так и зон шпинель-форстеритового состава, локализованных на границе шпинель-фассаитовых скарнов и шпинель-форстеритовых кальци-

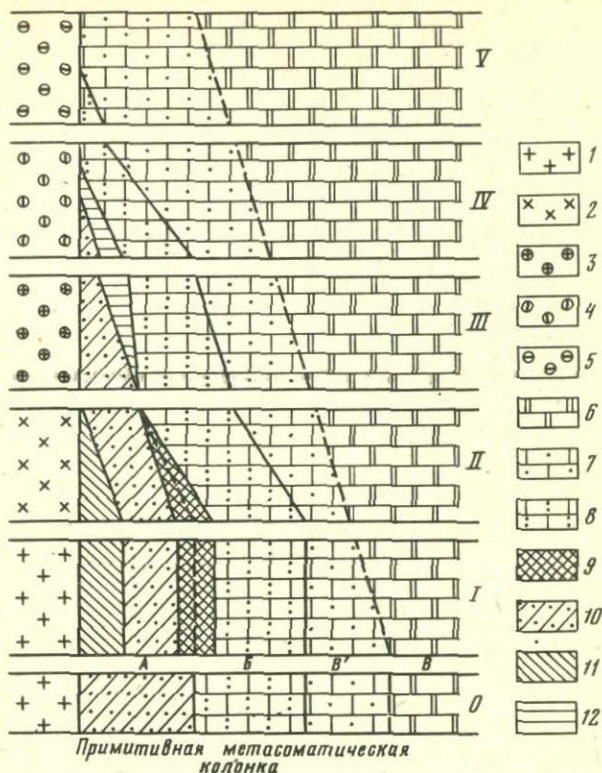


Рис. 7. Изменение метасоматической зональности магнезиальных скарнов гипабиссальной фации в контактах интрузий возрастающей основности от аляскитов к дунитам

Примитивная зональность метасоматического замещения доломитов гипабиссальной фации (0): А — шпинель-кальцит-пироксеновый скарн, Б — шпинель-форстеритовый кальцифир, В — замещаемый доломит, В^I — периклазовый мрамор. Состав интрузивных пород и метасоматических зон: 1 — лейкократовый гранит, 2 — диорит, 3 — габбро, 4 — пироксенит, 5 — дунит, 6 — замещаемый доломит, 7 — периклазовый мрамор, 8 — шпинель-форстеритовый кальцифир, 9 — шпинель-форстеритовый скарн, 10 — шпинель-пироксеновый скарн, 11 — плагиоклаз-пироксеновая околоскарновая экзоконтактная порода, 12 — монтичеллитовый скарн; I—V — метасоматические колонки убывающей сложности

фиров, и шпинель-форстеритовых кальцифиров с новообразованиями доломита, обогащенных магнием, который был неусвоен расплавом или обожжен при замещении шпинели плагиоклазом. С увеличением основности расплава его состав петрохимически приближается к составу плагиоклаз-пироксеновых пород, что обуславливает постепенное сокращение представительности этой метасоматической зоны в экзоконтактной метасоматической колонке магнезиальных скарнов. В тех случаях, когда процессы ассимиляции скарнов расплавами интенсивны, происходит уменьшение мощностей шпинель-форстеритовых скарнов вследствие регрессии в перераспределении магния вплоть до исчезновения в колонке этой метасоматической зоны (см. рис. 7, колонка II). Возрастающие темпе-

ратуры плавления расплавов габбро и пироксенитов стимулируют при прочих необходимых условиях появление за приконтактной зоной шпинель-фассаитового состава зоны монтичеллитовых скарнов на фоне полного соответствия возникающей зональности исходным доломитам в отношении преемственности характеризующего их состава по магнию и кальцию; метасоматическая колонка становится "примитивной" (см. рис. 7, колонки III и IV). Еще более она упрощается в контактах ультраосновных расплавов (оливинитов и дунитов), в контакте с которыми развиваются только форстеритовые кальцифиры в ореоле периклазовых мраморов (см. рис. 7, колонка 5).

Сведения о различии проявления зональности в зависимости от щелочности приконтактных сиенитов позволяют установить определенные закономерности, показанные на рис. 8 и отражающие тенденции максимального усложнения метасоматических колонок на фронте проплавления скарнов граносиенитами (см. рис. 8, поле I) или развития примитивных колонок в контактах с безнефелиновыми сиенитами (см. рис. 8, поле II) и еще более простых колонок, но содержащих нефелин в составе метасоматических пород в контактах с нефелиновыми сиенитами и уртит-йолитами (см. рис. 8, поле III). Последние А.А. Коневым и В.С. Самойловым [91] названы щелочными магнезиальными скарнами. Для всех возникающих колонок характерно отсутствие экзоскарновых плагиоклаз-пироксеновых пород и наличие в карбонатном обрамлении метасоматических зон периклазовых мраморов. В оптимально-возможных условиях наиболее сложные по минеральному составу колонки включают зоны шпинель-фассаитового скарна, шпинель-форстерит-фассаитового скарна, шпинель-форстеритового скарна, шпинель-форстеритового кальцифира с новообразованиями доломита и шпинель-форстеритового кальцифира, переходящего в периклазовые мраморы, а затем в исходные доломиты. В скарнах с примитивной зональностью шпинель-фассаитовые скарны контактируют со шпинель-форстеритовыми кальцифирами; оба типа пород, как и периклазовые мраморы, имеют отношение магния и кальция, равное таковому в доломитах.

В зависимости от интенсивности увеличения щелочности нефелиновых сиенитов и появления в приконтактных участках расплавов уртит-йолитового состава происходит частичное или полное преобразование зоны шпинель-фассаитовых скарнов в нефелин-фассаитовые скарны, а зоны шпинель-форстеритовых кальцифиров — в зону нефелин-оливинового состава. В этой ситуации локально отмечается либо появление шпинель-монтичеллитовых скарнов, либо непосредственные контакты уртит-йолитов со шпинель-форстеритовыми кальцифирами. В щелочных магнезиальных скарнах замещению нефелином подвергается и шпинель, и кальцит на фоне увеличения железистости пироксена и форстерита. В этих разностях скарнов отмечается увеличение содержания титана в фассаите и гумитах, в целом характерное для скарнов в контактах с расплавами возрастающей щелочности [302, 293, 199, 91 и др.]. Постмагматическая рудоносность скарнов в контактах с сиенитами обусловлена образованием магнетитового оруденения и характеризуется незначительной по интенсивности борной минерализацией магнезиолюдвига и его титаносодержащих разностей вплоть до азоприта.

Сопоставление данных о метасоматической зональности в пределах монтичеллитовой фации глубинности (рис. 9) показывает закономерное их изменение при сохранении в целом тенденции развития колонок примитивного типа. Исключение составляет колонка Леспромхозного магнети-

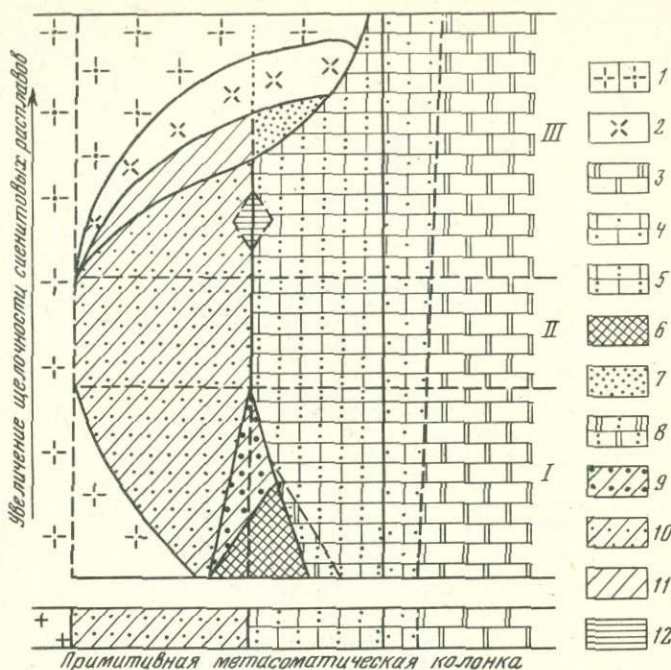


Рис. 8. Изменение метасоматической зональности магнезиальных скарнов гипабиссальной фации в зависимости от щелочности приконтактной интрузивной породы

Примитивная зональность метасоматического замещения доломитов: А — шпинель-кальцит-пироксеновый скарн, Б — шпинель-форстеритовый кальцифир, В — замещаемый доломит, В^I — периклазовый мрамор. Состав интрузивных пород и метасоматических зон: 1 — щелочной нефелинит (а) и нефелиновый сиенит (б), 2 — уртит-йолит, 3 — замещаемые доломиты, 4 — периклазовый мрамор, 5 — шпинель-форстеритовый кальцифир, 6 — шпинель-форстеритовый скарн, 7 — нефелин-оливиновый щелочной скарн, 8 — шпинель-форстеритовый кальцифир с новообразованным доломитом, 9 — шпинель-пироксен-форстеритовый скарн, 10 — шпинель-пироксеновый (фассаитовый или диопсидовый) скарн, 11 — нефелин-пироксеновый щелочной скарн, 12 — шпинель-монтчеллитовый скарн. I — контакты с усложненной метасоматической зональностью, II — контакты с примитивной метасоматической зональностью, III — контакты с проявлением щелочных магнезиальных скарнов

тогового месторождения, где в контакте с сиенитами образовалась кальцит-шпинелевая зона с единичной вкрапленностью клинопироксена и за которой следуют монтчеллитовые скарны, сменяющиеся периклазовыми мраморами с вкрапленностью форстерита. В.И. Синяковым [172], описавшим эту зональность, установлено, что температуры гомогенизации включений составляют 870-890°С. В других случаях (см. рис. 9, колонки VI-V и III-I) метасоматическая зональность отвечает полной преемственности соотношения магния и кальция исходных доломитов: в первых отсутствует отчетливая зона шпинель-фассаитовых скарнов, во вторых она развивается на контакте с расплавом или слагает внутреннюю часть столбообразного скарного тела. В колонке II проявлена зона шпинель-мервинитового скарна, а в колонке I — геленит-монтчеллитового. Относительно редко в зоне периклазовых мраморов появляются монопериклазовые породы, преобразуемые в брусититы (колонка IV). В единст-

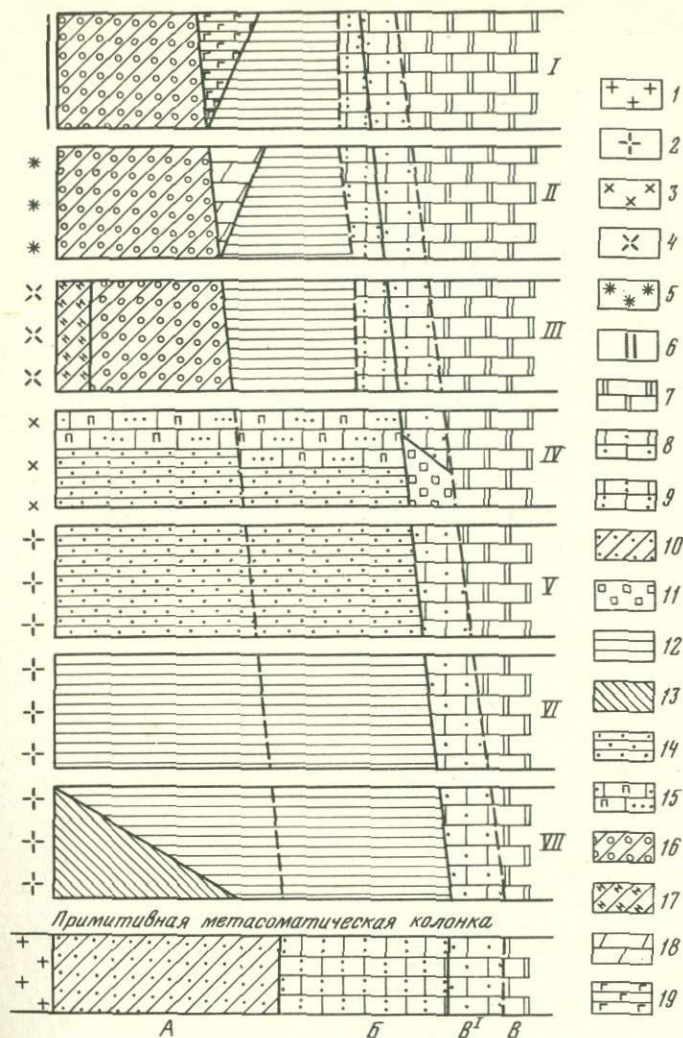


Рис. 9. Изменение метасоматической зональности магнезиальных скарнов монтцеллитовой фации малых глубин

Примитивная зональность замещения доломитов: А — шпинель-кальцит-пироксеновый скарн, Б — шпинель-форстеритовый кальцифир, В — замещаемый доломит, В^I — периклазовый мрамор. Состав интрузивных пород и метасоматических зон: 1 — гранит, 2 — сиенит, 3 — гранодиорит-сиенит, 4 — уртит-йолит, 5 — калиевый сиенит, мончокит, 6 — жильное тело, 7 — замещаемые доломиты и известковистые доломиты, 8 — периклазовый мрамор, 9 — шпинель-форстеритовый кальцифир, 10 — шпинель-кальцит-пироксеновый скарн, 11 — периклазовая порода, 12 — шпинель-монтцеллитовый скарн, 13 — кальцит-шпинелевая порода, 14 — шпинель-монтцеллитовый скарн с форстеритом, 15 — то же, но с диопсидом, 16 — шпинель-фассаитовый скарн, 17 — нефелин-фассаитовый щелочной скарн, 18 — шпинель-мервинитовый скарн, 19 — генелит-монтцеллитовый скарн. I—VII — метасоматические колонки разных месторождений

Таблица 3

Ритмично-полосчатые метасоматиты и магнезиальные скарны магматического этапа, их преобразования и элементный состав оруденения магматического и постмагматического генезиса

Месторождение	Регион	Страна	Тип оруденения
1	2	3	4
Бессиликатная ритмичность периклаз-кальцитового состава			
Итеньюгинское	Восточная Чукотка	СССР	Fe, B, W
Гора Брукс	Аляска	США	B, Sn, F
Гризли-Галч	Юта	"	B, Fe, Cu
Хоуп-Майн	Калифорния	"	B, U, F, Fe
Бессиликатная ритмичность шпинель-кальцитового состава			
р. Чегитунь	Восточная Чукотка	СССР	Fe
Бессиликатная ритмичность магнетит (магнезиоферрит) -кальцитового состава			
Шерегешское	Горная Шория	СССР	Fe
Таштагольское	То же	"	Fe
Шалымское	"	"	Fe
Тейское	Алтае-Саянский	"	Fe, Cu
Узун-Ташты	Киргизия	"	Fe, F
Лэва-Бэд	Калифорния	США	Fe, B
Шэста	То же	"	Fe
Сильвер-Лейк	"	"	Fe
Примитивная силикатсодержащая ритмичность форстерит-шпинель-кальцитового состава			
Килкрист	о. Скай	Шотландия	B, Fe
Титовское и др.	Северо-Восток	СССР	B, Fe
Тажеранское	Прибайкалье	"	Fe
Кличкинское	Восточное Забайкалье	"	Fe, B, F
Сяньхуалин	Хунань	КНР	Be, F, Sn, Fe
Дегтярка	Восточное Забайкалье	СССР	B, Fe
Ипполитовское	Приморье	"	Fe
Западное	Восточное Забайкалье	"	Fe, B, Cu
Силикатсодержащая безмагнетитовая шпинель-монтичеллитовая и спуррит-геленитовая			
Сковт-Хилл	Ларн	С. Ирландия	-
Р. Кондер	Якутия	СССР	-
Кала-и-Асад	Кандагар	Афганистан	-
Магнетит-силикатная ритмичность диоксид-шпинель-магнетит-кальцитового состава			
Идеал	Северо-Восток	СССР	Fe, B, Sn
Озерное	То же	"	B, Fe, Sn
Дабл-Билл-Майн	Невада	США	B, Fe, Cu
Гризли-Галч	Юта	"	Fe, B, Cu
Дог-Лейк	То же	"	Fe, B, Cu
Поттер-Лейк	Калифорния	"	Fe, B, Cu
Айрон-Майн	Монтана	"	Fe, B, Cu, Sn
Хоуп-Майн	Калифорния	"	B, Fe, U, F
Кличкинское	Восточное Забайкалье	СССР	Fe, F, B, W
Кабарга	Приморье	"	Fe, W
Аркинское	Восточное Забайкалье	"	Fe, B, Sn
Тин-Крик	Аляска	США	Fe, Sn, W, F
Карагайлы-Актас	Казахстан	СССР	B, F, Sn, F
Кристмас	Аризона	США	Fe, Cu
Узун-Ташты	Киргизия	СССР	Fe, F, W

Процессы развития			
магнезиальных скарнов	известковых скарнов	сульфидного оруденения	"грейзенового" оруденения
5	6	7	8
Бессиликатная ритмичность периклаз-кальцитового состава:			
+	-	-	-
+	-	-	-
+	-	+	-
+	+	-	+
Бессиликатная ритмичность шпинель-кальцитового состава:			
+	-	-	-
Бессиликатная ритмичность магнетит (магнезиоферрит) -кальцитового состава:			
+	-	-	-
+	-	-	-
+	-	+	-
+	-	+	+
+	-	-	-
+	-	-	-
?	+	-	-
+	-	-	-
Примитивная силикатсодержащая ритмичность форстерит-шпинель-кальцитового состава:			
+	-	-	-
+	-	-	-
+	-	+	-
+	-	-	-
+	-	-	-
+	-	-	+
+	-	-	-
+	-	-	-
+	-	+	-
Силикатсодержащая безмагнетитовая шпинель-монтичеллитовая и спуррит-геленитовая:			
+	-	-	-
+	+	-	-
(+)	-	-	-
Магнетит-силикатная ритмичность диоксид-шпинель-магнетит-кальцитового состава:			
+	+	+	-
+	-	-	-
+	-	+	-
+	-	+	-
+	-	+	-
+	-	+	-
+	-	+	-
+	+	-	+
+	+	-	+
+	+	-	?
+	?	-	+
+	+	-	+
?	?	-	+
+	+	+	-
+	+	+	+

Таблица 3 (окончание)

1	2	3	4
Сяньхуалин	Хунань	КНР	Be, F, Sn, W
Лост-Ривер-Майн	Аляска	США	Sn, F, W, B
Касситерит-Крик	То же	"	Sn, F, B, W
Питкяранта	Карелия	СССР	Fe, F, Sn, W, B
Айрон-Маунтин	Нью-Мексико	США	Be, F, Fe, W, B
Вознесенское	Приморье	СССР	Fe, F
Кананеа	Сонора	Мексика	Fe, Cu, B
Франклин-Маунтин	Монтана	США	Fe, B, Cu
Хаяма	Фукусима	Япония	Fe, Cu, B
Бескальцитовая ритмичность магнетит-(шпинель)-форстеритового состава			
Поттер-Лейк	Калифорния	США	Fe, B, Cu
Мичиган-Майн	Юта	"	Fe, B, Cu
Дог-Лейк	То же	"	Fe, B, Cu
Гризли-Галч	"	"	Fe, B, Cu
Западное	Восточное Забайкалье	СССР	Fe, B, Cu
Бескальцитовая ритмичность магнетит-плагиоклаз-пироксенового состава			
Тин-Крик	Аляска	США	Fe, Sn, W, F

венном случае на контакте уртит-йолитов отмечено проявление нефелин-пироксеновой зоны (колонка III). Для колонок монтчеллитовой фации отмечается развитие только магнетитового оруденения, а в скарновых зонах хр. Тас-Хаяхта — харкеритового карбонатоборатсиликатового. Ортобораты (людвигит и редко котоит) локализируются в виде вкрапленности в кальцифирах и мраморах внешнего обрамления скарнов, но в ассоциации с монтчеллитом не обнаружены ни в одном случае. Оруденение является постмагматическим.

Ранее выявленные закономерности становления и эволюционного изменения метасоматической зональности вполне применимы и при анализе генезиса и состава ритмично-полосчатых магнезиальных скарнов, что отражено в табл. 3 и на рис. 10. Целенаправленное изучение позволило установить два типа их проявления: первый характеризуется отсутствием магнетита в минеральном составе ритмов, слагающих каждую из метасоматических зон, во втором магнетит (или магнезиоферрит) является постоянным минералом ритмов, возникающим на магматическом этапе формирования этих магнезиальных скарнов. Другой особенностью ритмично-полосчатых скарнов является изменение количества слагающих их зон по мере удаления от контакта с интрузивным телом, что отражено в вертикальном строении графика (см. рис. 10) и в систематизации данных о разных минеральных составах метасоматической ритмичности (см. рис. 3). Горизонтальные сечения, отвечающие в реальных проявлениях поперечным сечениям скарновых тел и жил, равнозначны наблюдаемому в природе случаям. Общими чертами зональности ритмично-полосчатых метасоматитов магматической стадии являются отчетливо проявленные различия минерального состава ритмов в их силикатсодержащей части, в бессиликатных ассоциациях и в зоне периклазовых мраморов, что отражено приведенными на рис. 10 типами примитивных метасоматических колонок. В непосредственных контактах с интрузиями и их апофизами наиболее сложные метасоматические колонки возникают в

5	6	7	8
+	?	—	+
+	+	—	+
+	+	—	+
+	+	—	+
+	+	—	+
+	+	—	+
+	?	+	—
+	?	+	—
+	+	+	—
Бескальцитовая ритмичность магнетит-(шпинель)-форстеритового состава			
+	—	+	—
+	—	+	—
+	—	+	—
+	—	+	—
+	—	+	—
Бескальцитовая ритмичность магнетит-плагиоклаз-пироксенового состава			
+	+	—	+

оптимально-возможных условиях, что фиксируется в последовательности смены ритмично-полосчатых плагиоклаз-пироксеновых, кальцит-шпинель-магнетит-пироксеновых, магнетит-форстеритовых с шпинелью скарнов, шпинель-магнетит-форстеритовых кальцифилов с новообразованным доломитом или без такового, магнетит-(магнезиоферрит)-кальцитовых ритмов, переходящих в периклазовые мраморы или отделенных от них узкой зоной кальцита; за периклазовыми мраморами, а при их отсутствии за магнетит-кальцитовыми ритмами следуют исходные доломиты. В приведенной зональности плагиоклаз-пироксеновые породы обеднены магнием, а магнетит-шпинель-форстеритовые являются высокомагнезиальными по сравнению с замещенными доломитами. Первые отмечаются крайне редко, вторые достаточно распространены в контактах зон дробления доломитов с лейкократовыми гранитоидами (см. табл. 3). К последним отчетливо приурочены и кальцифиры с новообразованиями доломита. Метаморфогенные и метасоматические (ритмично-полосчатые) периклазовые мраморы также развиты в ближайших к интрузиву доломитах, но отсутствуют на удалении от контактов; шпинель-кальцитовая бессиликатная ритмичность развита за пределами кальцифилов, но сопредельна с ними. Состав магнетита в проявлениях бессиликатной ритмичности (рис. 10, б) варьирует в широких пределах: от нормативного по составу магнетита близ кальцифилов до магномагнетита и магнезиоферрита около доломитовых мраморов. Для всех зон метасоматической колонки характерно постоянство составов минералов, слагающих ритмичность в пределах данной зоны как следствие инфильтрационности их образования, и упорядоченное расположение минералов в виде последовательно возникающих ритмов, обусловленное протеканием и диффузионного процесса.

Наличие периклазовых мраморов около ритмично-полосчатых скарнов и кальцифилов, расположенных близ расплавов, но отсутствие периклазовых мраморов в штокверковых зонах скарнов на удалении от интрузи-

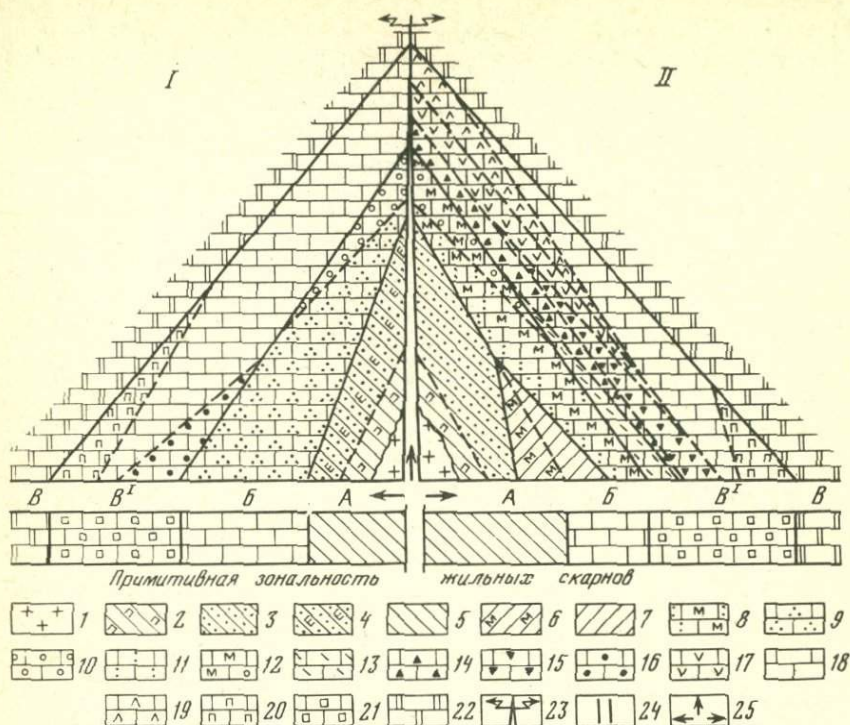


Рис. 10. Изменение метасоматической зональности ритмично-полосчатых магнезиальных скарнов гипабиссальной фации, локализованных в непосредственных контактах с интрузивным телом или на удалении от него в долгоживущих зонах дробления доломитов

Примитивная метасоматическая зональность магнезиальных скарнов в тектонически раздробленных доломитах: А — шпинель-кальцит-пироксеновый скарн, Б — шпинель-форстеритовый кальцифир, В — замещаемые доломиты, В¹ — периклазовый мрамор. I — безмагнетитовые и II — магнетитсодержащие ритмично-полосчатые скарны и метасоматиты. Состав интрузивных пород и ритмично-полосчатых метасоматических зон: 1 — лейкократовые граниты до сиенитов, 2 — плагиоклаз-пироксеновый, 3 — шпинель-магнетит-кальцит-пироксеновый, 4 — шпинель-кальцит-пироксеновый, 5 — шпинель-пироксеновый скарн, 6 — шпинель-магнетит-форстеритовый, 7 — то же, но с развитием по зоне кальцифиров, 8 — магнетит-шпинель-кальцит-форстеритовый, 9 — шпинель-форстерит-кальцитовый, 10 — форстерит-кальцитовый, 11 — шпинель-форстеритовый кальцифир, 12 — магнетит-форстерит-кальцитовый, 13 — магнетит-шпинель-кальцитовый, 14 — магнетит-кальцитовый, 15 — шпинель-магнезиоферрит-кальцитовый, 16 — шпинель-кальцитовый, 17 — магнезиоферрит-кальцитовый, 18 — локально проявленная кальцитовая зона без проявления ритмичности, 19 — локально проявленная анкеритовая зона без проявления ритмичности, 20 — периклаз-кальцитовый, 21 — периклазовый мрамор, 22 — замещаемый доломит, 23 — многократно возобновляющаяся растворподводящая трещина, 24 — то же, в жильных скарнах с примитивной зональностью, 25 — направленность разрастания метасоматической зональности

ва при сохранении всех остальных признаков их образования на магматическом этапе формирования скарнов свидетельствует о значительном температурном градиенте, в пределах которого осуществляется этот процесс. Значительные вертикальные масштабы распространения штокверкового проявления ритмично-полосчатых скарнов, достигающие десятков и сотен метров по отношению к кровле и алофизам интрузивов,

позволяют предполагать возможность отнесения ритмично-полосчатых метасоматитов к образованиям и магматического, и постмагматического (по температурам возникновения) этапов, пространственно сменяющих друг друга на удалении от контакта с гранитоидами. Объективно это отражается в убывающей роли шпинели, количество которой отчетливо уменьшается вплоть до отсутствия в составе ритмично-полосчатых метасоматитов. По времени возникновения они синхронны.

Рассмотренные закономерности изменения зональности, несомненно, будут совершенствоваться по мере накопления новых фактов, но тем не менее уже достаточно фактов, которые свидетельствуют, что все многообразие метасоматических колоннок продиктовано осуществлением минимально-достаточных и оптимально-возможных условий их возникновения в конкретной физико-химической обстановке, зависящей от геолого-тектонической ситуации прохождения процессов магматического замещения карбонатных пород. Имеющиеся фактические материалы показывают, что и метасоматическая ритмичность может возникать не только по доломитам, хотя именно такие образования и преобладают, но и по доломит-содержащим известнякам (см. табл. 3): М.А. Богомоловым в Афганистане изучена метасоматическая ритмичность геленит-спурритового состава [46]; аналогичная ритмичность характеризует и спирритовые породы штата Дурандо в Мексике (данные изучения автором фондовых коллекций Горной школы в Камборне, Англия) и шпинель-ларнитовые скарны Сквот-Хилла в Северной Ирландии (данные изучения коллекций С.Е. Тилли в петрографическом музее Кембриджского университета, Англия).

Метасоматическая зональность и аспекты прикладной геохимии

Изучение магнезиально-скарновых месторождений железа, бора, олова и других элементов позволило установить, что в различных геолого-тектонических условиях оруденению подвергаются лишь некоторые из зон метасоматической колонки, включая и те из них, образование которых характеризует оптимально-возможные режимы гранитизации доломитов (форстеритовые и энстатитовые скарны и форстеритовые кальцифиры с новообразованиями эндогенных доломита и магнетита). Сочетание в пределах одного рудного поля, скарноворудной зоны или залежи минимально-необходимых и максимально-возможных режимов магматического замещения заслуживает пристального внимания и с позиций прикладной геохимии. Практика исследования скарновых месторождений позволяет говорить об отсутствии безрудных магнезиальных скарнов, примеры которых единичны и располагаются в пределах рудных полей. Понятие "безрудные скарны" еще более сужается, если учитывать и вкрапленное оруденение, и металлогенические особенности региона. С этих позиций различные виды метасоматической зональности в зависимости от фации глубинности, исходного состава замещаемых карбонатных пород и проявления дизъюнктивной тектоники являются теми геохимическими факторами, которые определяют возможность и представительность различных минеральных видов оруденения при прочих благоприятных условиях [9, 12-14, 15].

Наиболее отчетливо это видно на тех месторождениях, где сопредельно развиваются скарновые зоны по раздробленным доломитам под воздействием трансмагматических растворов (первой фазы магматического замещения) и скарновые зоны по монолитным или близким к тако-

вым доломитам, зональность которых в различной мере усложнена перераспределением магния и других элементов как следствие частичного расплавления приконтактовых с интрузией скарнов (второй фазы гранитизации доломитов). При этом в сопряженных скарновых телах с различной зональностью различны и минеральные типы оруденения. Примером таковых являются Интеньюргинское проявление бора, олова, вольфрама и фтора, Северный участок Кличкинского рудного поля, месторождения рудного поля Лост-Ривер на Аляске (рис. 11), где различия проявлены резко, а также многие другие зоны скарновых проявлений и месторождений, где эти отличия менее контрастны (рис. 12).

В настоящей работе характеризуются магнезиально-скарновые месторождения бора и олова всех минеральных типов оруденения, ведущие из которых:

магнетитовое магматической стадии — в ритмично-полосчатых магнезиальных скарнах присутствует в виде вкрапленности, различной по интенсивности;

магнетитовое постмагматическое — замещает шпинель-пироксеновые, энстатитовые, шпинель-форстеритовые скарны вплоть до образования мономинеральных руд и в виде вкрапленников — форстеритовые кальцифиры;

суанитовое постмагматическое — замещает энстатитовые и форстеритовые скарны и форстеритовые кальцифиры с новообразованиями доломита и магнезита с образованием моно- или почти мономинеральных руд и агрегатов, вкрапленное характерно для шпинель-пироксеновых скарнов и доломитового обрамления скарнов;

котоитовое постмагматическое — развивается с замещением новообразованных и реликтовых магнезиальных карбонатов в мраморах, обрамляющих гипабиссальные скарны;

людвигитовое постмагматическое — замещает форстеритовые скарны, форстеритовые кальцифиры с новообразованными магниесодержащими карбонатами, магнетитовые руды и суанитовые руды; вкрапленность обычна в шпинель-пироксеновых скарнах, в кальцифирах и доломитах;

касситеритовое и шеелитовое постмагматическое — развито в ритмично-полосчатых скарнах в виде вкрапленности;

флюоритовое — локализуется в ритмично-полосчатых скарнах;

гулсит-пайгеитовое постмагматическое — появляется в магнезиальных, преобразованных в известковые скарны и в скарноидах.

Даже этот более чем неполный перечень видов оруденения показывает, что в метасоматических зонах, образованных на первой фазе магматического замещения доломитов, боратное оруденение суанитового и людвигитового типа непредставительно, но возможно развитие котоитосодержащих мраморов во внешнем карбонатном обрамлении скарнов (Кличкинское рудное поле). В ритмично-полосчатых скарнах единственным и лишь локально распространенным боратом является флюоборит, но обычно вкрапленное касситеритовое или шеелитовое оруденение. Не известно высокотемпературного боратного оруденения в монтичеллитовых и менее глубинных фациях скарнов, за исключением вкрапленного людвигита в неизменных доломитах (людвигитосодержащие ксенолиты доломита в лавах и туфах вулканов Италии, доломиты Кондерской интрузии в Якутии). Статистические данные свидетельствуют об увеличении масштабов боратного оруденения от гипабиссальных к абиссальным месторождениям, что не противоречит рассмотренным особенностям перераспределения магния и роста интенсивности процессов гранитизации, отраженных

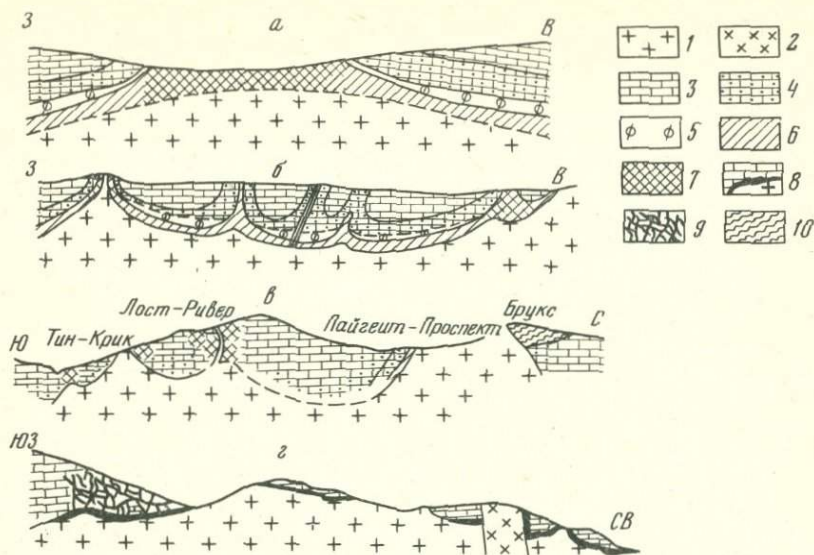


Рис. 11. Сопряженные в пространстве магнезиальные скарны с проявлением разных типов метасоматической зональности

а — Итеньюргинское проявление, Восточная Чукотка: проявлена усложненная зональность и ритмично-полосчатые скарны; *б* — Северный участок Кличкинского рудного поля, Восточное Забайкалье: проявлены столбообразные тела с примитивной зональностью и ритмично-полосчатые скарны; *в* — рудное поле Лост-Ривер, Аляска, США: проявлены приконтактные скарны с примитивной зональностью и ритмично-полосчатые скарны; *г* — южный фланг месторождения Яхтон, УзССР: проявлены скарны непосредственного контакта и штокверковые скарны с примитивной зональностью. 1 — гранитоиды, 2 — дайки гранитоидов, 3 — доломиты, 4 — кальцифиры, 5 — шпинель-форстеритовые скарны, 6 — шпинель-диопсидовые скарны, 7 — ритмично-полосчатые скарны, 8 — скарны непосредственных контактов с интрузией, 9 — жильные скарны, 10 — песчано-сланцевые породы

в возрастающей усложненности метасоматической зональности за счет высокомагнезиальных видов скарнов.

Выявленные особенности формирования различных видов метасоматической зональности и их сопряжения при учете структуры рудных полей месторождений с позиции эволюционного развития рудообразования открывают возможности к целеустремленному поиску месторождений на геохимической основе. Подтверждением тому является установление развития котиитовых мраморов на Северном участке Кличкинского рудного поля в Восточном Забайкалье в карбонатном обрамлении диопсидовых скарнов, в виде скарновых столбов, уходящих на сотни метров от контакта с гранитоидами. Обнаружение котиитового чехла таких залежей оказалось возможным вследствие анализа ранее изученных месторождений Бейца-Бихор в Румынии и Холь-Тон в КНДР [9—17, 21].

Нельзя не согласиться с В.А. Жариковым и Б.И. Омеляненко [74, с. 119], что "значение изучения гидротермальных изменений пород для металлогенических исследователей предопределяется тем, что образование эндогенных месторождений, как правило, сопровождается определенными изменениями вмещающих пород. Эти изменения, обозначаемые как околорудные, распространены обычно более широко, чем собственно

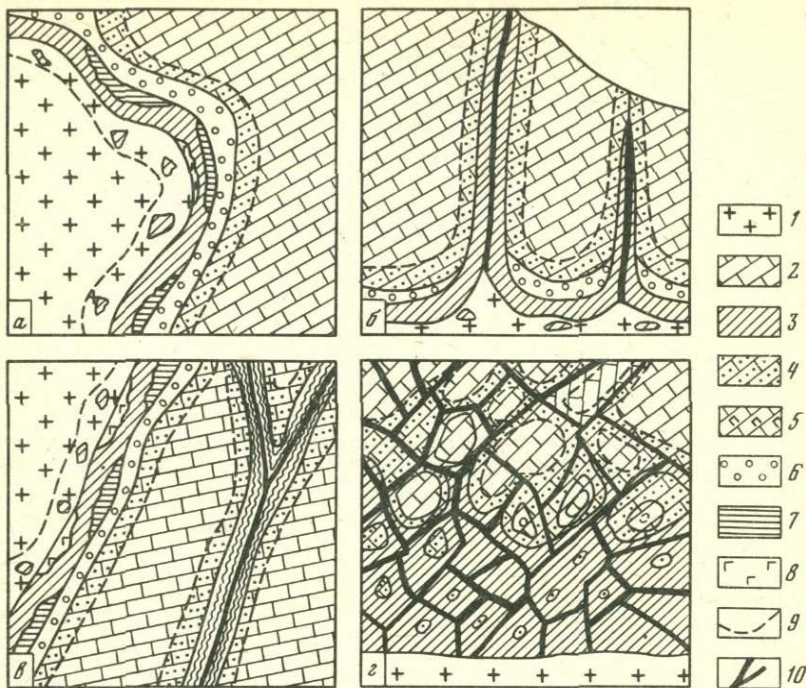


Рис. 12. Проявления примитивной и усложненной метасоматической зональности магнезиальных скарнов в контактах с интрузивными породами и в скарновых столбах и жилах

а — скарны непосредственного контакта гранитов с доломитами, уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта; б — столбообразные скарновые залежи с примитивной зональностью, но с усложненной — в непосредственных контактах с гранитами, месторождение Холь-Тон, КНДР; в — пространственное совмещение скарнов непосредственного контакта и ритмично-полосчатых скарнов долгоживущей зоны дробления доломитов, Озерное, Селенняхский край; г — примитивная зональность штокверковых скарнов, консолидирующих доломитовую брекчию, Яхтон, УзССР. 1 — гранитоиды, 2 — доломиты, 3 — шпинель-диопсидовые и диопсидовые скарны, 4 — шпинель-форстеритовые и форстеритовые кальцифиры, 5 — периклазовые мраморы, 6 — шпинель-форстеритовые и форстеритовые скарны, 7 — оливковые скарны, 8 — известковые скарны, 9 — первоначальное положение границы расплава, 10 — тектонические трещины

рудные тела, но всегда в той или иной степени связаны с образованием рудных тел. Поэтому крайне важно, особенно в различных генетических и металлогенических построениях, рассматривать рудоотложение на фоне общего развития гидротермального процесса как определенный этап или этапы общего процесса гидротермального изменения пород". Сказанное сохраняет свою актуальность и при геохимических исследованиях, подтверждающих общие закономерности развития гидротермального процесса, установленные Д.С. Коржинским и отраженные в эволюции щелочности—кислотности гидротермальных растворов на фоне понижения их температуры [141, 142]. Эти и другие особенности постмагматического минералообразования на скарновых месторождениях бора и олова являются предметом последующих разделов настоящей работы.

ПОСТАГМАТИЧЕСКОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОРА И ОЛОВА В МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНАХ

Процессы изменения магнезиальных скарнов магматического этапа многообразны и характеризуются сложным сочетанием минерального преобразования ранних скарновых минералов и их парагенезисов и замещением магматических и постагматических скарнов рудными минералами с формированием месторождений железа, бора, олова, вольфрама, цветных, редких и благородных металлов и фтора. Процессы минерало- и рудообразования постагматического этапа обнаруживают отчетливую избирательность, отраженную в преемственности химического состава замещаемых пород и рудных минералов. При этом устанавливается четкая избирательность в проявлении определенных видов изменения минерального состава новообразований по отношению к отдельным зонам замещаемых метасоматических колонок магматического этапа, что остается справедливым и в отношении становления разных типов оруденения.

Изучение рудных месторождений магнезиально-скарновой формации показывает, что изменение петрохимического состава скарнов, становление, а затем и преобразование состава оруденения происходят в процессе эволюционной смены минеральных форм существования петрогенных и рудных элементов на протяжении всего постагматического минералообразования. В этом процессе отчетливо проявляется изменение pH гидротермальных растворов от умеренно щелочных к нейтральным и слабокислым и снова к умеренно щелочным на фоне уменьшения температуры растворов. Сказанное согласуется с положением теории академика Д.С. Коржинского о метасоматических эндогенных процессах.

Отсутствие четкой границы, разделяющей магматической и постагматической этапы при формировании скарнов в зонах дробления карбонатных пород в условиях значительного температурного градиента, выражено менее контрастно в скарнах непосредственного контакта: с момента застывания расплава начинается постагматическое минералообразование. Подтверждением этого являются инъекции гранитного материала в ранее образованные магнезиальные скарны по трещинам разрыва в последних (см. табл. VI, 2—4), которые отмечены многими исследователями [89, 194—197, 199, 21, 16 и др.]. С этих позиций рассмотренные ранее процессы становления зональности магнезиальных скарнов магматического этапа геохимически составляют единое целое с постагматическими процессами их изменения и становления оруденения и всех последующих их преобразований. Следовательно, нет необходимости рассматривать магнезиальные скарны как лишь благоприятную среду для локализации оруденения по крайней мере для рассматриваемых в работе магнезиально-скарновых месторождений железа, бора и олова [13]. Аналогичные выводы в отношении месторождений олова и бериллия сделаны американскими исследователями [281], изучавшими геохимические циклы этих элементов и вольфрама. Не вызывает сомнения прямая генетическая связь с эволюционным формированием магнезиальных скарнов в долгоживущих зонах дробления доломитов промышленно-ценных мес-

торождений флюорита [9, 12–17], в том числе и разрабатывающихся в СССР. Этот вопрос важен и в прикладном плане при составлении генетических классификаций рудных месторождений и конкретной оценке промышленной важности магнезиально-скарновых месторождений железа, бора, олова, бериллия, вольфрама, фтора и многих других элементов. В этом отношении нужной публикацией следует рассматривать книгу Л.И. Шабынина "Рудные месторождения в формации магнезиальных скарнов" [200], в которой собран материал о многих месторождениях.

Тем не менее процессы постмагматического минералообразования, в отличие от магматического, характеризуются вовлечением в процесс изменения сначала приконтактовых затвердевших магматических пород, а затем последовательно и всей массы гранитных массивов.

Целенаправленность проведенных исследований определяет необходимость ограничить рассмотрение геохимических особенностей постмагматического изменения магнезиальных скарнов лишь теми их фациями глубинности, в которых известны месторождения бора и олова, а именно от абиссальной до монтчеллитовой гипабиссальной фации, исключив магнезиально-известковые фации малых глубин.

В изложении результатов исследования с целью более полного освещения геохимических условий минеральных преобразований и генезиса рудных минералов при их одновременном, но пространственно разобленном проявлении они будут рассмотрены раздельно с необходимыми уточнениями. Постоянно проявленная стадийность процессов постмагматического минералообразования, определяемая эволюцией щелочности-кислотности гидротермальных растворов, позволяет выделить раннюю щелочную, промежуточную кислотную и заключительную щелочную стадии минералообразования, в согласии с чем и проводится изложение материалов изучения месторождений бора и олова. При этом рассматриваются и характерные общие черты минерало- и рудообразования, и исключения из правила, тем более что изученные месторождения не являются в одинаковой мере промышленно-ценными в отношении бора, олова, железа и других элементов. Например, в месторождениях бора абиссальной фации не известно оловянного оруденения или они не изучены в этом отношении, а ряд магнезиально-скарновых касситеритовых месторождений характеризуется отсутствием промышленно-ценного боратного оруденения [9, 10, 12–15], но оно присутствует в сопряженных скарновых зонах.

В работе подчеркивается роль тектонической обстановки как геохимического фактора в становлении боратного, борооловянного и оловянного оруденения в месторождениях формации магнезиальных скарнов.

Глава 2

МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ РАННЕЙ ЩЕЛОЧНОЙ СТАДИИ

Ранняя щелочная стадия постмагматического процесса включает в себя сингенетичные в целом, но пространственно-разобщенные явления образования магнезиальных скарнов, преобразования минерального состава магнезиально-скарновых парагенезисов магматического этапа с возникновением фтор- и гидроксилсодержащих магнезиальных силикатов, развития магнезиальных и магнезиально-железистых боратов и магнетита и возникновения известковых скарнов с замещением магнезиальных скар-

нов и сопредельных алюмосиликатных пород, включая приконтактные гранитоиды или другие интрузивные породы. Интенсивность и специфические черты проявления этих минеральных преобразований изменяются в зависимости от фациальной принадлежности рассматриваемых месторождений к абиссальным или к гипабиссальным, от преобладания примитивных или усложненных метасоматических зональностей магнезиальных скарнов магматического этапа, от тектонической обстановки формирования месторождений и их региональных особенностей [9—16, 21]. При этом сохраняется четкая преемственность всеми новообразованиями ранней щелочной стадии тех или иных типоморфных особенностей состава магнезиальных скарнов магматического этапа, которые со всей очевидностью свидетельствуют о магнезиально-скарновой природе рудных месторождений [21, 200]. Принадлежность месторождений к магнезиально-скарновой формации подчеркивается приуроченностью определенных минеральных типов оруденения к конкретным по петрохимическому составу метасоматическим зонам магнезиальных скарнов магматического этапа или к специфическим для этой формации новообразованиям постагматического этапа. Рассмотренная ранее непредставительность отдельных метасоматических зон в зависимости от фации глубинности, тектономагматических условий и других факторов (см. табл. 1, 3) определяет оптимальные или неблагоприятные условия для становления, развития и сохранения того или иного типа оруденения.

Постагматические магнезиальные скарны

Образование постагматических магнезиальных скарнов отражает условность границы перехода от прогрессивного магматического к регрессивному постагматическому минералообразованию. Это разделение конкретизируется вовлечением в метасоматический процесс приконтактных зон интрузивных тел и в абиссальных условиях мигматитов. Общей чертой является уменьшение интенсивности постагматического магнезиального скарнообразования от абиссальных к гипабиссальным контактам как по их представительности, так и по мощности.

Выделение этой генетической группы магнезиальных скарнов проведено Д.С. Коржинским [93, 94 и др.] при изучении флогопитовых месторождений Алданского щита и Прибайкалья, локализованных в биметасоматических скарнах. Их контактово-инфильтрационные разности изучались Л.И. Шабыниным [199] и другими исследователями. В гипабиссальных контактах они выявлены и автором [16, 21]. Практическое значение этой группы инфильтрационных скарнов обусловлено приуроченностью к их форстеритовым и оливковым разностям боратного и магнетитового оруденения.

Геохимические изменения состава, плотности и температуры постагматических флюидов и растворов определяют уменьшение роли кремния и особенно алюминия в постагматических магнезиальных скарнах. Это фиксируется убыванием количества шпинели вплоть до ее полного отсутствия в этих скарнах, заменой фассаита диопсидом и нередко признаками более позднего образования по отношению к скарнам магматического этапа. Отметим, что эти черты отчетливо проявлены по восстанию скарновой зональности тел столбообразной, жильной и штокверковых форм, возникающих в условиях значительного температурного градиента и при магматическом замещении карбонатных пород. Некоторые вопросы генезиса постагматических магнезиальных скарнов требуют веских доказательств и не решены.

Приведенные данные свидетельствуют о более широком проявлении постмагматического образования магнезиальных скарнов: от абиссальных контактов до гипабиссальных, вплоть до монтичеллитовой фации, на фоне постепенно убывающей миграции кремния и постоянной инертности алюминия. Как следствие возникают породы высоко- и умеренно магнезиальные, испытывающие более позднее замещение различными минеральными видами боратного оруденения. Процессы образования постмагматических скарнов магнезиального состава расширяют литологические возможности формирования промышленно-ценных концентраций боратов в скарновых зонах, возникающих при замещении монолитных доломитов.

Преобразование состава магнезиальных скарнов магматического этапа

Высокотемпературное постмагматическое преобразование минерального состава магнезиальных скарнов наиболее часто выражается в замещении шпинельсодержащих парагенезисов флогопитом, а форстерита — минералами группы гумита, которыми фиксируется фтор из гидротермальных растворов. Эти изменения, проявленные и в скарнах, и в кальцифирах, варьируют по интенсивности не только в пределах региона или месторождения, но и в пределах отдельных скарноворудных залежей.

Новообразования силикатов наследуют или даже превышают магнезиальность замещенных минералов или ассоциаций, но в зависимости от специфических черт региона и тектонической обстановки их образования содержат различные количества фтора. Данные о составе минералов серии гумита, распространенных в скарновых месторождениях бора, показывают, что железистость клиногумита $4Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$ и его титансодержащих разновидностей в скарнах и кальцифирах низка и редко превышает 5%. Это остается справедливым и в отношении хондродита, $2Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$ [24]. Железистость флогопита также низка и изменяется от 0 до 8–10% в магнезиальных скарнах, образованных по монолитным доломитам в непосредственных контактах с гранитоидами, но достигает 30% в скарнах, развивающихся по долгоживущим зонам дробления доломитов [13]. Состав флогопита отражает железистость замещаемой им шпинели, которая в кальцифирах может достигать 20%, а в фассаитовых скарнах 40% [21, 199].

Наиболее полный анализ парагенезисов минералов серии гумита в отношении изменения их фтористости проведен Е.Н. Граменицким (1970 г.). Им установлена отчетливая тенденция увеличения не только степени замещения гидроксил-иона гумитов фтором, но и возрастание содержания фтора в ряду клиногумит — норбергит (табл. 4).

Изучение магнезиально-скарновых месторождений показывает, что минералы серии гумита являются типоморфными для всех фаций глубинности, включая приповерхностные условия, но гумит и норбергит пользуются наименьшим распространением. При этом фтористость гумитов в кальцифирах всегда меньше, чем в скарнах, заместивших монолитные доломиты, но отвечают наибольшим значениям в ритмично-полосчатых скарнах долгоживущих зон дробления доломитов. Так, во всех скарноворудных залежах месторождения Железный Кряж в Восточном Забайкалье отсутствуют минералы группы гумита и только в пади Дегтярка, где в зонах локальной трещиноватости доломитов развиваются ритмично-полосчатые магнетит-форстеритовые скарны, последние полностью преоб-

Таблица 4

Состав минералов серии гумита в магнезиальных скарнах

Минерал	Содержание фтористого минала, мол. %	Содержание фтора, вес. %
Клиногумит $4Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	0–56	0–4
Гумит $3Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	40–70	3,7–5,3
Хондродит $2Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	45–85	5–7,7
Норбергит $Mg_2SiO_4 \cdot Mg(F, OH)_2$	70–95	11,7–17,3

разованы в клиногумитовые скарны, концентрически-полосчатое строение которых подчеркнуто развитием магнезиолюдвигита [14]. В аналогичной обстановке на Ипполитовском проявлении магнетита Вознесенского рудного поля в Приморье хондродит замещает силикат в ритмично-полосчатых магнетит-форстеритовых скарнах. Еще большим распространением пользуются высокофтористые разности хондродита в обрамлении шпинель-магнетит-пироксеновых скарнов с ритмично-полосчатыми текстурами на месторождениях Питкярантского рудного поля в Карелии [199, 200] и в бассейне Лост-Ривер на Аляске [257].

Данные Е.Н. Граменицкого свидетельствуют о том, что фтористость флогопита даже в ассоциации со среднефтористыми разностями клиногумита и хондродита составляет от 5–10 до 30%. Он полагает, что состав гумитов и флогопита отражает не только увеличение химической активности фтора, но и пропорциональное возрастание кислотности постмагматических растворов.

Установленные С.Е. Тилли [302] закономерные прорастания форстерита и клиногумита в магнезиальных скарнах о-ва Скай в Шотландии, а А.А. Коневым и В.С. Самойловым [91] – в Прибайкалье позволяют полагать образование этих ассоциаций на границе магматического и постмагматического процессов; такая же интерпретация генезиса возможна и для новообразований шпинели в диопсиде, замещающих фассаитовые скарны [158].

Проявление известковых скарнов на магнезиально-скарновых месторождениях

Образование известковых скарнов характеризует наименее щелочную фазу постмагматического изменения магнезиальных скарнов, последующую или сингенетичную по отношению к формированию боратного оруденения. В настоящем разделе работы рассматриваются известковые скарны, замещающие магнезиальные скарны, которые не несут боратного оруденения.

Известковые скарны как постмагматические образования развиваются с замещением приконтактных магнезиальных скарнов и сопряженных с ними метасоматических околоскарновых и магматических пород во всех фациях глубинности [125 и др.], но только в гиабиссальных условиях они проявляются во всех зонах метасоматической колонки, включая, возможно, и карбонатное обрамление скарнов. Последнее осуществимо только для примитивных колонок, но не для таковых с отчетливо выраженными зонами высокомагнезиального состава. Состав известковых

скарнов при этом столь отличается от состава собственно-известковых скарнов, образованных по известковым карбонатным породам, что для них предложено название "известковые скарны магнезиально-скарновой формации [199]. Это обусловлено значительной преемственностью составом новообразованных минералов известковых скарнов магния и алюминия замещенных магнезиальных скарнов с появлением магнийсодержащих силикатов и алюмосиликатов, которые не являются типоморфными для собственно известковых скарнов по известнякам (салиты, клинтонаиты, везувианы, гроссуляры и т.д.).

Устанавливается отчетливая зависимость интенсивности проявления новообразования известковых скарнов и с общей тектонической обстановкой формирования магнезиально-скарновых месторождений: чем более "открытой" является физико-химическая система, в которой образуется данное месторождение, тем большее известково-скарновое изменение претерпевают часть или все зоны магнезиальных скарнов. Изучение месторождений бора и олова, в которых становление магнезиальных скарнов и оруденения происходило в различной тектонической обстановке, показывает, что наименьшая интенсивность известковых скарнов обнаруживается в скарноворудных залежах, заместивших монолитные доломиты, но она возрастает в зонах долгоживущей локальной трещиноватости и максимальна в зонах дробления доломитов, вплоть до отсутствия в последних магнезиального или магнезиально-железистого боратного оруденения, включая единые минеральные формы нахождения бора и олова [8, 9, 13, 17, 19, 21].

В качестве примера приведем ритмично-полосчатые скарны долгоживущих зон дробления доломитов, различающиеся интенсивностью замещения их известковыми скарнами. На месторождениях Питкьянты сохраняется незамещенной форстеритовая зона, обрамляющая магнетит-шпинель-кальцит-диопсидовые ритмично-полосчатые скарны, полностью преобразованные в везувиановые с флогопитом агрегаты, наследующие текстурные особенности замещаемых скарнов. На Итеньюргинском проявлении скарнов в Восточной Чукотке частично сохраняются незамещенными не только форстеритсодержащие оторочки, но и отдельные участки магнетит-шпинель-кальцит-диопсидовых скарнов. В то же время ритмично-полосчатые скарны не только изменены с образованием флогопит-везувиановой ассоциации, но и испытывают замещение гранатом андрадит-гроссулярового состава, локально сопровождаемое перикристаллизацией магнетита. Примером полного их замещения известковыми скарнами являются ритмично-полосчатые скарны Северного участка Кличкинского рудного поля в Восточном Забайкалье и месторождения Железной горы в шт. Нью-Мексико, в США, магнезиально-скарновая природа которых устанавливается лишь редкими реликтами магнезиальных минералов в кальцифирах и по характерным текстурам, сохранным благодаря инертности магнетита [15].

Постмагматический характер проявления известково-скарновых изменений магнезиальных скарнов подчеркивается вовлечением в этот процесс приконтактных участков гранитоидов. Известково-скарновые новообразования имеют отчетливый инфильтрационный характер. Частичное исключение носят метаморфогенные их различия в зонах контактового метаморфизма доломитов, содержащих прослойки терригенного силикатного или алюмосиликатного состава, которые преобразуются в салитовые, везувиановые и андрадит-гроссуляровые с подчиненными железистыми флогопитом или амфиболом скарноиды. Последние изучались

в скарнорудных проявлениях боратов (пайгеита, вонсенита и харкерита) хр. Тас-Хаяхта в Якутии и гор Брукс и Из на Аляске и будут рассмотрены при описании этих типов оруденения.

В условиях наибольших глубин проявление известковых скарнов известно в качестве продукта изменения алюмосиликатных пород на Алданском щите [125 и др.], где они представлены пироксен-андрадитовыми породами. При этом гранат содержит до 30% гроссулярового минала, а клинопироксен представлен ферриавгитом. А.А. Маракушевым отмечена ассоциация граната с ортоклазом в измененных мигматитовых гнейсах. Локальное проявление известковых скарнов в экзоконтакте, несущем боратную минерализацию, известно только на месторождении Джейвилл, шт. Нью-Йорк, США, где вкрапленный вонсенит в магнетитовых рудах ассоциирует с салитом, ферриавгитом и амфиболом [263].

Известковые скарны в условиях беспериклазовой гипабиссальной фации глубинности представлены в качестве постмагматических инфильтрационных образований и по приконтактовым гранитоидам, и по шпинель-пироксеновым магнезиальным скарнам, изученным на Быстринском и Култуминском рудных полях, на Железном кряже и Ново-Ивановском месторождении людвигит-магнетитовых руд Восточного Забайкалья [2, 21]. Интрузивные породы в зоне контакта с магнезиальными скарнами преобразованы в существенно гроссуляровые известковые скарны. Мощность эндоконтактовых изменений не превышает 10 м. Шпинель-диопсидовые скарны преобразуются в гранат-пироксеновые; гранат представлен андрадитом с 20–30% гроссулярового минала, а пироксен — салитом с железистостью 15–30% и низким содержанием алюминия. Во всех изученных забайкальских месторождениях зоны с боратной минерализацией не подвергаются известково-скарновым изменениям. В рассматриваемой фации глубинности ассоциации известково-скарновых минералов с боратами известны и изучались на Инском месторождении в Горном Алтае и на месторождении Брайтенбрунн в Саксонии, ГДР [2, 21]. В обоих случаях они относятся к проявлениям магнезиально-железистых боратов в магнезиальных скарнах диопсидового состава, испытывавшим преобразование в маложелезистых салитовые породы, в которых людвигит замещен вонсенитом. На Инском месторождении вонсенит представлен разностью с железистостью 76% и ассоциирует с диопсидом и турмалином, а в Сан-Христоф, Брайтенбрунн, железистость бората, ассоциирующего с салитом и ильваитом, достигает 80–85%.

Высокожелезистые разности боратов серии людвигита—вонсенита являются характерными минералами известково-скарновых экзоконтактовых образований в рассматриваемой фации даже в тех случаях, когда последние являются метаморфогенными и образовались при замещении доломитсодержащих карбонатных пород с прослоями силикатного материала. Сказанное не означает метаморфического происхождения борсодержащих минералов, образующихся с замещением пироксена и карбонатного материала при поступлении бора с гидротермальными растворами в породы, силикатные и алюмосиликатные прослои в которых ранее преобразованы в салитовые или гранатовые: боратная минерализация наследует слоистость замещенных пород; в последних железистость вонсенита достигает почти 100%. К этому типу образований, вероятно всего, относятся вонсенитсодержащие скарноиды месторождения Камаиси в Японии [304, 305], железистость вонсенита в которых достигает 98% и салит-вонсенитовые руды месторождения Монки, Бургиллос дель Серо в Испании [264], в которых железистость бората составляет 100%. Подобные

образования характеризуют скарноиды, образованные и в менее глубоких условиях; сингенетичными и более поздними по отношению к известково-скарновым минералам в них являются высокожелезистые разновидности пайгеита и вонсенита и поздние образования харкерита (магнезиально-кальциевого борат- силикат-карбоната), изученные на месторождениях хр. Тас-Хаяхта в Якутии и гор Брукс и Из на Аляске [8, 13, 21, 22, 2, 24, 17, 19].

Еще большей интенсивности достигают процессы известково-скарнового замещения магнезиальных скарнов, в том числе и с боратной минерализацией, в периклазовой фации умеренных глубин. Наиболее изученными в этом отношении являются месторождения хр. Тас-Хаяхта и Селеняхского, кряжа в Якутии, скарновые ореолы гор Брукс и Из на Аляске, Аргыш-Таг и Темир-Тау в Горной Шории, Гавасайское рудное поле и месторождение Сюрень-Ата в Средней Азии и другие. Известково-скарновые преобразования в этих регионах выражаются в интенсивном проявлении аксинитовой минерализации и эпидотизации приконтактных гранитоидов и отчетливой зональности экзоконтактных известковых скарнов. Наибольший распространением пользуются известковые скарны, заместившие частично или почти полностью шпинель-диопсидовые (фас-сайтовые) магнезиальные скарны, лишь локально несущие боратную минерализацию.

В направлении от контакта с гранитоидами развиваются волластонит-гроссуляровые, гроссуляр-андрадитовые и салитовые скарны. Последние контактируют с незамещенными шпинель-диопсидовыми породами или содержат их реликты, отмечаемые иногда и в гранатовых скарнах. В случаях замещения людвигитсодержащих пироксеновых скарнов магнезиально-железистые бораты наследуются известковыми скарнами, но испытывают перекристаллизацию и изменение состава в более железистые ($f = 75-100\%$) разновидности вонсенитового состава (рис. 13). Отчетливая выдержанность состава магнезиально-железистых боратов в каждом из минеральных парагенезисов подчеркивает инфильтрационный характер минералообразования [21].

В более редких случаях известково-скарновое замещение проявлено в зоне форстеритовых скарнов. В табл. VII, 3 показано замещение форстеритового скарна с обильным магнезиолюдвигитом салитом, в свою очередь преобразуемым в гранат. Известковыми минералами наследуется радиально-лучистая структура людвигитового агрегата, но в их пределах борат неустойчив и замещен магнетитом. Еще реже известковые скарны развиваются в карбонатном обрамлении магнезиальных скарнов с боратной минерализацией. На Кебериньинском проявлении в хр. Тас-Хаяхта локально наблюдается замещение котоит-форстеритового мрамора агрегатом радиально-лучистого данбурита (см. табл. VII, 4), отражающее преемственность не только кальция, но и бора новообразованными силикатами [21], а железо фиксируется в виде вторичного магнетита — продукт замещения магнезиолюдвигита. Ни разу не обнаружено замещение известковыми скарнами суанитсодержащих магнезиальных скарнов — во всех возможных случаях фиксировалось его более ранее преобразование в людвигит.

В условиях пограничных с монтичеллитовой и периклазовой фациями глубинности известково-скарновые изменения магнезиальных скарнов сохраняют ранее рассмотренные особенности, но в них вовлекаются и внешние зоны карбонатного обрамления, несущие суанит-котоитовую минерализацию. Магнезиальные силикаты при этом не испытывают мине-

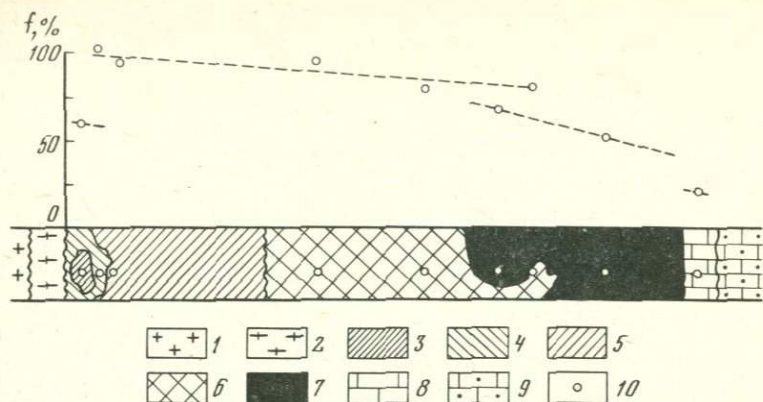


Рис. 13. Изменение железистости боратов серии людвигита при замещении рудоносных магнезиальных скарнов известковыми, уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта

1 — биотитовый гранит, 2 — роговообманковый гранит, замещаемый аксинитом, 3 — реликт постмагматического оливкового скарна с людвигитом в известковом скарне, 4 — андрадит-салитовый скарн с везувианом и вонсенитом, 5 — салитовый скарн с вонсенитом и магнетитом, 6 — магнетитовые руды с вонсенитом и салитом, 7 — людвигитовые руды с реликтовыми суанитом, диопсидом и форстеритом, 8 — форстеритовый кальцифир с вкрапленностью магнезиолюдвигита, 9 — периклазовый мрамор, 10 — места взятия проб и соответствующие им точки на диаграмме

рального преобразования, но суанит-котоитовые мраморы преобразуются в сахаит. В сопредельных с форстерит-сахайтовыми породами монтичеллитовых кальцифирах получает развитие харкеритовое оруденение, что наблюдается на Докучанском месторождении в хр. Тас-Хаяхта [22].

Известково-скарновому замещению в этой фации глубинности также подвергаются и терригенные прослои в известковистых доломитах, что отражено в стратифицированном распределении салитов, везувиана, феррофлогопита, железистых амфиболов, ксантофиллита и граната в мраморах. Эти текстурные особенности наследуются более поздним развитием пайгеитового, вонсенитового и харкеритового оруденения, изученного в пределах Титовского месторождения (по руч. Магнетитовому) в хр. Тас-Хаяхта и на Чыыбагалаахском проявлении в Селенняхском краже в Якутии, в контактовых ореолах гор Брукс и Из на Аляске. Перечисленные силикаты часто являются высокомагнезиальными, а пайгеит и вонсенит — высокожелезистыми [13, 17, 19, 24].

В настоящем разделе работы не приводятся характеристики разных типов боратного и борооловянного оруденения, так как они подробно рассматриваются позднее. В работе не освещаются известково-скарновые преобразования метасоматической зональности магматического этапа в монтичеллит-меринитовой и геленит-ларнитовой фациях глубинности вследствие отсутствия в этих скарновых образованиях боратного и оловянного оруденения.

Наиболее интенсивное замещение магнезиальных скарнов известковыми проявляется вдоль новообразованных трещин, достигая максимума в долгоживущих зонах локальной трещиноватости и зонах дробления доломитов [14]. Это выражается в почти полном замещении шпинель-диопсидовых пород салитом, железистыми амфиболами и магнийсодержащим везувианом в магнезиальных скарнах, в карбонатном ореоле которых развиты котоитсодержащие мраморы и появляется аксессуарный харкерит

в везувиановых мраморах. Примером таких преобразований магнезиальных скарнов служат участок Рид и водораздел рек Минт- и Лост-Ривер в контактовом ореоле гранитов горы Бруксна Аляске [13]. Ритмично-полосчатые магнетит-шпинель-кальцит-диопсидовые скарны месторождения Лост-Ривер, Касситерит- и Тин-Крик на Аляске почти полностью замещены везувианом при подчиненной роли феррофлогопита, железистых амфиболов и турмалина. Процесс известково-скарнового замещения в ритмично-полосчатых скарнах всех регионов тесно смыкается с процессами грейзенизации магнезиальных скарнов [8, 9, 13, 14] (см. табл. 3).

Характеризуя известково-скарновое замещение магнезиальных скарнов в целом, следует отметить следующие его геохимические особенности.

1. Сингенетичность эндоконтактовых известковых скарнов и постмагматического преобразования состава магнезиальных скарнов во флогопит- и клиногумит-хондродитовые породы.

2. Сингенетичность, но пространственную разобщенность формирования высокотемпературного боратного оруденения в магнезиальных скарнах и известково-скарнового замещения приконтактовых с гранитоидами шпинель-диопсидовых и фассаитовых скарнов.

3. Значительную, но уменьшающуюся преемственность магния замещаемых пород минералами известковых скарнов с ростом интенсивности этого процесса в ряду салит — амфибол — везувиан — гранат — волластонит, обнаруживающих последовательное образование. Это проявляется и в отношении преобразования умеренномагнезиальных боратов (людовигита и гулсита) и магномагнетита в крайнежелезистые их разновидности (вонсенита и пайгента) и в нормативный магнетит.

4. Формирование первичного боратного оруденения в магнезиальных скарнах предшествует замещению последних известковыми скарнами с появлением специфических минеральных форм нахождения бора и олова, часть которых до настоящего времени не установлена на собственно известково-скарновых месторождениях этих элементов.

5. Сопряженность инфильтрационного и диффузионного скарнообразования в пределах сингенетичного изменения магнезиальных скарнов и доломитовых мраморов с прослоями терригенного материала при отчетливом различии минеральных видов боратного оруденения и его более позднего образования по отношению к известково-скарновым минералам.

6. Сохранение в рассматриваемых известковых скарнах реликтов замещаемых магнезиально-скарновых пород и минералов и почти повсеместное сохранение зоны кальцифиров и доломитовых мраморов в их карбонатном обрамлении, равно как и текстурных особенностей ритмично-зональных магнезиальных скарнов даже в случае полного преобразования их шпинель-силикатной части.

Приведенные данные позволяют установить магнезиально-скарновую превращенную природу замещенных известковыми скарнами пород, что является необходимым для понимания эволюционного становления рудных месторождений железа, бора, олова и многих других элементов.

Процесс известково-скарнового замещения магнезиальных скарнов в значительной мере ответственен за геохимическое поведение магния при высокотемпературном минералообразовании. Увеличение железистости силикатов с последующим их замещением высококальциевыми и собственнокальциевыми силикатами определяет необходимость установить новые минеральные формы нахождения магния вне участков известково-скарнового преобразования, но в пределах скарнорудных залежей.

С этой точки зрения, благоприятной средой для накопления магния могут быть сингенетичные новообразования оливиновых скарнов по шпинель-диопсидовым, новообразования минералов группы гумита и появление магнийсодержащих карбонатов в кальцифирах и мраморах. В отношении оливина необходимость поступления дополнительных количеств магния была показана ранее и здесь рассматривается для иных постмагматических минералов магния.

Приведенный выше состав минералов группы гумита показывает, что содержание магния в них убывает в последовательности норбергит — хондродит — гумит — клиногумит, приближаясь к таковому в форстерите. Если принять во внимание взаимопрорастания хондродита и клиногумита с форстеритом и возникновение псевдоморфоз этих минералов по форстериту на постмагматическом этапе, то следует сказать либо о необходимости дополнительного магния для их образования, либо о выносе кремния при реакции замещения. Последнее, вероятно, должно было бы фиксироваться в минералах, содержащих большие количества кремния, но и в форстеритовых скарнах, и в кальцифирах таковые не образуются. Таким образом, в случае перераспределения кремния единственными новообразованиями могут быть форстерит или клиногумит, т.е. высокомагнезиальные силикаты, присутствие которых отмечается в доломитовых мраморах и периклазовых мраморах в соответствующих фациях глубинности. Но для этого потребуются новые, еще большие количества магния, так как магний замещенных на магматическом этапе доломитов уже усвоен форстеритом и периклазом. Еще с большим основанием это следует в отношении почти мономинеральных форстеритовых скарнов, замещаемых клиногумитом, а тем более — хондродитом.

На месторождениях хр. Тас-Хаяхта не являются редкими (подробно рассматриваемые позднее) случаи замещения карбонатной части форстеритовых и периклазовых мраморов высокомагнезиальными: разностями людовигита, цементирующими идеальные по форме форстерит, клиногумит и периклаз. Эти и другие примеры однозначно указывают, что карбонатная часть этих минеральных ассоциаций не могла быть кальцитовой, как это следовало бы ожидать из первично доломитовой природы кальцифигов и периклазовых мраморов и отсутствия миграции магния как во время второй фазы гранитизации доломитов [16, 21], так и в постмагматическом процессе известково-скарнового преобразования магнезиальных скарнов.

Специально проведенные исследования подтвердили гипогенное происхождение новообразований доломита и магнезита в карбонатном ореоле магнезиальных скарнов Титовского, Наледного и Снежного месторождений в Якутии и на Западном и Чингатайском месторождениях и в пади Дегтярка на Железном кряже в Восточном Забайкалье. Замещение, с нашей точки зрения, эндогенных образований магнезита отмечается на суанитовых месторождениях Сино-Корейского щита [199].

Прикладное значение устанавливаемых закономерностей в миграции и минеральных формах накопления определяется увеличением потенциальных возможностей формирования высокотемпературного боратного и борооловянного оруденения в преобразованных магнезиальных скарнах, метасоматическая зональность которых на магматическом и постмагматическом этапах усложнена высокомагнезиальными породами (форстеритовыми, оливиновыми, клиногумитовыми и хондродитовыми породами и новообразованием доломита и магнезита в кальцифирах и мраморах). При этом в возникающих известковых скарнах сохраняет-

ся возможность развития руд харкеритового состава и пайгеитового, и норденшильдитового оруденения на заключительных фазах ранней щелочной стадии на фоне уменьшения рН и температуры гидротермальных растворов.

Более подробная характеристика известково-скарновых образований по магнезиальным скарнам будет дана при анализе минеральных парагенезисов боратных и борооловянных руд, формирующихся на заключительных фазах ранней щелочной стадии эндогенного процесса.

Геохимия бора и олова в процессах формирования и высокотемпературного преобразования магнезиальных скарнов

Эволюционное изменение минеральных форм нахождения бора и олова и их преемственность на протяжении процессов формирования магнезиальных скарнов магматического этапа, постмагматического их преобразования и развития наложенных на магнезиальные известковые скарнов позволяет подтверждать или отрицать наличие генетической связи оруденения со скарнообразованием. С позиции прикладной геохимии это означает возможность рассматривать магнезиальные скарны магматического этапа либо как неотъемлемую часть общего эволюционного процесса эндогенного минерало- и рудообразования, либо лишь в качестве благоприятной петрохимической среды для локализации генетически чуждого оруденения. К сожалению, именно этот второй, альтернативный взгляд часто встречается в литературе. В настоящей работе разделяется и аргументируется генетическая связь скарно- и рудообразования и магматического, и постмагматического этапов [12–14, 22].

Фактические материалы изучения большинства советских и многих зарубежных месторождений железа, бора, олова, редких и цветных металлов в магнезиальных скарнах и литературные данные позволяют выявить геохимию бора и олова на протяжении всего эндогенного минералообразования [9, 13, 21 и др.]. В отношении рудного поля Лост-Ривер на Аляске геохимические циклы олова, бериллия и вольфрама изучены К. Сайнсбери и его коллегами [281].

Изучение минералов-индикаторов бороносности магнезиальных скарнов с позиций изоморфизма бора в силикатах было начато В.Л. Барсуковым [29–33, 37, 39, 21], продолжено А.Е. Лисицыным [109, 110, 112, 119] и другими исследователями [66]. Данные о содержании бора и олова в породообразующих и рудных минералах в скарнах Северо-Востока СССР приведены в работах И.Я. Некрасова [143, 144], а для месторождений Карелии – Р.А. Хазова [186].

Сравнение имеющихся данных указывает на значительное изменение в содержаниях бора и олова в породах и минералах для разных регионов [110, 143, 144, 186, 21] при отсутствии данных о химическом составе анализированных породообразующих минералов. Вследствие этого ниже характеризуются только тенденции, определяющие возможность концентрации бора и олова в предрудном этапе формирования магнезиально-скарновых месторождений (табл. 5).

Рассматривая этот вопрос, нельзя не отметить весьма низкого содержания бора (менее 20 г/т) и олова (3–5 г/т) в доломитах скарноворудных полей Северо-Востока СССР и Аляски, США. Следовательно, доломиты нельзя рассматривать как источник рудного вещества, регенерированного в процессе эндогенного минералообразования, но логично полагать, что

Таблица 5

Содержания бора и олова в породообразующих минералах магнезиальных и известковых скарнов и гранитоидов*

Стадия минералообразования	Минерал	Содержание, г/т	
		бора	олова
Магматическая становления магнезиальных скарнов	Форстерит	5-12	12
	Шпинель	7-42	8-14
	Пироксен	46-160	
	Пироксен	27-35	8-29
	Магнетит	70	До 100 000
Магматическая и постмагматическая становления интрузии	Плагиоклазы	17-20	-
	Калиевый полевой шпат	До 5	-
	Биотит	0-8	3-90
	Вонсенит	До 130 000	До 1000
Постмагматическая преобразования магнезиальных скарнов	Клиногумит	?	6-11
	Флогопит	До 9	241
Постмагматическая замещения магнезиальных скарнов известковыми скарнами	Салиты	300-400 (?)	7-14
	Паргасит	83-120	12-45
	Актинолит	-	-
	Тремолит	-	-
	Везувиан	300-16 800	43-85
	Гранаты	5-65	630-6230
	Аксинит	До 60 000	780-1350
	Турмалин	До 80 000	До 700

* По литературным данным; источники указаны в тексте.

поступление этих элементов происходило из магматического очага с трансмагматическими и гидротермальными растворами.

Наиболее ранними скарновыми минералами, возникающими при гранитизации доломитов в контакте с магматическим расплавом, являются основные плагиоклазы, клино- и ортопироксены (диопсид - фассаит, энстатит и гиперстен), магнезиально-железистые шпинели, магномангнетит и периклаз, получающие распространение во всех или некоторых фациях глубинности. Данные о наличии бора и олова в скарновом плагиоклазе, энстатите и периклазе отсутствуют. Их содержание в форстерите и шпинелях из скарнов Северо-Востока СССР оценивается И.Я. Некрасовым [143, 144] в 5-12 г/т бора и 12 г/т олова в форстерите и 7-42 г/т бора и 8-14 г/т олова в шпинелях. В.Л. Барсуковым установлено, что в алюминийсодержащих пироксенах околоскарновых пород содержание бора варьирует от 46 до 160 г/т при среднем значении 80 г/т, но снижается до 27-35 г/т при среднем 30 г/т в менее глиноземистых их экзоконтактных разностях [21]. Содержания олова в клинопироксенах составляют 8-29 г/т [144]. Аномальное содержание олова до 10% установлено в магнетите ритмично-полосчатых магнетит-шпинель-кальцит-диопсидовых скарнов месторождения Лост-Ривер на Аляске американскими исследователями Дж. Десборо и К. Сайнсбери [236] при содержании бора 70 г/т. Исследование этого магнетита показало наличие обильных мельчайших кристалликов касситерита в магнетите, образованных при распаде высокотемпературного оловосодержащего феррошпинелида.

В постмагматический этап бор и олово фиксируются в составе поро-

дообразующих минералов гранитоидов, преобразованных магнезиальных скарнов и известковых скарнов, замещающих и алюмосиликатные породы, и магнезиальные скарны.

Плагиоклазы гранитоидов обнаруживают возрастающие содержания бора 17–120 г/т с увеличением их основности от альбита (№ 4) до лабродора (№ 50) по данным А.Е. Лисицына и В.Г. Хитрова [112], но до 100–210 г/т, по данным М. Бертолани [21]. Анализ содержания олова в олигоклазах и андезилах гранитных интрузий Северо-Востока СССР показал их стерильность в отношении олова [143] при сохранении тенденции увеличения содержания бора от 5 до 45 г/т с ростом основности плагиоклазов от 7 до 65% анортитового минала.

Полевые шпаты (микроклин и ортоклаз) характеризуются отсутствием олова и весьма низкими (около 5 г/т) содержаниями бора [143].

Аналогичные содержания бора установлены И.Я. Некрасовым в биотите при отчетливом накоплении олова в этом минерале. Содержания олова возрастают от 3 до 90 г/т пропорционально увеличению железистости биотита от 57 до 74%. Олово не обнаружено в мусковитизированных и хлоритизированных разностях этого минерала, отмеченных в Верхне-Тирехтяхском батолите хр. Тас-Хаяхта и в Саханьинском массиве Селенянского края, в зоне контакта которых развиты скарноворудные тела.

Олово обнаруживает отчетливую тенденцию к накоплению в акцессорных минералах гранитоидов: до 160 г/т в цирконах, до 184 г/т в гранатах, но до 3300 г/т в титанитах [143]; эти данные отсутствуют для гранитоидов магнезиально-скарновых рудных полей. Исключение составляют данные о гранитах Лост-Ривер, Аляска [283], согласно которым содержание олова в биотитах достигает 250 г/т, а в минералах тяжелой фракции — 2250 г/т. В настоящее время установлено наличие непрерывного изоморфного ряда титанит — малайяит (оловянного аналога титанита), обнаруженного в Малайзии, Японии и Англии. В Девоншире малайяит является сопутствующим минералом боросиликатного оруденения.

Данные М. Форназери [184] показывают, что бор обнаруживает резко выраженное накопление в вулканических стеклах при подчиненном нахождении в виде вонсенита как акцессорного минерала в породах калиевой вулканической фации Центральной и Южной Италии. Содержание бора в вулканических породах варьируют от 205 г/т (вулкан Вико) и 141 г/т (вулкан Чимино) до 77 (горы Альбани) и 53 и 25 г/т (Флегрейские поля и о-в Искья соответственно).

Акцессорный борат железа — вонсенит встречается в пустотах трахитовых пород вулканов Чимино и Оза, в пустотах туфов близ Туоро, в Пьянуро, в кратере сольфатар Поццуоли, в лавах Везувия и о-ва Вулькано. Вонсениты в пустотах вулканических пород вулкана Чимино, гор Альбани (Оза) и о-ва Вулькано образовались в процессе остывания пород и ассоциируют с санидином, апатитом, ранним кристобалитом, поздним тридимитом и цеолитами. В Оза распространена ассоциация вонсенита с меллитом и перовскитом [10].

В преобразованных магнезиальных скарнах установлено изоморфное вхождение бора в хондродиты в количествах 80–7110 ppm от атомного содержания кремния [251] с максимальным его накоплением в высокофтористых (F = 85–94%) разностях минерала. Содержание олова в клиногумитах Северо-Востока СССР не превышает 6–11 г/т [143].

Флогопиты скарноворудных зон этого региона содержат до 9 г/т бора и 176–1450 г/т (при среднем значении 241 г/т) олова.

Минералы известковых скарнов скарноворудных полей хр. Тас-Хаяхта

тах и Селеняхского кряжа обнаруживают наличие в них бора и олова. В пироксенах салитового состава установлено 7-14 г/т олова и 300-400 г/т бора, в паргаситах 83-120 г/т бора и 12-45 г/т олова; актинолиты и тремолиты почти не содержат бора и олова.

Везувианы содержат 300-16800 г/т бора при 43-85 г/т олова, в то время как гранаты обнаруживают 5-65 г/т при среднем 28 г/т бора, но 630-6230 г/т олова. Высокие содержания олова обнаруживает и аксинит: 780-1350 г/т [143, 144].

Содержания олова в минералах известковых скарнов Лост-Ривер составляют для везувиана 770, для граната - 2500, для турмалина - 700 г/т [281].

Приведенные данные показывают, что ни бор, ни олово не образуют самостоятельных минеральных форм нахождения на магматическом и раннем постмагматическом этапах становления и усложнения метасоматической зональности магнезиальных скарнов и отвердевания интрузивов. На этих этапах изоморфное вхождение бора осуществляется в плагиоклазах и фтор-гидроксилсодержащих силикатах. Только в вулканогенных породах трахитового состава бор частично концентрируется в вонсените при преобладающем вхождении в алюмосиликатные стекла. Лишь в известково-скарновом процессе образуются борсодержащие алюмосиликаты (везувиан и бороалюмосиликаты: аксинит и турмалин). Содержания бора в пироксенах обнаруживают возрастание, пропорциональное содержанию алюминия, и убывают с понижением температуры образования магнезиальных и известковых скарнов.

Данные И.Я. Некрасова о содержании бора в салитах на порядок выше данных других исследователей [110], вероятно, являются следствием недостаточной чистоты анализируемого материала: для одного из образцов указывается ассоциация пироксена с аксинитом [143, с. 171 и 239, обр. 076]; о других такая информация не приводится, но они отобраны из руд.

Содержания олова в породообразующих минералах обнаруживают отчетливую тенденцию к наиболее высоким значениям их в разностях, в составе которых присутствует трехвалентное железо или титан: в магнетите скарнов магматической стадии, в биотитах гранитоидов и их акцессориях, в вонсените из лавовых пустот, флогопитах и известково-скарновых силикатах. Содержания олова в последовательно образующихся генерациях минералов на фоне снижения температуры убывают. Так, если в магматическом этапе возникают феррошпинелиды с 10% олова, то в ранних постмагматических магнетитах оно не превышает 0,45%, а более поздние его генерации практически стерильны в отношении этого элемента.

Изоморфная емкость магнетита, граната и аксинита в отношении олова при их образовании уменьшается с понижением температуры. Происходит распад с появлением в этих минералах тонкой вкрапленности касситерита как наиболее инертной формы нахождения олова [236, 85]. Этого не происходит с оловосодержащими магнезиально-железистыми боратами [17, 19, 21] и в изоморфной серии титанита - малайита. Последние являются концентраторами олова как в магматическом, так и постмагматическом процессах.

Бор изоморфно замещает алюминий в магматогенных минералах, но кремний - в постмагматических [29, 30, 41, 42].

Приведенные данные о наличии бора и олова в породообразующих минералах, несмотря на их явную недостаточность, свидетельствуют о

присутствии и бора, и олова в трансмагматических и гидротермальных растворах до образования боратного и оловянного оруденения, а следовательно, об отчетливой преемственности дорудного процесса и: рудообразования, оптимальные условия становления которого осуществляются при постмагматическом минералообразовании. Именно с этого этапа начинается непрерывная эволюция минеральных форм существования бора в виде боратов, борокарбонатов и других индивидуальных соединений, а олова как оловосодержащих боратов (минералов серии людвига — вонсенита, серии гулсита — лайгеита, норденшильдита) и собственных минералов (касситерита, станнина и шоенфлайсита), многие из которых изучены в настоящее время.

Глава 3

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТИПЫ ОРУДЕНЕНИЯ НА МАГНЕЗИАЛЬНО-СКАРНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ

Ниже рассматриваются высокотемпературные процессы становления оруденения, сопутствующие процессам формирования магнезиальных скарнов магматического и раннего постмагматического этапов. В последний объединяются все типы магнетитового, боратного и борооловянного оруденения, образующиеся сингенетично с постмагматическим образованием магнезиальных скарнов, преобразованием их состава и замещением наложенными известковыми скарнами, что в целом составляет раннюю щелочную стадию эндогенного метасоматического процесса. Естественно, что при этом имеют место весьма сложные генетически различные сочетания минеральных типов оруденения железа, бора и олова и значительные их вариации даже в пределах рудных залежей, месторождений, рудных полей и провинций.

Проведенные исследования особенностей сростаний рудных и породообразующих минералов и явлений замещения их ранних генераций более поздними с отчетливым изменением состава замещаемых и новообразованных одноименных минералов или их разностей в пределах единых изоморфных серий позволяют на примере конкретных месторождений проследить эволюцию становления высокотемпературных типов оруденения. Наиболее характерной особенностью последних является отчетливая преемственность состава замещаемых пород составом рудных минералов, по-разному проявленная даже в пределах ранней щелочной стадии [13, 21] и выражающаяся в корреляции составов рудных и породообразующих минералов [24, 15].

Целеустремленные исследования магнезиально-скарновых месторождений коллективами ИГЕМ и ГЕОХИ АН СССР, ВИМС МГ СССР и других учреждений за последние два десятилетия полностью изменили ранние представления о скарновых месторождениях. Это подтверждается установлением магнезиально-скарновой природы многих месторождений железа, бора, олова, редких и цветных металлов и фтора, минеральные формы нахождения которых видоизменяются на протяжении эндогенного и гипергенного минералообразования. Открыты десятки новых минеральных видов бора и олова, отсутствующих во многих современных справочниках даже в тех случаях, когда установлено их породообразующее значение для отдельных регионов. Этим определяется необхо-

димось их краткой минералогической характеристики в настоящей работе с указанием литературных источников, посвященных этим минералам. Минералогии эндогенных боратов посвящены полностью или частично три издания: Л.И. Шабынин, Н.Н. Перцев, С.В. Малинко "Условия нахождения и диагностические признаки борных минералов скарновых месторождений" [207], С.М. Александров, В.Л. Барсуков, В.В. Щербина "Геохимия эндогенного бора" [21] и Н.Н. Перцев "Парагенезисы борных минералов магнезиальных скарнов" [156], в которых почти отсутствуют сведения об оловосодержащих боратах и иных минералах олова в скарновых месторождениях.

Региональные и локальные различия представительности разных минеральных видов магнетитового, боратного и борооловянного оруденения и их эволюция определяют необходимость выделения крайних типов их проявления: раннего магнетитового оруденения при отсутствии или подчиненном развитии эндогенных боратов; раннего магнезиального боратного оруденения, сопровождаемого последующим развитием магнезиально-железистых боратов; замещенного раннего боратного оруденения более поздним и сингенетичного развитию известковых скарнов по рудосным магнезиальным скарнам и т.д. в пределах ранней щелочной стадии постмагматического минералообразования с характеристикой их оловоносности.

Магнетитовая минерализация магматического этапа

Как отмечалось ранее, отложение шпинели в магнезиальных скарнах и кальцифирах характеризует только магматический этап их образования и подтверждается изучением всех магнезиально-скарновых контактов всех фаций глубинности [93, 125, 126, 21, 199, 158]. Факты обрастания магнетита шпинелью, обнаруживаемые в ритмично-полосчатых магнезиальных скарнах, возникающих в процессе магматического замещения доживущих зон дробления доломитов, свидетельствуют об отложении магнетита в этих скарнах на магматическом этапе минералообразования [199, 9, 13, 14]. Отсутствие данных химического анализа как следствие невозможности механического разделения страстаний шпинели и магнетита не позволяет дать характеристику химического состава этой самой ранней генерации магнетита, но не исключено, что микрометоды позволяют установить его высокую магнезиальность. Об этом косвенно свидетельствует состав минералов этой серии, обнаруживаемых как наиболее ранние образования при изменении обломков доломитов, заключенных в лавах Везувия, которые являются магнезиоферритом и имеют железистость до 20–25% по содержанию минала нормативного магнетита, $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$.

Исследование состава магнетита, проведенное Дж. Десборо и К. Сайн-сбери [236], показало наличие в нем до 10% олова, 1500 г/т марганца, 3000 г/т бериллия и 15000 г/т цинка; содержания магния и алюминия не определялись. Авторами подчеркивается, что, несмотря на неизвлекаемость микроворстков касситерита, образующегося при распаде высокотемпературного феррошпинелида, россыпи оловоносного магнетита в будущем станут объектом промышленного освоения.

Проведенное нами микроскопическое изучение магнетитов из ритмично-полосчатых магнезиальных скарнов магматической стадии Питкяранты в Карелии, Северного участка Кличкинского рудного поля в Восточном Забайкалье, Ярославского рудного поля в Приморье, Итеньюргин-

ского проявления в Восточной Чукотке, Лост-Ривер, Касситерит- и Тин-Крик по п-ове Сьюард, Аляска, США, и месторождения Сяньхуалин в КНР (последнее — по материалам М.П. Материкова) позволило обнаружить наличие видимого касситерита внутри кристаллов магнетита только в образцах из КНР. Оловоносность и состав раннего магнетита заслуживают детального исследования.

Наибольшие количества магнетита, густая вкрапленность которого подчеркивает текстурные особенности ритмично-полосчатых скарнов долгоживущих зон дробления доломитов, характеризуют их магнетит-шпинель-кальцит-диопсидовые разности, кстати, и наиболее распространённые; в обрамляющих их форстеритовых кальцифирах Итеньюргинского проявления и шпинель, и магнетит отсутствуют. Магнетитсодержащие форстеритовые ритмично-полосчатые скарны частично проявлены в Питкярантском рудном поле [199, 200]. Магнетитсодержащие ритмично-полосчатые скарны не могут рассматриваться как высококачественные магнетитовые руды. В то же время бесспорно их геохимическое значение и с позиций расшифровки генезиса скарнов, и с позиций индикатора потенциальной оловоносности месторождения. Ранний магнетит, будучи инертным минералом, наследует текстуры магнезиальных скарнов, сохраняя их даже в случаях полного преобразования всех иных сингенетичных ему минералов [9, 13, 14].

Характерной особенностью магматического рудообразования является широкое развитие железосодержащих магнетита и плеонаста при отсутствии боратов. Как отмечалось, содержание бора в ранней генерации магнетита составляет лишь 70 г/т.

Каковы же причины опережения железом бора на магматическом этапе скарнообразования, но противоположные тенденции миграции бора при постмагматическом замещении скарнов?

Для ответа на этот вопрос следует обратиться к рассмотрению эволюции минеральных форм накопления железа в магнезиальных скарнах в зависимости от физико-химических условий формирования последних при магматическом замещении доломитов. При геохимическом анализе становления метасоматической зональности магматического этапа подчеркивалась низкая железистость образующихся силикатов кальция и магния (пироксена, форстерита, монтичеллита и т.д.) и периклаза. Единственное исключение составляла шпинель, железистость которой закономерно уменьшается в направлении от контакта скарнов с расплавом в сторону карбонатного обрамления. Максимальные содержания герцининового минала составляют до 40% [199]. Присутствие шпинели в виде вкрапленности лишь частично увеличивает общее содержание железа в скарнах в целом. Тем не менее эта характеристика применима только к тем скарновым образованиям, которые формировались в условиях закрытой или приближающейся к таковой физико-химической системе, а именно к скаернам, замещающим монолитные доломиты, и в меньшей мере к жилым скаернам, развитым по однократным тектоническим нарушениям доломитов (на пересечении разломов и по зонам трещиноватости, консолидированных при скарнообразовании магматического этапа).

Скарнообразование в долгоживущих зонах тектонического дробления доломитов в большей мере отвечает открытым физико-химическим системам, в которых явления тепло-массопереноса и дегазации проявлены наиболее интенсивно. Ускоренная эволюция рН трансмагматических растворов определяет прохождение минералообразования ранней щелоч-

ной стадии метасоматического процесса на магматическом этапе скарнообразования до кристаллизации гранитного расплава.

Следовательно, различие миграционных особенностей железа и бора заключается, помимо иных причин, в возможности этих элементов образовывать в расплаве определенные соединения, фиксирующие химические формы их нахождения. За исключением гранитов рапакиви, с внедрением которых генетически связывается образование ритмично-полосчатых, обогащенных магнетитом, скарнов Питкьярантского рудного поля, все остальные ритмично-полосчатые скарны, испытывающие постмагматическое преобразование в редкометалльные "грейзены", локализованы в контактах биотитовых гранитов, аляскитов, аплитов и риолитов. Главными породообразующими минералами интрузий являются кварц, калиевые полевые шпаты и олигоклаз при подчиненном развитии биотита. В приконтактных частях интрузий не наблюдается ассимиляционного обогащения расплава кальцием и магнием (табл. 6). Явления ассимиляции или генетическая связь с интрузиями гранитного и монцонитового состава характеризуют проявления ритмично-полосчатых скарнов с появлением в последних высокомагнезиальных магнетит-форстеритовых скарнов на месторождениях Восточного Забайкалья, Приморья, Калифорнии, Невады, Юты, Монтаны и других регионов. В таких скарнах процессы кислотной стадии весьма ограничено отмечаются в пироксеносодержащих ритмах, а в зонах кальцифиоров значительна магнезиолюдвигитовая минерализация ранней щелочной стадии постмагматического этапа. Необходимость тщательного изучения зависимости элементарного вида оруденения в ритмично-полосчатых скарнах и метасоматитах от состава активной интрузии не вызывает сомнения, так как именно с лейкократовыми гранитоидами генетически связаны и наиболее крупные редкометалльные и фторные скарновые месторождения.

Процесс кристаллизации расплава сопровождается отделением летучих компонентов и ряда катионов, в том числе железа и олова, при наличии в расплаве зарождающихся алюмосиликатных каркасов, которые до момента полного его затвердевания приобретают индивидуальный минеральный облик порфировидных выделений полевых шпатов и плагиоклазов. Экспериментальные изучения расплавов Дж. Бокрисом [223] позволяют предполагать наличие в них цепочек метасиликатного состава и проявление полимеризации с образованием алюмосиликатных анионов.

Этим предопределяется возможность расплава фиксировать бор в виде $B^{+ \downarrow \downarrow}$, что тождественно $Al^{+ \downarrow \downarrow}$, близко к состоянию $Si^{+ \downarrow \downarrow}$ [41], и обеспечивает вхождение бора в состав плагиоклазов на этапе частичной кристаллизации расплава. Возможность изоморфного вхождения бора в алюмосиликаты приводит к уменьшению его миграционной способности и невозможности образования собственных минералов на магматическом этапе формирования скарнов. Низкая химическая активность бора в трансмагматических растворах фиксируется его присутствием в ранних пироксенах (см. табл. 5).

Незначительно железо, олово и бор накапливаются в биотите гранитоидов, в котором для Тин-Крик и месторождения Лост-Ривер отмечается 140 и 210 г/т олова и 50 г/т бора [282]. Учитывая малые содержания биотита в породе, его роль как концентратора и бора, и олова очень мала. Об этом свидетельствуют и содержания бора и олова в гранитах Итеньюргинской интрузии: 100 и 10 г/т соответственно [113].

Таким образом, тектоническая обстановка формирования магнезиальных скарнов не только определяет становление первичной метасо-

Т а б л и ц а 6

Химический состав гранитов Западной Аляски и Восточной Чукотки (в %) *

Месторождение	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Тин-Крик	76,5	12,8	0,10	0,82	0,10	0,44	4,1	4,3
Пост-Ривер	74,8	12,9	0,13	0,62	0,53	1,2	3,3	4,5
Итеньюргинское	71,4	13,9	Не опр.	Не опр.	Не опр.	1,5	3,2	5,1

* По данным [282 и 114].

матической зональности различного минерального состава, но и возможность отторжения железа и олова из расплава в магматический этап скарнообразования в долгоживущих зонах дробления доломитов [9, 13, 14, 16]. В зонах же локальной трещиноватости, а тем более в скарновых зонах образование минералов железа по монокристаллическим доломитам осуществляется в постмагматический этап, и все более отчетливой становится тенденция к синхронности, а затем и опережения железа бором [126, 127, 2, 17, 21]. Отметим, что отторжение олова от расплава в открытых физико-химических системах подтверждается новообразованиями касситерита из газов вулкана Этна [232], но по мере перехода к закрытым системам отложение оловосодержащих минералов отчетливо происходит в постмагматический этап [7-10, 12-14, 17, 19, 21].

В абиссальных условиях появление магнетита магматической стадии образования скарнов отмечено А.А. Маракушевым в окоლოსкарновых породах Таежного месторождения [131, 132], где эта генерация минерала характеризуется наличием вростков ильменита; более поздние постмагматические генерации магнетита в различных участках месторождения опережают, сингенетичны или образуются позднее людвигита. Боратное оруденение Таежного месторождения подробно рассматривается в работах В.Л. Барсукова и других [36, 37], А.А. Маракушева [125, 126], Д.П. Сердюченко и других [171] и Л.И. Шабынина [194, 200].

Приведенный материал новый, еще недостаточно изучен, но позволяет более полно представить эволюционное развитие процессов рудообразования на всех этапах, включая и магматический этап, о котором в современной литературе о скарновых месторождениях отсутствуют сведения, крайне необходимые для геохимии и немаловажные для развития геохимических поисков скарновых месторождений многих металлов и иных видов сырья.

Магнетитовые месторождения с локальным проявлением людвигитового оруденения

Железорудные месторождения с локальным проявлением людвигитовых руд как единственного или почти единственного минерального вида нахождения бора характеризуют многие регионы мира. В СССР они известны на Алтае (Инское), в Горной Шории (Аргыш-Таг, Темир-Тау), в Восточном Забайкалье (Железный кряж, Ново-Ивановское, Ново-Базановское и Ново-Култуминское, Трубачевское, Западное и др.), в Приморье (Ильмовское, Евсеевское) и многие другие. За рубежом они

изучены на о-ве Скай в Шотландии, в Болгарии (Крумово и др.), в Румынии (Окна-де-Фер), ГДР (Сан-Христоф и Пёла в Саксонии), в Швеции, в КНР, в США (Вест-Спринг и Бавана в шт. Юта, Рид в шт. Вашингтон, Риверсайд в Калифорнии, Джейвилл и Клифтон, шт. Нью-Йорк и ряд других). Приведенный перечень месторождений включает только те из них, где на большей части рудной зоны отчетливо прослеживается опережение боратной минерализации интенсивно проявленным развитием магнетитовых руд, а ранние минералы бора представлены высоко- и умеренно железистыми разностями магнезиолюдвигита и собственно людвигита или вонсенитом при подчиненном развитии флюоборита. Эти и все другие месторождения бора и олова характеризуются образованием на постмагматическом этапе эндогенного минералообразования. Вне зависимости от географического расположения они объединены общим геохимическим критерием: боратное оруденение возникает при минимально-достаточной химической активности бора в гидротермальных растворах и во времени является поздним (или сингенетичным) по отношению к магнетитовому оруденению.

Прежде чем приступить к изложению материалов исследования, приведем краткую минералогическую характеристику эндогенных боратов.

*Магнезиально-железистые бораты
серии людвигита — вонсенита,
их химический состав и классификация*

Магнезиально-железистые бораты серии людвигита — вонсенита являются наиболее распространенными минералами, характерными только для месторождений магнезиально-скарновой формации. Редкие исключения составляют только крайне железистые разности вонсенита — аксессуарного постмагматического бората в вулканогенных породах Италии [243, 244, 10]. Всестороннее изучение ортоборатов магния и железа проведено автором настоящей работы или по его инициативе и непосредственным участием [1—10, 13—15, 17, 19—24, 37, 48, 69, 98, 139, 140, 159].

Имеющиеся данные позволяют со всей достоверностью утверждать наличие в природе не только собственно магнезиальных и крайне железистых разностей, но и всех промежуточных по железистости при осуществлении неограниченного изоморфизма магния и двухвалентного железа в минералах серии людвигита — вонсенита. Изменчивость химического состава этих боратов обобщается формулой $(M^{2+}M^{3+}M^{4+})_3[BO_3]O_2$, учитывающей широкие пределы изо- и гетеро-валентного изоморфизма магния, двухвалентного марганца, двух- и трехвалентного железа, алюминия, титана, олова, ванадия и других металлов, но не бора в их природных разностях. В большинстве случаев состав магнезиально-железистых боратов может быть выражен как $(Mg, Fe^{2+})_2Fe^{3+}[BO_3]O_2$ или характеризоваться только содержанием железистого минала $Fe_2^{2+}Fe^{3+}[BO_3]O_2$ (f) мол.%.

Прецизионным кристаллохимическим исследованием [140] подтвержден сделанный ранее вывод [2, 48] об упорядоченном, а не статистическом характере замещения магния двухвалентным железом, который единообразен лишь в пределах подгрупп магнезиолюдвигита (f = 0—25%), людвигита (f = 25—75%) и вонсенита (f = 75—100%). Справедливость и необходимость выделения указанных подгрупп в боратах серии людвигита—вонсенита подтверждаются особенностями их минеральных ассо-

циаций [21, 24, 2] и геохимическими особенностями их образования с замещением раннего боратного оруденения.

Кроме неограниченного изоморфизма магнезия и двухвалентного железа в боратах серии людвигита — вонсенита (табл. 7), весьма распространено вхождение в его состав двухвалентного марганца (табл. 8), количества которого составляют около 0,2 вес.%, что соответствует менее 1% марганцевого минала $Mn_2^{2+}Fe^{3+}VO_3O_2$, и только на месторождениях Солонго и Бурятия и Титовском в хр. Тас-Хаяхта в людвигите и вонсените соответственно достигает 10 и 6 мол.% (рис. 14, а). Это является не только отражением региональной специфики, что характеризует месторождение Солонго, но и тенденцией обогащения марганцем поздних генераций вонсенита, образующихся в процессе известково-скарнового замещения магнезиальных скарнов.

Почти постоянно в составе рассматриваемых магнезиально-железистых боратов устанавливается наличие алюминия (табл. 9), изоморфно замещающего трехвалентное железо, но не бор [2, 5, 165]. На рис. 14, б отчетливо видно, что, несмотря на присутствие алюминия в разностях боратов любой железистости, его количества достигают 40–45 мол.% алюминиевого минала $Mg_2AlVO_3O_2$ только в разностях магнезиолюдвигитового состава [288, 233, 159, 83]. Алюминийсодержащие разности магнезиолюдвигита образуются с замещением шпинели и являются типоморфными минералами карбонатного обрамления скарнов и котоитсодержащих мраморов [17].

Содержания титана в рассматриваемых минералах редко превышают 0,2% TiO_2 . Исключение составляют магнезиолюдвигиты из скарнового ореола Тажеранской интрузии в Прибайкалье, в которых титан на 40–80% замещает трехвалентное железо [90]. Авторы исследования предлагают называть эти разности титанолюдовитом при содержании титанового минала $(Mg_{2,50}Ti_{0,50}^{4+})_3VO_3O_2$ менее 50%, а при больших его содержаниях — азопроитом, состав которого выражается $(Mg_{0,94}Fe_{0,06}^{2+})_2 \cdot (Fe_{0,35}^{3+}Ti_{0,37}^{4+}Mg_{0,28})VO_3O_2$. Предполагается, что в азопроите около 10% позиций Fe^{3+} занято только четырехвалентным титаном без компенсации зарядов либо титан в минерале частично трехвалентен. В других месторождениях содержания титанового минала в магнезиолюдвигите составляет 0,5–8% (см. рис. 14, в) [17].

Особенности генезиса титансодержащих разностей людвигита определяются их образованием с замещением ранних минералов титана в мраморах и кальцифирах карбонатного обрамления магнезиальных скарнов. Изучение полихромных магнезиолюдвигитов в кальцифирах руч. Кид в ореоле Наледной интрузии в хр. Тас-Хаяхта и массива горы Брукс на Аляске однозначно свидетельствуют, что титансодержащие внутренние зоны кристаллов боратов постепенно сменяются почти безжелезистыми оторочками магнезиолюдвигита ($f = 3–5\%$). Такие полихромные людвигиты ассоциируют в кальцифирах с алюминийсодержащими магнезиолюдвигитами и котоитом [13, 17].

Характерной особенностью боратов серии людвигита — вонсенита является постоянное присутствие олова в их составе, количества которого обнаруживают региональную изменчивость. Наименьшая оловоносность установлена в магнезиолюдвигите из месторождений Окна-де-Фер в Румынии и Крумово в Болгарии, в людвигите из месторождения Большая Гора в Горной Шории и в вонсените Инского месторождения в Горном Алтае, не превышающая тысячные и десятитысячные доли процента (определения Л.С. Сукневой в образцах нашей коллекции) [143, 145]. Содержания

Таблица 7

Химический состав ромбических магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита и бонаккордита, их никелевого аналога

Компоненты	Магнезиолюдвигит, 0—25%										
	Коротковское, Восточное Забайкалье [83]	Падь Токочная, Восточное Забайкалье [2]	Тажеран Прибайкалье [80]	Лемхи, Айдахо, США [290]	Титовское, Якутия [2]	Крестмор, Калифорния, США [288]	Даван, Гавасай, Киргизия [2]	Корколле, Италия [217]	Хольтон, КНДР [132]	Рид, шт. Вашингтон, США [289]	Хольтон, КНДР [290]
SiO ₂	Не опр.	0,37	1,75	0,90	1,19	Не опр.	1,00	0,45	0,49	—	0,46
TiO ₂	1,39	0,06	14,78	Не опр.	0,11	1,50	0,08	0,25	0,20	0,10	Не опр.
SnO ₂	Не опр.	Не опр.	0,00п	Не опр.	Не опр.	0,24	Не опр.	0,14	Не опр.	0,20	Не опр.
Al ₂ O ₃	12,70	0,47	0,38	2,08	11,14	10,97	3,04	4,02	7,49	2,00	3,02
Fe ₂ O ₃	21,72	34,64	15,37	35,90	25,88	22,59	36,95	32,68	27,32	36,77	28,92
B ₂ O ₃	18,58	15,91	18,30	14,59	16,89	18,15	16,78	17,79	17,10	16,84	16,30
FeO	0,70	3,32	5,04	5,14	4,74	5,60	5,46	6,38	7,42	8,16	8,52
MnO	Не опр.	0,04	0,11	Сл.	0,10	0,02	0,02	0,17	0,10	0,16	0,14
MgO	44,91	35,25	45,09	36,42	40,13	40,67	32,17	37,95	37,81	35,77	29,69
CaO	—	5,09	0,35	Сл.	—	—	2,24	—	—	0,14	4,48
CO ₂	—	4,00	—	—	—	—	1,76	—	—	—	5,53
Прочие	—	0,30	—	5,40	0,12	0,60	0,20	0,20	1,97	0,02	2,45
С у м м а	100,00	99,27	100,77	100,43	100,20	100,34	98,60	100,13	99,90	100,26	99,61
Содержание минерала (в мол.%)											
железистого	0,9	5	6	7	7	7	9	9	10	11,5	14
марганцевого	—	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
алюминиевого	44,7	1,5	1	5	40	40	12	16	30	8	14
титанового	3,2	0	65	—	0	3,8	0	0,5	0	0	—

Примечание. В статье Де Ваала и других [235] о никелевом аналоге людвигита — бонаккордите, данные о котором в таблице отмечены*, формула минерала приведена как $(Ni_{0,93}Co_{0,025} \cdot Mo_{0,015}Mn_{0,001}Si_{0,01})_2 Fe_{1,05}^{3+}B_{0,99}O_5$ или $Ni_2FeBO_3O_5$; компоненты формулы отмечены в таблице знаком +.

Таблица 7 (продолжение)

Компоненты	Магнезиолюдвигит, 0—20%								Людвигит, f = 25—75%		
	Тажеран, Прибайкалье [90]	Казахстан, [109]	Доно, Восточное Забайкалье [2]	Покровское, Восточное Забайкалье [2]	Хатанкоу, КНР [216]	Чингатайское, Восточное Забайкалье [2]	хр. Джугджур, Хабаровский край [59]	Лебедино, Якутия [127]	Бродфорд, Скай, Шотландия [302]	хр. Джугджур, Хабаровский край [59]	Аранасское, Якутия [56]
SiO ₂	—	1,92	0,31	1,62	1,64	1,26	—	0,60	1,28	0,46	0,23
TiO ₂	7,35	0,02	Не опр.	0,07	Не опр.	0,16	0,31	Не опр.	0,30	0,31	—
SnO ₂	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,15	Не опр.	0,00п	Не опр.	Не опр.	0,30
Al ₂ O ₃	1,30	1,88	0,94	0,10	2,36	2,90	1,37	1,26	2,25	2,62	—
Fe ₂ O ₃	23,18	36,49	36,25	39,96	32,02	33,83	36,20	39,05	35,31	33,56	37,67
B ₂ O ₃	18,28	14,26	16,16	13,62	15,52	14,05	16,20	17,74	15,74	16,50	13,80
FeO	10,80	10,58	11,57	16,03	13,22	15,32	15,80	15,17	16,36	17,60	20,73
MnO	0,30	0,09	Не опр.	0,20	0,11	0,42	2,78	0,24	0,29	4,20	—
MgO	37,39	32,59	31,86	28,12	31,55	27,76	27,90	29,03	28,33	25,30	27,00
CaO	0,43	1,15	1,01	—	0,31	—	—	—	0,07	—	—
CO ₂	—	1,11	1,29	—	—	—	—	—	—	—	—
Прочие	1,12	0,99	—	—	—	—	—	—	0,63	—	0,10
Сумма	100,15	100,08	99,39	99,87	96,73	96,15	100,56	99,09	100,56	100,47	98,43
Содержание минерала (в мол.%)											
железистого	14	16,5	17	20	20	21	23	23,5	25	26	27
марганцевого	1	0	0	0	0	1	6	0	0	8	—
алюминиевого	5	9	3	0	10	14	6	6	10	11	—
титанового	39	0	—	0	—	0	1	—	1	1	—

Таблица 7 (окончание)

Компоненты	Людвигит, $f = 25-75\%$		Вонсенит, $f = 75-100\%$						Бонаккордит
	Титовское, Якутия [2]	Риверсайд, Калифорния, США [17]	Инское, Горный Алтай [2]	Титовское, Якутия [2]	Титовское, Якутия [2]	Камаиси, Япония [304]	Джейвилл, шт. Нью-Йорк, США [263]	Монки, Бургилос, Испания [264]	Барбертон, Южная Африка [235] *
SiO ₂	1,81	1,26	He опр.	0,37	0,70	1,16	—	—	+
TiO ₂	0,26	0,01	He опр.	0,01	0,66	0,11	0,13	—	He опр.
SnO ₂	He опр.	0,00n	—	0,46	0,25	0,25	He опр.	0, n	He опр.
Al ₂ O ₃	1,18	4,62	—	1,74	—	—	1,45	0,22	He опр.
Fe ₂ O ₃	32,61	30,65	35,57	31,62	32,94	29,84	29,59	29,51	31,9
B ₂ O ₃	14,10	13,54	12,67	12,80	13,54	13,24	13,13	12,40	13,1
FeO	32,31	35,24	40,92	43,89	45,52	48,72	53,06	54,14	52,7
MnO	0,29	0,46	0,23	2,88	1,91	0,62	0,27	0,20	+
MgO	17,21	13,99	6,29	6,15	4,73	1,51	0,55	0,28	+
CaO	0,35	0,48	1,70	0,08	0,36	1,60	—	0,05	He опр.
CO ₂	—	—	—	—	—	1,14	—	—	He опр.
Прочие	0,10	—	0,09	0,36	0,10	1,60	1,80	—	+
С у м м а	100,15	100,58	97,47	100,36	100,71	99,54	99,98	96,87	97,7
Содержание минерала (в мол.%)									
железистого	55	62	78,5	76	85	95	98	100	0
марганцевого	0	2	0	8	5	1,5	0	0	0
алюминиевого	5	15	—	5	0	—	7	0	0
титанового	0	0	—	0	2	0	0	—	0

Таблица 8

Содержания марганца в ромбических магнезиально-железистых боратах серии людвигита – вонсенита [17]

Номер п/п	Месторождение, регион	Содержание MnO, %	Fe ²⁺ Fe ³⁺ BO ₃ O ₂ , мол. %
1	Акба и Джума, Средняя Азия	0,55	0
2	Хр. Джугджур, Дальний Восток	2,32	12
3	То же	2,78	23
4	"	4,20	26
5	Солонго, Бурятия	6,76	30
6	Титовское, Якутия	1,57	57
7	То же	2,14	63
8	"	3,45	76
9	"	2,88	76
10	"	3,25	83
11	"	1,91	85
12	Вулкан Чимино, Италия	1,44	87
13	Камаиси, Явата, Япония	0,62	95
14	Джейвилл, Нью-Йорк, США	0,27	98

Таблица 9

Состав алюминийсодержащих разностей ромбических магнезиально-железистых боратов серии людвигита – вонсенита [17]

Номер п/п	Месторождение, регион	Mg ₂ AlBO ₃ O ₂ , мол. %	Fe ²⁺ Fe ³⁺ BO ₃ O ₂ , мол. %
1	Коротковское, Забайкалье	45	0,5
2	То же	32	4,6
3	Титовское, Якутия	30	5,5
4	То же	40	7,5
5	Крестмор, Калифорния, США	40,5	7,5
6	Хр. Джугджур, Дальний Восток	17	7,5
7	Яхтон, Узбекистан	37	8,5
8	Корколле, Колли Альбани, Италия	16	8,6
9	Гавасай, Киргизия	11	11,3
10	Рид, шт. Вашингтон, США	9	11,5
11	Итеньюргинское, Восточная Чукотка	26	12,5
12	Хольтон, Суан, КНДР	13,8	14
13	То же	10	14,5
14	Чаш-Тепе, Средняя Азия	11	15
15	Мазар-Тал, Средняя Азия	22	16
16	Казахстан	9	16,5
17	Хутанкоу, КНР	10	20
18	Чингатайское, Восточное Забайкалье	14	21
19	Ново-Ивановское, Восточное Забайкалье	9	23
20	Лебединое, Якутия	6	23,5
21	Бродфорд, о-в Скай, Шотландия	10	25
22	Хольтон, Суан, КНДР	15	26
23	Эфкачан, Селенняхский кряж, Якутия	8,8	29

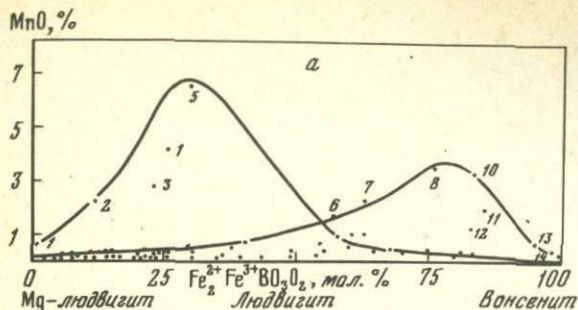
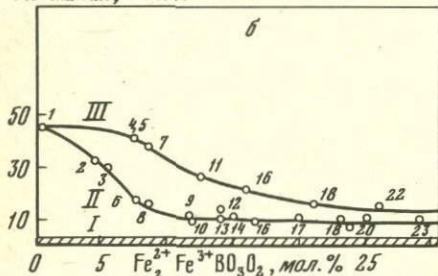
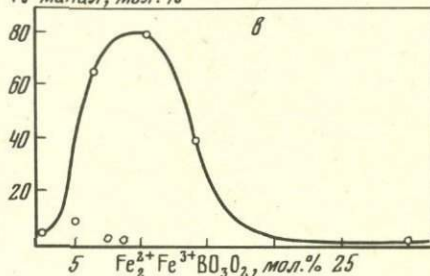


Рис. 14. Изменение содержания марганца (а), алюминия (б) и титана (в) в магнизиально-железистых боратах серии людвигита — вонсенита. Цифры на графиках соответствуют номерам в табл. 8 и 9 (пояснения в тексте)

Al-минерал, мол. %



Ti-минерал, мол. %



олова в магнизиолюдвигитах из месторождений Восточного Забайкалья составляют сотые и десятые доли процента. Наибольшие количества олова до 1,65—2% установлены в среднежелезистых людвигитах месторождения хр. Тас-Хаяхта [146, 23, 21, 17, 19].

Проведенный нами анализ более 200 мономинеральных фракций боратов серии людвигита — вонсенита по многим регионам и месторождениям (рис. 15) подтвердил основной вывод И.Я. Некрасова и других об избирательном накоплении олова в людвигитах средней железистости ($f = 50\%$) при меньших содержаниях в магнизиолюдвигитах и вонсенитах. При этом были установлены аномальные содержания олова в некоторых разностях магнизиально-железистых боратов на месторождениях хр. Тас-Хаяхта и на Итеньюргинском проявлении. Дополнительные исследования установили их принадлежность к моноклинным магнизиально-железистым боратам серии гулсита—пайгеита [13, 17, 19]. Методом мессбуауэровской спектроскопии установлено вхождение олова в состав магнизиально-железистых боратов обеих серий в четырехвалентном состоянии с замещением трехвалентного железа [23], подтвержденное в отношении гулсита независимыми исследованиями американских ученых [292].

Сопоставление наших данных с данными И.Я. Некрасова [143] выявляет идеализированность приведенной им зависимости содержания олова от железистости боратов серии людвигита—вонсенита. В действительности максимальные содержания олова варьируют для разностей идентичной железистости в каждом рудном теле, залежи, месторождении, рудном узле и регионе, что необходимо учитывать при оценке оловоносности людвигитовых руд.

В целом степень замещения трехвалентного железа оловом в людвигитах средней железистости не превышает 2% и очень мала в разностях магнизиолюдвигитового и вонсенитового составов. Максимальные содер-

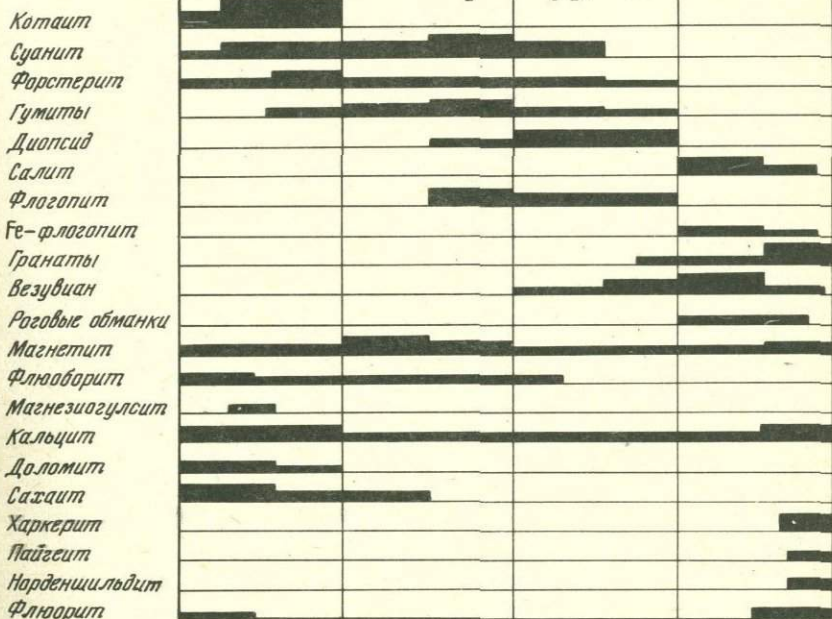
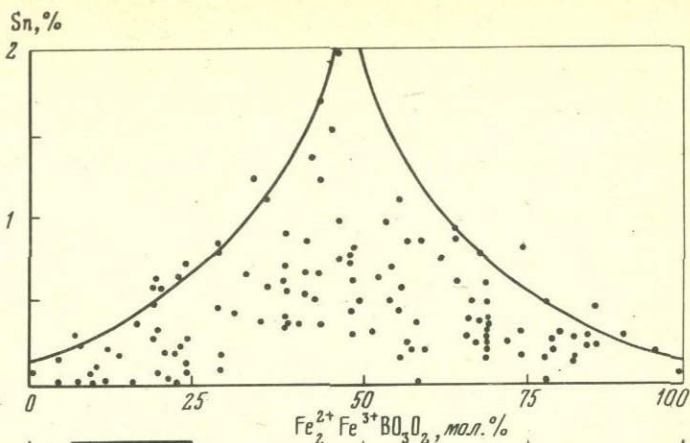


Рис. 15. Изменение содержания олова в ромбических боратах серии людвигита — вонсенита, их корреляция с железистостью боратов и типоморфные минеральные ассоциации магнезиолюдвигита, людвигита и вонсенита. Точки соответствуют данным анализа образцов из коллекции автора из разных месторождений

жания олова характерны для наиболее высокотемпературных разностей людвигита, замещающих форстеритовые, оливинные, флогопитовые и пироксеновые скарны с суанитовым оруденением, а также развивающиеся в карбонатном обрамлении ритмично-полосчатых скарнов. Более полно эти вопросы обсуждаются при рассмотрении генезиса борооловянных руд.

Находки никель- и ванадийсодержащих магнезиально-железистых боратов единичны. Бонаккордит $Ni_2Fe^+ [BO_3]O_2$ обнаружен

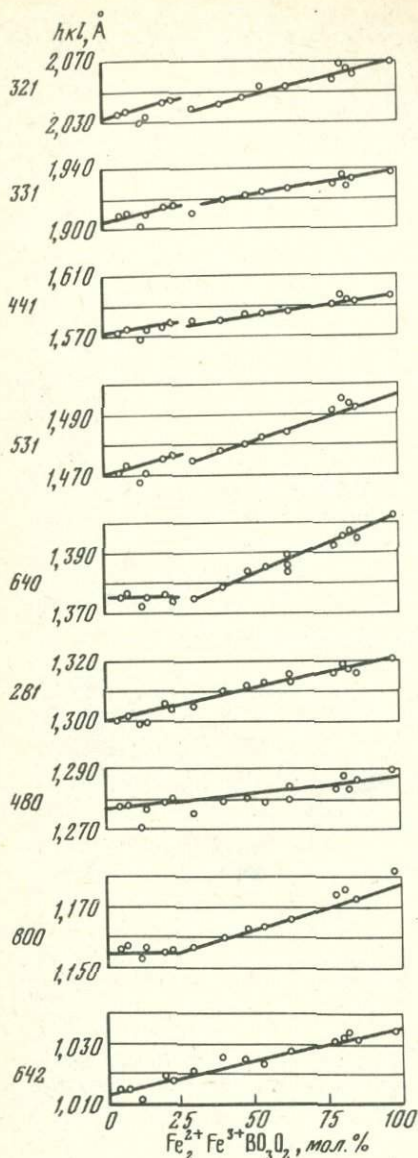


Рис. 16

Рис. 16. Зависимость межплоскостных расстояний в рентгенограммах боратов серии людовгита — вонсенита от их состава

Рис. 17. Зависимость ИК-спектров поглощения от состава боратов серии людовгита — вонсенита
 $\nu_{3,5}$ — асимметричное валентное колебание,
 ν_2 — симметричное неплоское колебание,
 $\nu_{4,6}$ — асимметричное деформационное колебание

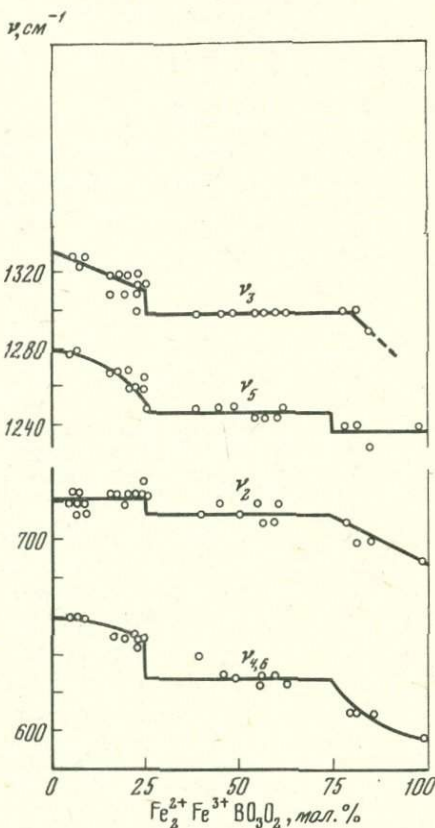


Рис. 17

в Южной Африке [235], а ванадийсодержащий магнезиолюдвигит $(Mg_{9,7,3}Fe_{2,4}Ca_{0,3})_2 \cdot (Fe_{7,5}^{3+}Al_{1,9}V_4^{3+}Ti_2^{4+})[BO_3]O_2$ установлен Н.Б. Харрисом на проявлении Людвиг-Проспект в Неваде (устное сообщение).

Кристаллическая структура боратов серии людовгита — вонсенита изучена сравнительно недавно [296, 301], а затем уточнена в отношении конкретных по составу их разностей [233, 48, 124, 139, 140, 243, 244 и др.]. Ранними исследованиями установлена их принадлежность к ромбической сингонии с пространственной группой $P_{bam}D_{2h}^9$, а также располо-

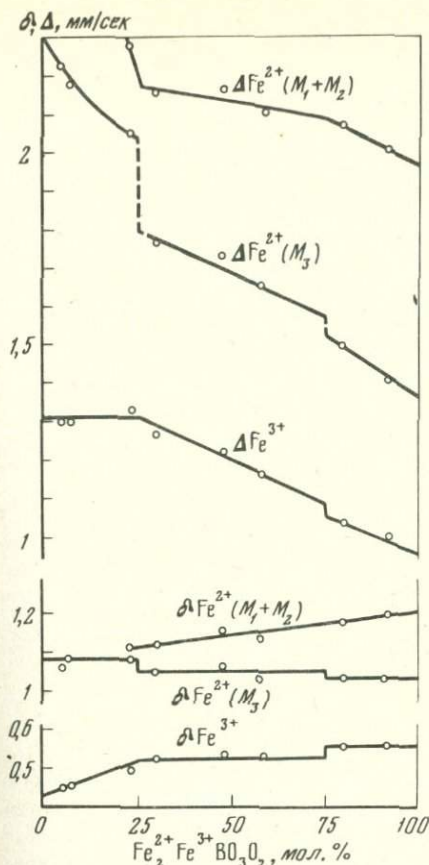


Рис. 18

Рис. 18. Зависимость ГР-спектров поглощения от состава боратов серии людовигита — вонсенита

Δ — величина квадрупольного расщепления, δ — величина химического сдвига относительно поглощения в нержавеющей стали; данные характеризуют двух- и трехвалентное железо боратов

Рис. 19. Упорядоченный (нестатистический) характер замещения катионных позиций магния двухвалентным железом в боратах серии людовигита — вонсенита по данным кристаллохимических и мессбауэровских исследований

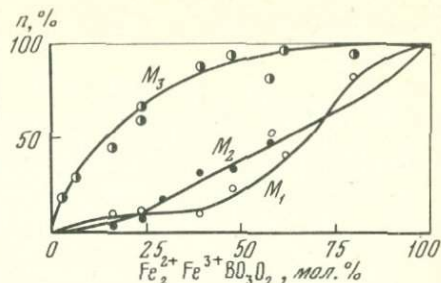


Рис. 19

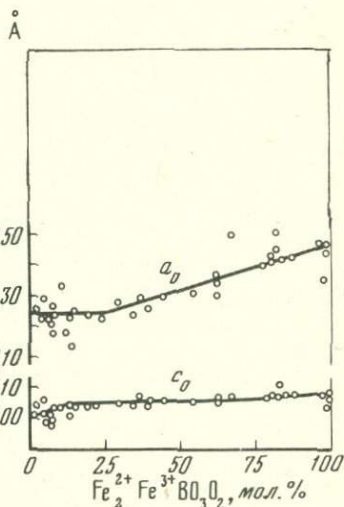


Рис. 20

Рис. 20. Изменение параметров элементарной ячейки боратов серии людовигита — вонсенита в зависимости от их железистости

жение двухвалентных катионов по трем позициям в кристаллической решетке с кратностью 2:4:2, обозначаемым далее как M_1 , M_2 и M_3 . Последующее изучение [48] выявило не статистический, а упорядоченный характер замещения магния двухвалентным железом в элементарной ячейке боратов по позициям, различным для подгрупп магнезиолюдвигита ($f = 0-25\%$), людовигита ($f = 25-75\%$) и вонсенита ($f = 75-100\%$), отраженный в нелинейном, ступенчатом изменении их структурных парамет-

ров. Применение рентгенометрических методов исследования монокристаллов [139, 140] и порошков методами ИК- и ГР-спектроскопии [20, 23, 69, 98] уточнило выявленные закономерности (рис. 16–18).

Исследования однозначно подтверждают упорядоченный характер изоморфного замещения в пределах выделенных подгрупп в серии людвигита–вонсенита со следующей последовательностью заполнения двухвалентным железом позиций магния: M_3 , M_2 и M_1 . Действительно, если в магнезиолюдвигите это замещение проявлено только в позиции M_3 , то в людвигитах преимущественно замещается позиция M_2 и частично M_1 , а в вонсенитах — преимущественно M_1 и частично M_2 (рис. 19). Сочетание примененных методов обеспечивает точность определения железистости боратов, соизмеримую с точностью химического анализа [5, 21, 94, 159]. Изменение параметров элементарной ячейки боратов серии людвигита — вонсенита также фиксирует выявленные закономерности (рис. 20).

В отличие от кристаллохимических характеристик физические свойства боратов (удельный вес, микротвердость, отражающая способность, прозрачность и другие) в пределах всей серии людвигита — вонсенита изменяются линейно [262, 5, 21] и здесь не рассматриваются. Необходимо отметить, что прозрачность магнезиолюдвигита ($f = 0–15\%$) и изменение цветов плеохроизма его алюминий- и титансодержащих разностей в петрографических шлифах является надежным диагностическим признаком для визуальной оценки его состава (железистости и т.д.).

Образование магнезиально-железистых боратов рассматриваемой серии характеризует высокотемпературный постмагматический этап (раннюю щелочную стадию) преобразования магнезиальных скарнов всех фаций глубинности, но не наблюдается в магнезиально-известковых скарнах геленит-монтчеллитового и ларнит-мервинитового составов. Отсутствуют они или очень редки в ритмично-полосчатых скарнах с примитивной зональностью [9, 12–14]; единичные их проявления обнаружены автором в карбонатном обрамлении таких скарнов на месторождении Железная Гора в Нью-Мексико, США, ранее изученных Р. Дженсом [253]. Изменения состава магнезиально-железистых боратов отражают эволюцию рН, Eh, температуры, химической активности бора и железа в растворах при формировании разных минеральных типов сингенетического имруднения [4, 6, 15, 21, 146 и др.] и коррелируются с составом сопутствующих минералов.

*Гидроксофторобораты магния
серии флюоборита — ночерита,
их химический состав и классификация*

В этой изоморфной серии объединяются ортобораты магния с общей формулой $Mg_3[BO_3](F, OH)_3$, соотношения фтора и гидроксил-иона в которых варьируют в широких пределах: фтористость боратов изменяется в природных разностях от 25 до почти 100% [9, 12, 21, 55, 59, 62, 63, 68, 156, 161, 199, 225, 228, 245, 255 и др.]. Все разности флюоборита и ночерита являются гексагональными и принадлежат к пространственной группе $C_{6h}^2 - P6_3/m$.

Кристаллическая структура флюоборита с содержанием фтористого минала $Mg_3BO_3F_3$ [F, %] 30% изучена И. Такеучи [294]. Исследования Х.С. Мамедова и Н.В. Белова [124] показали, что в структуре флюоборита повторяются мотивы диортосиликатов типа TSH, но вместо впи-

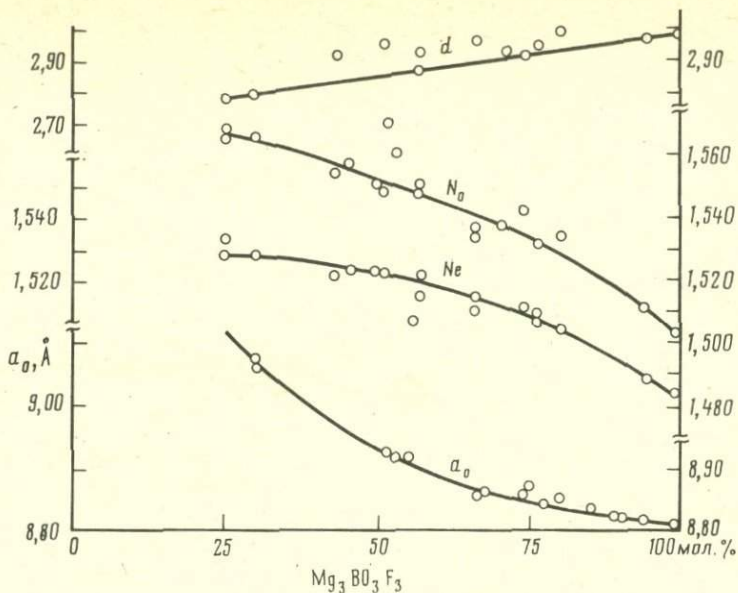


Рис. 21. Изменение параметра элементарной ячейки, показателей преломления и удельного веса гидроксофтороборатов серии флюорборита — ночерита в зависимости от их фтористости

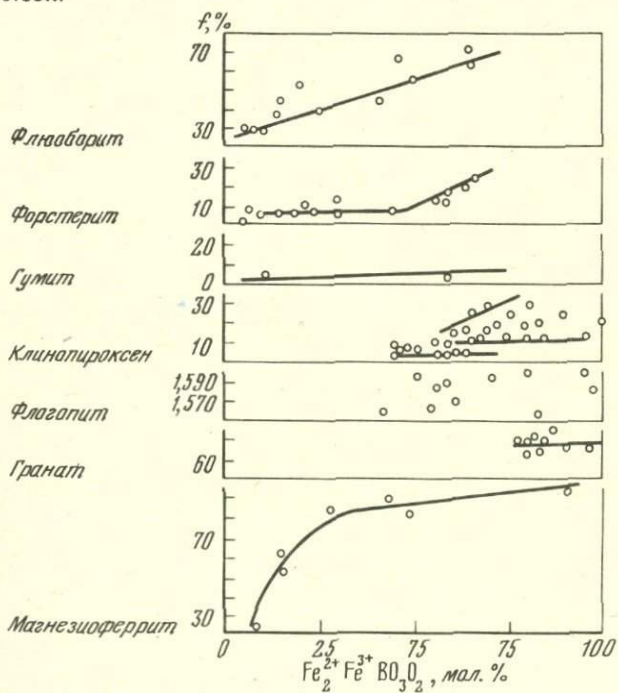


Рис. 22. Корреляция составов флюорборита, форстерита, гумитов, клинопироксенов, флогопита, граната и магнетита с составом боратов серии людовигита — вонсенита

Таблица 10

Состав и минеральные ассоциации гидроксофтороборатов серии флюоборита — ночерита

Месторождение, регион	Фтористость бората, %	Минеральная ассоциация	Литературный источник
Коротковское, Забайкалье	25	Магнезиолюдвигит, клиногумит, кальцит	[83]
Хр. Джугджур, Дальний Восток	27	То же	[59]
Таллгруван, Норберг, Швеция	30	"	[63]
Холь-Тон, Суан, КНДР	40	"	[309]
Доно, Восточное Забайкалье	43	"	[68]
Хр. Тас-Хаяхта, Якутия	46	Людвигит, клиногумит	[156]
То же	50	Людвигит, клиногумит, магнетит	[156]
Килкрист, о-в Скай, Шотландия	50	Магнезиолюдвигит, клиногумит	[302]
Крестмор, Калифорния, США	52	То же	[12]
Аркия, Восточное Забайкалье	56	Магнетит, касситерит, кальцит	[84]
Гава-Сай, Киргизия	57	Людвигит, клиногумит	[68]
Снежное, хр. Тас-Хаяхта, Якутия	57	Людвигит, клиногумит, магнетит	[156]
Хр. Тас-Хаяхта, Якутия	60	Людвигит, магнетит	[156]
Итеньюргинское, Восточная Чукотка	61	Магнетит, касситерит, флогопит, флюорит	[9]
Стерлинг-Хилл, Нью-Джерси, США	62	Фрачклинит, виллемит, флюорит, пирохроит	[12]
Питкяранта, Карелия	66	Магнетит, касситерит, флогопит, кальцит	[240]
Хр. Джугджур, Дальний Восток	66	Магнетит, хондродит, флогопит, тремолит	[59]
Хр. Тас-Хаяхта, Якутия	70	Магнетит, хондродит, людовигит	[156]
Хоуп, Сан-Бернардино, Калифорния, США	71	Флюорит, тремолит	[228]
Средняя Азия	75	Флюорит, хлорит, кальцит	[156]
Хр. Тас-Хаяхта, Якутия	75	Кальцит	[156]
Беатрис, Зелёбин, Малайзия	76	Флюорит, флогопит, тремолит, касситерит	[59]
Магнетитовое, Алдан, Якутия	77	Магнетит, флогопит, кальцит, флюорит	[161]
Питкяранта, Карелия	78	Магнетит, флогопит, кальцит, флюорит, хлорит	[161]
Хр. Тас-Хаяхта, Якутия	80	Флогопит, магнетит, флюорит, людовигит, серпентин	[156]
Карагайлы-Актас, Казахстан	82	Селлаит, флюорит, флогопит, циннвальдит	[62]
Сяньхуалин, КНР	82	Хондродит, флогопит, флюорит, касситерит	[156]
Ночера, Италия	96	Флюорит, селлаит, флогопит, амфибол, гематит	[225, 245]

санных в тригональные призмы двухэтажных групп $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ в этом борате в основании пустующих призм находятся параллельные треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$. Сопоставление данных о величинах параметров элементарной ячейки указывает на незначительное уменьшение c_0 , но на нелинейное и значительное уменьшение параметра a_0 с увеличением фтористости минерала (рис. 21). Характер замещения гидроксил-иона фтором, вероятно, является статистическим. Данные о диагностике минералов серии флюоборита — ночерита подробно освещены в литературе [55, 59 и др].

Изучение парагенезисов гидроксофтороборатов магния [59, 55, 156, 12, 24] позволяет предложить их генетическую классификацию с выделением малофтористых ($F = 25-50\%$), умеренно фтористых ($F = 50-75\%$) и высокофтористых ($F = 75-85\%$) разновидностей флюоборита с сохранением названия "ночерит" за крайне фтористыми разновидностями ($F = 90-100\%$). Минеральные ассоциации выделенных подгрупп гидроксофтороборатов различны (табл. 10) и характеризуют не только процессы минералообразования рассматриваемой ранней щелочной стадии, но и процессы "грейзеннизации" магнезиальных скарнов с отчетливо проявленной тенденцией возрастающей фтористости и гидроксофтороборатов, и сопутствующих минералов [59, 12].

В настоящей разделе рассматриваются только малофтористые разновидности флюоборита, обнаруживающие более раннее или сингенетичное образование по доломиту, ассоциирующие с магнезиолюдвигитом, но не возникающие в качестве реакционных минералов при замещении последнего, т.е. образующиеся в раннюю щелочную стадию постмагматического процесса. Е.Н. Граменициком установлено пропорциональное увеличение фтористости флюоборитов в ассоциации с магнезиально-железистыми боратами по мере увеличения железистости последних, подтвержденное и дополненное последующим исследованием [24], что показано на рис. 22. Во всех случаях устанавливается генетическая связь боратов серии флюоборита — ночерита с магнезиальными скарнами, включая аподоломитовые жеоды Ночеры (Италия).

Геохимическое значение гидроксофтороборатов магния определяет их роль как индикатора фтора гидротермальных растворов; в этом смысле они подобны рассмотренным ранее гидроксофторосиликатам группы гумита (клиногумита, хондродита и др.), развивающихся с замещением форстерита магнезиальных скарнов. Кроме того, они со всей очевидностью подтверждают существование гидроксофтороборатов калия и натрия как форм переноса бора гидротермальными растворами, экспериментально изученными в качестве таковых Г.Е. Курильчиковой [99, 100, 26, 27].

Формирование магнетитового оруденения и людвигитовой минерализации

В работах А.А. Маракушева [129, 130] о боратном оруденении в магнезиальных скарнах убедительно доказывается положение о более высокой подвижности борат-ионов по сравнению с миграционной способностью высокогидратированных соединений, обеспечивающих поступление железа в гидротермальных растворах в зону отложения. Это правильное по сути положение, справедливое при рассматриваемом далее собственно боратном оруденении, оказывается не столь очевидным в отношении формирования раннего магнетитового оруденения, где людвигитовая

минерализация является более поздней [15, 21]. Явление развития магнезиолюдвигита и людвигита с замещением более ранних магнезиоферрита и магнезийсодержащего магнетита не редкость.

Проведенное изучение руд многих советских и зарубежных месторождений и рудопроявлений позволяет полагать, что в этом случае следует говорить не об исключении из правил, а о недостаточной химической активности бора в ранних флюидах и гидротермальных растворах для образования магнезиальных боратов даже при замещении карбонатных пород (от доломитов до эндогенных образований магнезита). Минимально-достаточные химические активности бора, необходимые для возникновения собственных минералов бора с замещением доломитов при отсутствии магнетита, фиксируются появлением малофористых гидроксофтороборатов магнезия — флюоборитов (F около 25%), отмеченным на некоторых месторождениях и, в частности, в Пиренеях [293], более подробно рассматриваемых при характеристике оруденения, представленного магнезиальными боратами. Флюоборит устанавливается в качестве сингенетического или позднего минерала и в магнетитовых рудах, не содержащих людвигита [161]. Собственно-магнетитовые месторождения магнезиально-скарновой формации в этом отношении не изучены, вследствие чего здесь рассматриваются те магнетитовые месторождения, где хотя бы локально проявлена боратная минерализация.

Имеющиеся данные о таких месторождениях или их отдельных участках позволяют говорить о развитии магнетитового оруденения с замещением: а) всех скарновых зон метасоматической колонки от шпинель-пироксеновой или флогопитовой зоны до форстеритовых кальцифиров с появлением вкрапленности магнезиолюдвигита только с замещением реликтового или новообразованного доломита в кальцифирах с возможным присутствием флюоборита; б) только шпинельсодержащих пироксеновых скарнов и форстеритовых скарнов с появлением людвигита по магнетитовым рудам последней зоны как позднего образования, но развитием людвигитового оруденения по карбонатному обрамлению скарнов; в) шпинель-пироксеновых скарнов и всех внешних скарновых зон, включая форстеритовые скарны и кальцифиры, с появлением во всех них людвигита. Сказанное относится к магнетитовым рудам, образующимся в раннюю щелочную стадию постмагматического рудообразования, предшествующих явлениям замещения магнезиальных скарнов известковыми на поздней фазе рассматриваемой стадии. Такое разграничение стало возможным на основании установленных закономерностей корреляции состава магнетита и магнезиально-железистых боратов с составом сосуществующих породообразующих минералов магнезиальных и наложенных известковых скарнов на качественной [2, 21], а затем и на количественной основе [24] с последующим уточнением.

Случаи а—в представляют собой соответственно частичное, достаточно полное и почти полное совпадение во времени минимально-достаточных и достаточных химических активностей железа и бора для образования магнезиально-железистых боратов и магнетита с замещением боратами: а) только магнезийсодержащих карбонатов (в присутствии магнетита или железа в гидротермальных растворах); б) и магнетита; в) и магнезиальных силикатов, и в этом плане они являются эволюционным продолжением формирования магнетитового оруденения от магматического этапа (в ритмично-полосчатых скарнах долгоживущих зон дробления доломитов, рассмотренных ранее) к постмагматическому рудообразованию ранней щелочной стадии. Изучение Западного и Восточного месторожде-

ний Быстринской группы и зон Рудничная, Главная, Широкий лог и пади Дегтярка на Железном кряже в Восточном Забайкалье, где проявлена локально интенсивная магнезиолюдвигитовая минерализация в магнетитовых рудах, позволило установить их формирование в зонах дорудной локальной трещиноватости, а магнезиолюдвигита — по зонам дробления и форстеритовых скарнов, и магнетитовых руд [1, 14]. Эти месторождения и месторождения Таежное и Лебединое Алданского щита [125—127, 156, 194, 200] характеризуются отсутствием или ограниченным локальным проявлением магнезиальных боратов, опережающих становление магнетитовых руд и рассматриваемых позднее. Стоит отметить, что устанавливается тенденция уменьшения интенсивности дизъюнктивной до-скарновой, сингенетичной скарнообразованию и внутрирудной тектоники с увеличением глубинности формирования месторождений, хотя таковая локально проявлена и в пределах Алданского щита, например на Таежном месторождении и в развитии пироксенового скарна по трещинам в мигматовых гнейсах с появлением магнетитовой минерализации [199], и на ряде флогопитовых месторождений этого региона. При развитии оруденения в метасоматически-измененных монолитных доломитах на месторождениях всех фаций глубинности боратное оруденение опережает магнетитовое, вплоть до отсутствия последнего и появляющегося при наложении известковых скарнов с замещением магнезиально-железистых боратов [9, 13, 14].

*Корреляция составов сосуществующих боратов
серии людвигита — вонсенита
и окислов серии магнезиоферрита — магнетита*

Исследование показало, что в процессе минералообразования ранней щелочной стадии имеет место закономерное изменение железистости разновидностей минералов обеих серий в зависимости от их образования в различных по минеральному составу зонах метасоматической колонки с уменьшением железистости в направлении от контакта с магматической, а в абиссальных условиях и алюмосиликатной породой, к карбонатному обрамлению скарнов. Эта зависимость представлена на рис. 22.

Ранние генерации магнетита в предельном случае характеризуются изменением содержания железистого минала $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ (нормативного магнетита) от 92% до магнезиоферрита $MgFe_2^{3+}O_4$. При этом в шпинель-пироксеновых скарнах и их флогопитизированных разностях железистость магнетита варьирует от 92 до 83%; в магнетитах, замещающих форстеритовые скарны и их флогопитизированные разности или преобразованные в клиногумит, от 83 до 75%; в окислах железа в форстеритовых кальцифирах и доломитах железистость составляет от 75% до весьма малых значений. Указанные пределы приведены на основании уточнения корреляционных особенностей, показанных на рис. 22, и данных в табл. 11, 12. Их графическое выражение несколько идеализировано в том отношении, что инфильтрационный характер скарно- и рудообразования выравнивает составы породообразующих минералов и замещающих их рудных минералов, которые в этих условиях теоретически должны быть постоянны. Практически это тоже подтверждается, но не столь строго, о чем свидетельствует график (см. рис. 14), построенный по данным о составе магнезиально-железистых боратов [21], из которого следует, что и в пределах одной зоны метасоматической колонки ощутимые изменения железистости рудных минералов имеют место.

Таблица 11

Железистость сосуществующих минералов серии магнезиоферрита — магнетита и магнезиолюдвигита — вонсенита [15, 24]

Содержание железистого минала, мол. %		Ассоциирующие минералы	Регион
$Fe^{2+} Fe_2^{3+} O_4$	$Fe_2^{2+} Fe^{3+} BO_5$		
22,5	9	Кальцит, флюорит	Корколле, Италия
52	15—20	Флюоборит	Хр. Тас-Хаяхта
61	15—20	Форстерит	То же
82	50	Клиногумит	Алданский щит
96	88—97	Салит, андрадит	Хр. Тас-Хаяхта
100	100	Салит	Монки, Испания

Таблица 12

Изменение отношения $FeO:Fe_2O_3$ в минералах серии магнезиоферрита — магнетита и серии людвигита — вонсенита

Содержание железисто-го минала в минерале, %	Величина отношения $FeO:Fe_2O_3$	Содержание железисто-го минала в минерале, %	Величина отношения $FeO:Fe_2O_3$
Магнезиоферрит, $f = 0$	0	Магнезиолюдвигит, $f = 0$	0
То же, $f = 25$	0,113	То же, $f = 25$	0,45
Магномагнетит, $f = 50$	0,225	Людвигит, $f = 50$	0,90
То же, $f = 75$	0,338	То же, $f = 75$	1,35
Магнетит, $f = 100$	0,45	Вонсенит, $f = 100$	1,80

Обращает на себя внимание отсутствие собственно-железистых разностей магнетита в магнезиальных скарнах, но их появление в некоторых месторождениях абиссальной фации или при замещении оруденелых магнезиальных скарнов известковыми в гипабиссальных контактах, вплоть до собственно-магнетитовых разностей. Нормативному магнетиту по составу отвечают поздние генерации этого минерала, в том числе и гистерогенный магнетит, образующийся при разложении скарновых и рудных минералов [1, 15, 21]. В частности, этим объясняются заниженные содержания магнезия при анализе магнетитовых руд.

Рассмотренные закономерности с еще большей отчетливостью проявляются в изменении железистости магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита (см. рис. 14, 22, табл. 11). Содержания железистого минала изменяются от 75 до 50% в шпинель-пироксеновых скарнах и их флогопитизированных разностях, от 50 до 25% — в форстеритовых скарнах и их разностях с клиногумитом и от 25 до безжелезистых разностей — в форстеритовых кальцифирах, периклазовых мраморах и в доломитах. Это правило соблюдается на месторождениях всех фаций глубинности. Вонсениновые разности ($f = 75-100\%$) в специфических минеральных ассоциациях в магнезиальных скарнах устанавливаются на единичных месторождениях абиссальной фации, например на месторождениях Джейвилл и Клифтон, шт. Нью-Йорк, США [263], не являются

редкими при известково-скарновом замещении людвигитсодержащих магнезиальных скарнов на гипабиссальных месторождениях бора [2, 15, 21, 24] и широко проявлены в зонах формирования оруденения с замещением метаморфизованных доломитов, содержащих прослои силикатного и алюмосиликатного состава, преобразованных в салиты, везувианы и гранаты. Последние изучены на примере скарноворудных зон бассейна руч. Магнетитового в хр. Тас-Хаяхта, Якутия, и гор Из и Брукс на Аляске [9, 13, 21, 22, 24] и рассматриваются в настоящей работе; им подобны вонсенитсодержащие породы месторождений Камаиси в Японии [304, 305 и др.] и Монки, Бургиллос дель Серра в Испании [264].

Качественным отражением возрастающей химической активности железа является развитие минералов серии магнезиоферрита — магнетита с замещением только доломита (первично-осадочного и новообразованного при усложнении магнезиально-скарновой колонки при расплавлении скарнов в магматический этап ее становления). Еще большей химической активности отвечает развитие магнийсодержащего магнетита по форстериту, а тем более — по диопсиду, что не является очевидным при образовании собственно-магнетита по вонсениту и его гистерогенных разностей.

Об увеличении химической активности бора свидетельствует новообразование флюоборита и магнезиолюдвигита по доломиту, как минимально достаточной при отсутствии железа или его наличии в гидротермальных растворах. Замещения магнезиально-железистыми боратами определенного состава (рис. 23) магнетитсодержащих доломитов, форстеритовых, а тем более диопсидовых скарнов отражают возрастающую химическую активность бора в гидротермальных растворах, но запаздывающую или синхронную по времени по отношению к таковой для железа.

Количественная оценка пределов изменения химической активности железа и бора, необходимых и достаточных для замещения минералами железа и бора карбонатов и силикатов, может быть дана только на основании экспериментальных исследований, которые еще не проведены.

Данные изучения магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита в кальцифирах различного типа, где они сосуществуют с ранним магнетитом или образовались при синхронном поступлении и бора, и железа в зону отложения, позволяют полагать, что в этом случае они возникают при наименьшей, но достаточной химической активности бора в гидротермальных растворах на фоне изменяющейся химической активности железа в весьма широких пределах, фиксируемой изменением железистости боратов. Особенностью таких кальцифиров является отсутствие иных минеральных форм нахождения бора за исключением малофористого флюоборита. Этим условиям удовлетворяют многие проявления людвигита в Восточной Забайкалье (Трубачевское, Ново-Базановское, Ново-Култуминское, Тайнинское, Малый Медный Чайник, XI участка и пади Токовой, Широкого лога, Ново-Ивановское и многие другие людвигитсодержащие кальцифиры), в Горной Шории (Аргыш-Таг, Большая Гора), в Средней Азии (Гава-Сай, Сюрень-Ата, Яхтон и др.), в Якутии (в кальцифирах Таежного месторождения) и многих других регионах СССР и мира, подробно описанные в литературе [286, 238, 288, 302, 192, 126, 127, 128, 221, 2, 21, 289]. В перечисленных месторождениях, а равно и в приведенных работах, характеризуются главным образом разности магнезиолюдвигитового состава ($f = 0-25\%$) и в меньшей мере — людвигитовые ($f = 25-75\%$); новообразования боратов вонсенитового состава в кальцифирах более редки. Они изучались в

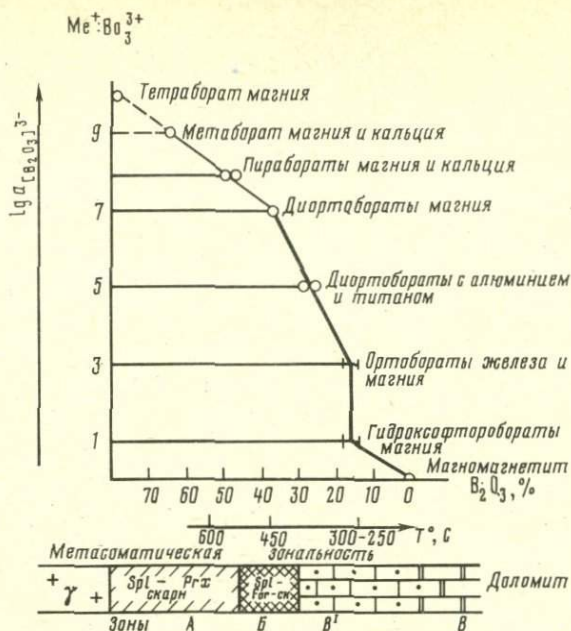


Рис. 23. Изменение минеральных форм нахождения бора в зависимости от изменения его химической активности в гидротермальных растворах и их температуры при замещении метасоматических зон магнезиальных скарнов

Величины отношения Me^+/BO_3^{3-} отвечают минимально-достаточным значениям химической активности бора в растворах для образования по доломиту пироборатов (суанита и курчатовита), диортобората магния (котоита), диортоборатов магния, железа, алюминия и титана (сингалита и варвикита), ортоборатов магния и железа (магнезиолюдвигита и людвигита), гидроксофтороборатов магния (флюоборита и ночерита). Температурная шкала фиксирует оптимальные значения образования боратов по экспериментальным данным. Образование боратов возможно с замещением всех метасоматических зон магнезиальных скарнов, кроме плагиоклаз-пироксеновой, в экзоконтактах гранитов: А — шпинель-пироксеновой, Б — шпинель-форстеритовой, В¹ — шпинель-форстеритовых кальцифиров, В — периклазовых мраморов и доломитов

бассейне руч. Магнетитового в хр. Тас-Хаяхта, Якутия, и известны на месторождении Камаиси в Японии [304].

Большие химические активности бора в гидротермальных растворах при синхронном и более раннем поступлении железа регистрируются замещением магнетитовых руд людвигитом, а при запаздывании железа — образованием по доломитам магнезиальных боратов, замещением ими магнезиальных силикатов с последующим развитием магнезиально-железистых боратов по ранней боратной минерализации. В этом случае магнетит не отлагается, а является сингенетичным магнезиально-железистым боратом или более поздним. Особенности генезиса боратов серии людвигита — вонсенита как реакционных минералов при замещении ранних боратов магния обсуждаются позднее, а в настоящем разделе лишь как образующиеся только при наименьших, но достаточных значениях химической активности бора в гидротермальных растворах по доломитам, содержащим вкрапленность раннего магнийсодержащего магнетита.

Рис. 24. Качественная диаграмма полей устойчивости боратов серии людовигита — вонсенита и окислов серии магнезиоферрита — магнетита при замещении ими карбонатных пород в зависимости от химических активностей бора и двухвалентного железа в гидротермальных растворах

I — данные А.А. Маракушева [130], II — данные Н.Н. Перцева [156], III — данные автора [15]



В связи с этим необходимо рассмотреть качественную диаграмму зависимости образования различных по железистости магнезиально-железистых боратов по магнетитсодержащим доломитам (или сингенетичных магнетиту) от химических потенциалов B_2O_3 и FeO (рис. 24), рассчитанную А.А. Маракушевым [130] по уравнению смещенного равновесия и с некоторыми дополнениями используемую Н.Н. Перцевым [156] в координатах $lg a_{B_2O_3} - lg a_{FeO}$. На диаграмме представлены различные варианты влияния химической активности бора и железа на состав магнезиально-железистых боратов по данным А.А. Маракушева (I), Н.Н. Перцева (II) и нашим данным (III) [15].

Нашими данными, которые отвечают условиям, принятым А.А. Маракушевым и Н.Н. Перцевым, устанавливается отсутствие зависимости состава минералов серии людовигита — вонсенита от химической активности бора, но отчетливая зависимость их состава от химической активности двухвалентного железа. Следовательно, достижение определенных, но минимально-необходимых значений химической активности бора в растворах обеспечивает образование боратов различной железистости [15].

Тем не менее в работах цитируемых авторов делается или разделяется вывод, что "при различном потенциале кислорода парагенезис людовигита с магнетитом, доломитом и кальцитом отвечает неодинаковому потенциалу бора" [130, с. 116—120]. При таком допущении, принимая состав магнетита нормативным $Fe_2^{2+} Fe_3^{3+} O_4$ и постоянным, А.А. Маракушевым построена диаграмма, на которой поля существования магнетита и людовигита разграничены кривой линией (II) с экстремальной точкой, соответствующей железистости бората, равной 25%. В этой точке полагается равенство отношений $FeO:Fe_2O_3$ и в борате, и в магнетите, которое, как показали последующие исследования [24], не наблюдается в известных в природе сосуществующих разностях этих минералов и, возможно, имеет место в парагенезисе их безжелезистых разностей (см. рис. 22).

Установленная корреляция боратов серии людовигита — вонсенита и минералов серии магнезиоферрита — магнетита учтены Н.Н. Перцевым при построении диаграммы зависимости состава боратов от химической активности бора и в написании уравнений их образования [156]. Полученная зависимость также выражается кривой, экстремальная точка которой соответствует железистости бората около 5% (см. рис. 24, II).

Если предположить, что установленная А.А. Маракушевым и подтверждаемая Н.Н. Перцевым зависимость образования различных по железистости боратов серии людовигита — вонсенита от химической активности бора в гидротермальных растворах существует, то по мере увеличения последней при заданных условиях следует ожидать появления вонсенита ($f = 100-75\%$), затем людовигита ($f = 75-25\%$) и в заключение — магне-

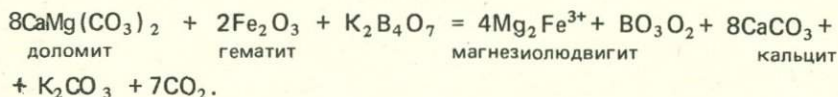
зиолюдвига ($f = 25-0\%$). Такое предположение противоречит повсеместно проявленному развитию по доломиту, содержащему магнезиальные разности магнетита, магнезиолюдвига и реже людвига. Нельзя согласиться и с рассматриваемыми в работах реакциями замещения людвига магнезиолюдвигом или вонсенита людвигом, тогда как данные изучения магнезиально-скарновых месторождений бора свидетельствуют о противоположных тенденциях: магнезиолювигит преобразуется в лювигит, а лювигит — в вонсенит [2, 13, 21, 22, 24].

Таким образом, недооценка неизменности химической активности бора, минимально-достаточной для возникновения магнезиально-железистых боратов, допущенная А.А. Маракушевым и Н.Н. Перцевым при построении диаграмм, не позволила установить, что замещение минералов серии магнезиоферрита — магнетита боратами серии людвига — вонсенита не зависит от химической активности бора в гидротермальных растворах, но отвечает ее наименьшим необходимым значениям для возникновения эндогенных боратов в магнезийсодержащих карбонатных породах (см. рис. 24, III). Это обусловило недостаточную информативность и других топологических построений авторов [130, 156].

Тем не менее в настоящей работе не подвергается сомнению правильность основного положения А.А. Маракушева [130] о том, что состав магнезиально-железистых боратов отражает величину химической активности бора и кислорода в гидротермальных растворах. Это положение развивается в последующих разделах работы на основании нового фактического материала с позиций развития магнезиолюдвига и людвига по ранним и сингенетичным магнезиальным боратам и силикатам, включая бескарбонатные магнетитовые руды в качестве реакционных минералов.

Следует также отметить, что состав магнезиально-железистых боратов не только коррелируется с составом более ранних минералов железа, но и зависит от суммарного влияния режима кислорода и рН гидротермальных растворов, выраженного в величине отношения $FeO : Fe_2O_3$. На основании приведенных данных обсуждаемая зависимость выразится прямой линией, параллельной оси абсцисс (см. рис. 24, III), отвечающей изменению железистости боратов серии людвига — вонсенита, разграничивающей поле их устойчивости и поле устойчивости минералов серии магнезиоферрита — магнетита и исходящей из точки, соответствующей "запрещенной" ассоциации доломита и гематита.

Эта ассоциация на месторождениях формации магнезиальных скарнов преобразуется в магнезиоферрит, а при достаточной химической активности бора в гидротермальных растворах сменяется магнезиолюдвигом:



Действительно, ранний гематит неизвестен на магнезиально-скарновых месторождениях железа, но обнаруживается на известково-скарновых, тогда как магнезиоферрит является обычным в аподоломитовых образованиях в лавах Везувия и ассоциирует с магнезиолюдвигом в обломках доломита в туфах и лавах Италии [217].

Примеры отсутствия простых окислов алюминия, титана и других химических элементов в магнезиальных скарнах многочисленны. Вместо корунда возникают шпинели, вместо рутила — гейкелит, нет кварца, но распространены силикаты магнезия и т.п. Присутствие не только магнезия, но и бора обуславливает нестабильность еремеевита AlBO_3 , но появление сингалита MgAlBO_4 и т.д., что требует дальнейшего изучения.

Приведенный материал о геохимических особенностях проявления боратной минерализации в магнетитовых рудах подчеркивает необходимость анализа вариаций железистости в минералах переменного состава в природных парагенезисах с целью более полной характеристики эндогенного минералообразования боратных месторождений.

В табл. 12 отражено изменение отношения $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ в рудных минералах, которое в разностях магнезиоферрита — магнетита изменяется от 0 до 0,45, а в боратах серии людвигита — вонсенита — от 0 до 1,8 по мере увеличения их железистости. Отметим, что нулевое значение соответствует такому соотношению в гематите, а значение 0,45 характеризует одновременно и нормативный состав (магнетита и магнезиолюдвигит (людвигит) с железистостью 25%, не сосуществующие в природе (см. рис. 22, табл. 12).

Немногочисленные, но постоянно пополняющиеся сведения о химическом составе ранних генераций магнетита в магнезиальных скарнах [24, 156, 199] свидетельствуют о его принадлежности к магнезийсодержащим разностям. Железистость магнетита, ассоциирующего с магнезиально-железистыми боратами, составляет от 23 до 95—100% по содержанию железистого минала, что соответствует изменению содержания в них MgO от 16,3 до 0,7% и менее. Установлено, что собственно железистый состав магнетита на месторождениях формации магнезиальных скарнов присущ только его низкотемпературным разностям, возникающим при перекристаллизации и самоочистке в процессе известково-скарнового наложения или возникающим при гистерогенном разложении боратов, периклаза, силикатов и сульфидов [1, 2, 21, 15]. Преобразование магнезийсодержащего магнетита в железистый на Таежном месторождении в Якутии сопровождается новообразованием серпентина [67], что подтверждается материалами изучения руд месторождения Железный край и Западное в Восточном Забайкалье и проявлено тем отчетливее, чем выше магнезиальность раннего магнетита. Нормативные составы магнетита выдерживаются только в собственно известково-скарновых железорудных месторождениях при регионально повышенной их марганцовистости.

Химический состав боратов серии людвигита — вонсенита изучен более полно. Как указывалось, в природе установлены не только их собственно-магнезиальные и железистые разности, но и все промежуточные. Содержание окиси магнезия с увеличением железистости боратов изменяется от 41,3 до 0,3%.

Сопоставление данных табл. 6 свидетельствует о том, что если величина отношения $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ определяет химическую активность кислорода (и pH) в гидротермальных растворах, то состав магнезиально-железистых боратов является более информативным по сравнению с составом сосуществующих с ними минералов серии магнезиоферрита — магнетита для характеристики окислительно-восстановительных условий формирования оруденения на магнезиально-скарновых месторождениях. Отношение $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ в крайне железистых разностях вонсенита приближается или равно 1,8 и является промежуточным между таковым в магнетите и иоци-

те (FeO). Предельно восстановительные режимы, соответствующие стабильности иоцита и самородного железа, на магнезиально-скарновых месторождениях не осуществляются, но логично полагать, что иоцит участвует в качестве метастабильного соединения при образовании железисто-го периклаза, суанита и разновидей людвигитового и вонсенитового составов, где железистость боратов превышает 25%.

Состав боратов серии людвигита — вонсенита зависит и от pH гидротермальных растворов, что установлено при экспериментальном моделировании их образования с замещением сидерита в присутствии $MgCl_2$ [3, 4, 21]. Опыты, проведенные в автоклавах емкостью 220 см^3 при коэффициенте заполнения 0,2, т.е. содержащих при зарядке около 175 см^3 воздуха, свидетельствуют об образовании при 400°C людвигита в щелочных, но вонсенита — в кислых средах. Навеска сидерита составляла около 0,5 г, и содержащегося в воздухе кислорода было достаточно для окисления железа карбоната до отношения, необходимого для образования людвигита, но это не повлияло на синтез вонсенита в кислых средах. Экспериментально установлено, что магнезиолюдвигит и людвигит образуются только в щелочных средах, а вонсенит — в нейтральных и кислых.

Следовательно, необходимо связывать образование магнезиолюдвигита, людвигита и сингенетичных им магнезиальных боратов, карбонатоборатов и гидроксофтороборатов с такими химическими соединениями миграции бора, которые характерны для щелочных гидротермальных растворов, но не с борной кислотой. Экспериментальными исследованиями Г.Е. Курильчиковой [99, 100, 26, 27] показано, что таковыми являются гидроксофторобораты и тетрабораты калия и натрия, устойчивые в щелочных растворах при повышенных температурах. Это тем более необходимо, что использование при расчете уравнений смещенного равновесия разных химических форм нахождения бора в реакциях возникновения эндогенных боратов приводит к перемещению и даже исчезновению экстремальных точек на кривых топологических диаграмм [156].

Изложенный материал со всей очевидностью показывает значимость изучения состава рудных минералов и их эволюции для характеристики физико-химических условий формирования магнетитового и боратного оруднения на магнезиально-скарновых месторождениях.

Рассмотренные особенности генезиса и состава руд магнетитовых месторождений с проявлением магнезиолюдвигитовой и людвигитовой минерализации имеют прикладное значение, так как относятся к типу природно-легированных бором железных руд, отдельные рудные тела которых при селективной добыче представляют промышленный интерес и как источники борного сырья [44, 110].

Месторождения и рудопроявления магнезиальных боратов

Месторождения и рудопроявления эндогенных магнезиальных боратов известны во многих регионах мира и, как это будет показано в настоящем разделе, распространены значительно шире, чем принято полагать. Проявления магнезиальных боратов, в том числе и промышленно-ценные, представлены концентрациями суанита $Mg_2B_2O_5$ и котоита $Mg_3/BO_3/2$ при подчиненном развитии малофтористого флюоборита ($F = 25\text{--}50\%$), раннего ссайбелиита $Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$, сингалита $MgAlBO_3O$ и сопровождаются сингенетичными алюминийсодержащим магнезиолюдвигитом, титансодержащим магнезиолюдвигитом, что подчеркивалось при харак-

теристике этих разностей магнезиально-железистых боратов, и магнезиальными разностями варвикита. Эти бораты не обнаруживают абиссофобности (зависимости от давления углекислоты) за исключением котоита, для которого это подтверждено экспериментально [4, 11, 21]. Учитывая малую распространенность флюоборита, суанит и ранний ссайбелиит являются единственными рудообразующими магнезиальными боратами на месторождениях абиссальной фации глубинности. Во многих гипабиссальных контактах суанит развивается с замещением магнезиальных скарнов, но проявлен в котоитсодержащих мраморах карбонатного обрамления скарнов.

В основу настоящего раздела положены исследования автором месторождений и рудопроявлений суанита, котоита и флюоборита хр. Тас-Хаяхта и Селенняхского кряжа, хр. Черского в Якутии, месторождения Бейца-Бихор в Румынии, Броссо в Италии, Холь-Тон в КНДР, бассейна Лост-Ривер на Аляске в США, а также данные изучения коллекций ВАГТ МГ СССР по хр. Джугджур, Дальний Восток, СССР, и М.А. Богомолова по месторождению Гбаргей в Афганистане [4, 6, 9–15, 21, 22, 24]. Установленные закономерности были положены в основу геохимических поисков котоитовых мраморов в Восточном Забайкалье и привели к установлению поля развития суанит-котоитсодержащих мраморов и форстеритовых кальцифиров, подобных таковым в Бейца-Бихор и на Холь-Тоне, ранее неизвестных в СССР. С целью более подробного изложения материала привлечены данные о месторождениях суанита, котоита и флюоборита этих и иных регионов [216, 293, 309–315, 220, 221, 192, 193, 195, 196, 199, 204–207, 156, 116–118, 120–123 и др.].

Отсутствие в современных справочных изданиях сведений о магнезиальных боратах (суаните, курчатовите, раннем ссайбелиите и котоите), слагающих на рассматриваемых месторождениях мономинеральные и вкрапленные руды, определяет необходимость краткой характеристики этих минералов и их типоморфных спутников, некоторые из которых рассмотрены ранее (алюминий- и титансодержащие разности магнезиолюдвигита).

На многих месторождениях и проявлениях магнезиальных боратов, за исключением Холь-Тона, Бейца-Бихора и Северного участка Кличкинско-го рудного поля, особенно характерно позднее развитие магнезиально-железистых боратов магнезиолюдвигитового и людвигитового составов, т.е. позднее развитие железосодержащих минералов. Возникновение последних как реакционных образований позволяет использовать их при прогнозе раннего боратного оруденения на месторождениях формации магнезиальных скарнов.

Метаборат магния как возможная минеральная форма

Метаборат магния MgV_2O_4 до настоящего времени не обнаружен в месторождениях бора магнезиально-скарновой формации и не получен при экспериментальных исследованиях эндогенных боратов в отличие от его кальциевого аналога — кальциборита CaV_2O_4 , известного на Ново-Фроловском проявлении кальциевых эндогенных боратов [164, 116], в том числе и в ассоциации с курчатовитом $CaMgV_2O_5$. В исследованиях С.В. Малинко и других [107, 120] подчеркивается различное по интенсивности замещение кальциборита сибирскитом — кальциевым аналогом ссайбелиита, а также поздними, содержащими воду, метаборатами кальция.

Тем не менее вероятно, что образование метабората магния все же

осуществляется в природе в условиях высокотемпературного формирования постмагматического боратного оруденения в магнезиальных скар-нах, заместивших монолитные доломиты при максимальной химической активности бора, но отсутствии железа в гидротермальных растворах. Такие условия не исключены при становлении боратного оруденения в шпинель-пироксеновой и, возможно, шпинель-энстатитовой зонах метасоматической колонки магнезиальных скарнов абиссальных месторождений и шпинель-пироксеновой зоны в гипабиссальных контактах [16]. Малая стабильность метабората магния, геохимическая причинность которой рассматривается позднее, определяет его замещение более устойчивыми пиро- и ортоборатами магния: ранним ссайбелиитом, суанитом, курчатовитом и сингалитом.

Представляется возможным рассматривать как продукт преобразования метабората магния, распространенный на абиссальных месторождениях ранний таблитчатый ссайбелиит [260, 307, 308].

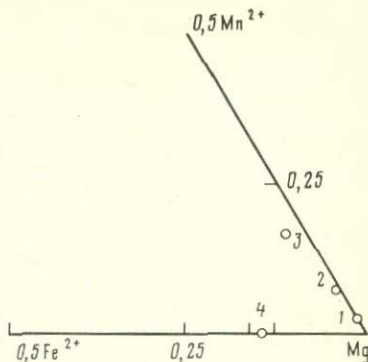
Пиробораты магния, их химический состав и классификация

Пиробораты на месторождениях магнезиально-скарновой формации представлены суанитом $Mg_2B_2O_5$ и курчатовитом $CaMgB_2O_5$, первоначально установленных Т. Ватанабе в рудном поле Суан в КНДР [311], С.В. Малинко и А.Е. Лисицыным в месторождении Солонго в Бурятии [122]. В настоящее время суанит известен во многих регионах СССР и мира, а курчатовит — на Урале. Оба минерала на отдельных месторождениях слагают или слагают крупные залежи и в этом смысле не являются редкими. В СССР и КНР суанит найден Л.И. Шабыниным и Н.Н. Перцевым [206, 156, 199, 205]. Проведение совместных полевых исследований коллективами ИГЕМ и ГЕОХИ АН СССР на скарных месторождениях хр. Тас-Хаяхта в 1963—1967 гг. позволило не только установить широкое распространение суанита в этом регионе, но и на основании изучения его псевдоморфного замещения ссайбелиитом обнаружить его на многих рудопоявлениях бора Селеннянского кряжа в Якутии [6, 21, 24]. Псевдоморфозы ссайбелиита по суаниту установлены на Западном месторождении в Восточном Забайкалье и на месторождении Броссо в Италии, сохранившиеся как реликты в более позднем магнезиолюдвигите [10] и в котоитовых мраморах месторождения Бейца-Бихор в Румынии, Северного участка Кличкинского рудного поля в Восточном Забайкалье, а также в котоитовых мраморах скарного обрамления горы Брукс на Аляске, США [13]. В Средней Азии суанит найден на месторождении Яхтон [153], а в Бурятии — на месторождении Солонго в ассоциации с курчатовитом [122].

Приведенные данные неоспоримо свидетельствуют о широком распространении суанита и, возможно, курчатовита.

Суанит. Минерал моноклинной сингонии и принадлежит к пространственной группе $C_{2h}^5 - P2_1/a$; параметры элементарной ячейки, содержащей 4 $Mg_2B_2O_5$: $a_0 = 12,10$, $b_0 = 3,12$, $c_0 = 9,36$ Å, $\beta = 104^\circ 20'$ [295]. Химический состав суанита характеризуется четырьмя анализами [311, 148, 206, 156], которыми устанавливается принадлежность минерала к собственно-магнезиальным разностям при изменении содержаний B_2O_3 от 42,3 до 44,1%, MgO от 50,6 до 52,04% MnO от 0,2 до 0,8%, FeO от 1,4 до 3,1%. Высокое содержание окиси железа в суаните из КНР не может быть отнесено за счет примеси людвигита, так как содержания Fe_2O_3 и Al_2O_3

Рис. 25. Различие составов курчатовита в разных месторождениях (1 — Ново-Фроловское, 2—3 — Солонго, 4 — Саяк-IV)



в нем составляют 0,24 и 0,39% соответственно при наличии следов титана.

Морфология кристаллов суанита достаточно сложна. Кроме призматических и игольчатых кристаллов и их сростков, характерных для месторождения Холь-Тон в КНДР [311] и, как показали наши исследования, для котоитовых мраморов аналогичных месторождений Румынии, Восточного Забайкалья и КНДР (проявление Тальчон, обр. из коллекции Ким Мин Себа, ИГ АН КНДР) и карбонатного обрамления скарнов горы Брукс, Аляска, США и гипабиссальных интрузий хр. Тас-Хаяхта и Селенняхского кряжа в Якутии, широко распространены клиновидные, бутылкообразные, брусковидные и чечевицеобразные их формы [206], сохраняемые и при замещении суанита ссайбелиитом [4, 13, 14, 21]. Для суанита характерно наличие сложных двойниковых кристаллов и полисинтетических двойников давления; нередко простые двойники одновременно являются и полисинтетическими. Ось N_p оптической индикатрисы, как отмечают Л.И. Шабынин и Н.Н. Перцев [206], является общей для всех индивидов сложного сростка.

Дополнительные сведения о физических свойствах суанита приведены в работах [207, 21, 156].

Курчатовит. Минерал ромбической сингонии, принадлежит к пространственной группе $D_2^4 - P2_12_1$. Достоверно известен на Урале, в Казахстане и в Бурятии [122, 117, 123, 209, 211]. Согласно данным цитируемых работ, состав и физические параметры исследованных разновидностей курчатовита не идентичны (рис. 25). Содержания V_2O_5 изменяются от 42,0 до 40,6%, CaO от 33,3 до 31,1%, MnO от 1,4 до 7,5%, MgO от 24,4 до 19,1%, FeO от 0 до 1,7%, что характеризует курчатовит Урала и Бурятии соответственно. Общая формула минерала представляется как $Ca(Mg, Mn, Fe)V_2O_5$, что указывает на почти постоянное отношение кальция к сумме других двухвалентных катионов. Степень замещения магния марганцем изменяется от 2 до 10%, а магния двухвалентным железом — от 0 до 2% в уральском и бурятском курчатовите. При этом параметры элементарной ячейки минерала, содержащей 24 формульных единицы, составляют соответственно a_0 11,10 и 11,02, b_0 — одинаковы и равны 36,0 и c_0 — 5,48 и 5,517 Å. Удельный вес изменяется от 3,07 до 3,02 с увеличением марганцовистости; такая же тенденция обнаруживается и в отношении величин оптических констант: N_g от 1,699 до 1,698, N_m от 1,674 до 1,681, N_p от 1,642 до 1,635, $N_g - N_p$ от 0,057 до 0,063, — $2V$ от 82 до 66° [122, 123].

Для курчатовита характерны идиоморфные зерна с ромбическими или гексагональными сечениями и высокой интерференционной окраской, полисинтетически сдвойникованные; кристаллы уплощенные, таблитчатой формы, светло-серые. Минерал ассоциирует с кальциборитом, сахитом и редко с суанитом [122, 117, 123] и представляет новый тип боратных руд [118].

Ортобораты магния,
их химический состав и классификация

На месторождениях магнезиально-скарновой формации ортобораты представлены котоитом $Mg_3[BO_3]_2$, сингалитом $Mg_2Al_2[BO_3]_2O_2$, варвикитом $(Mg, Fe^{2+})_2(Fe^{3+}_{1-x}Al_xT_{0,5x}^{4+}Mg_{0,5x})_2[BO_3]_2O_2$, ранее рассмотренными минералами серии людвигита — вонсенита, серии флюоборита — ночерита и рассматриваемыми позднее минералами серии гулсита — пайгеита и норденшильдитом.

Из рассматриваемых ортоборатов магния только котоит слагает промышленно-крупные концентрации. Первые находки котоита описаны на месторождениях Холь-Тон в КНДР и Бейца-Бихор в Румынии [309], а в СССР на уч. Моральном в хр. Тас-Хаяхтах Н.Н. Перцевым [156]. Во всех случаях котоит обнаружен в карбонатном обрамлении скарнов гипабиссальной фации. В настоящее время котоитсодержащие мраморы и кальцифилы известны в большинстве рудных залежей хр. Тас-Хаяхта (уч. Ага, Лю-Лю, Маг и др.; по руч. Докучан, Кид, Известковому и др.), Селенныхского кряжа (Лесное, Озерное, Идеал, Ваданей, Молодежное, Аранас и др.), в хр. Джугджур, в Средней Азии. В Забайкалье он установлен на Коротковском месторождении [83] и на Северном участке Кличинского рудного поля. За рубежом новые проявления котоита обнаружены в Японии [315]. В США на гор Ямбо, шт. Вашингтон [20], в месторождении Крестмор в Калифорнии (обр. № 124127, Смитсониевский институт, г. Вашингтон) и в мраморах контактового ореола горы Брукс на Аляске [9, 13]. В Афганистане котоит обнаружен на месторождении Гбаргей М.А. Богомолковым, а в КНДР — на месторождении Тальчон Ким Мин Себом (устное сообщение). Находки варвикита единичны, а сингалит еще более редок.

Котоитовые мраморы и редко котоитовые породы являются типоморфными боратами гипабиссальных месторождений малых и наименьших глубин; абиссофобность котоита подтверждена экспериментально [4, 6, 11]. Варвикит установлен как в абиссальных, так и гипабиссальных проявлениях, а сингалит — только в абиссальных, но не исключены его находки и в условиях меньших глубин [158].

Котоит. Минерал принадлежит к ромбической сингонии с пространственной группой $R_{nmn} - D_{2h}^{12}$ имеет структуру, слагаемую из плоских треугольников $(BO_3)^{-3}$ и октаэдров MgO_6 . Структурным аналогом котоита является джимбоит $Mn_3(BO_3)_2$; разностей промежуточных составов неизвестно [309, 315, 279]. Структура котоита и джимбоита подобна структуре форстерита. Параметры элементарной ячейки котоита, содержащей две формульных единицы, определены для котоита из Холь-Тона [278] и Нейчи [315] и составляют: $a_0 = 5,385$, $b_0 = 8,400$ и $c_0 = 4,487 \text{ \AA}$ [278]. Сопоставление величин межплоскостных расстояний рентгенограмм котоита и джимбоита и изменения их физических свойств проведено с позиций возможности существования единой изоморфной серии [21].

На всех изученных автором советских и зарубежных проявлениях в мраморах котоит образует ветвящиеся сростки кристаллов — объемные дендриты, в которых срастающиеся кристаллы имеют одинаковую ориентацию, что сохраняется и в синтезированных образцах [21]. Этим обусловлено одновременное угасание групп зерен котоита в шлифах, отмеченное еще Т.Ватанабе. Спайность совершенная по [110], угол между двумя направлениями спайности равен 65° . Двойникование в плоскости [101]; для мономинеральных агрегатов котоита из скарновых зон хр. Тас-Хаях-

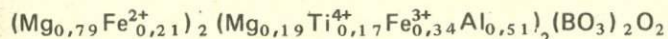
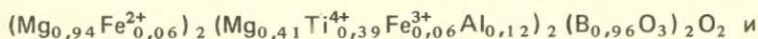
тах характерно полисинтетическое двойникование с пересечением двойниковых полос под углом 82° в сечениях, параллельных плоскости оптических осей. В иных сечениях двойниковые плоскости подобны таковым у клиногумита [207], но котоит имеет прямое угасание; $+2V = 20-21^\circ$.

Сингенетичными котоиту являются суанит, алюминий- и титансодержащий магнезиолюдвигит и редко варвикит.

С и н г а л и т изоструктурен с оливином и хризобериллом, ромбической сингонии и принадлежит к пространственной группе $D_{2h}^{16} - P_{mcn}$. Элементарная ячейка минерала с о-ва Цейлон имеет параметры: $a_0 = 9,878$, $b_0 = 5,675$, $c_0 = 4,328 \text{ \AA}$ [241] и содержит две формульные единицы $MgAl_2B_2O_8$. Алюминий, магний и изоморфное с ними железо в структуре минерала находятся в октаэдрах, а бор — в несколько искаженных тетраэдрах.

Минерал редкий; известны хорошо образованные призматические кристаллы с концевыми гранями и базальными пинакоидами в Магоке, Бирма [273], но чаще встречаются каймы сингалита, замещающего шпиль [193, 207]. Химические анализы указывают на ограниченный изоморфизм магния и двухвалентного железа: $(Mg_{0,95}Fe^{2+}_{0,05})_2Al_2B_2O_8$, отраженный и в изменении физических свойств [21].

В а р в и к и т изоструктурен с куспидином [124], минерал ромбической сингонии и принадлежит к пространственной группе $D_{2h}^{16} - P_{nam}$. Элементарная ячейка имеет параметры $a_0 = 9,20$, $b_0 = 9,45$, $c_0 = 3,01 \text{ \AA}$ при содержании четырех формульных единиц [301]. В отличие от сингалита бор в структуре находится в плоских треугольниках $[BO_3]^{3-}$. Общая формула варвикита $(Mg,Fe^{2+})_2(Mg_{0,5x}Ti_{0,5x}Fe^{4+}_{1-x}Al_{1-x})_2(BO_3)_2O_2$ для разновидностей из КНДР и Якутии представляется как



соответственно, обнаруживая те же изо- и гетеровалентные типы изоморфизма, что и минералы серии людвигита — вонсенита.

Метасоматическая зональность и локализация раннего боратного оруденения

Рассматриваемые месторождения и проявления магнезиальных боратов и сопутствующих, но более поздних магнезиально-железистых алюминий- и титансодержащих боратов характеризуются отчетливым запаздыванием поступления железа по отношению к бору. Это подчеркивается различным по интенсивности (вплоть до полного) замещением ранних магнезиальных боратов магнезиолюдвигитом и людвигитом.

Наиболее благоприятные условия формирования оруденения проявлены в магнезиальных скарнах, образованных в непосредственном контакте монолитных доломитов с гранитными интрузиями, зональность которых усложнена появлением высокомагнезиальных метасоматических пород: энстатитовых и форстеритовых скарнов и проявлением гипогенных новообразований доломита и магнезита, т.е. пород второй фазы гранитизации [16]. Рассмотренные ранее усложнения метасоматической зональности как следствие перераспределения магния при расплавлении скарнов непосредственного контакта, наиболее интенсивны в абиссальной фации скарнообразования, но не редкость и в гипабиссальных скарнах. В опти-

мальных условиях раннее боратное оруденение фиксируется во всех зонах метасоматической колонки: от шпинель-пироксеновой до доломита; промышленно-ценные концентрации магнизиальных боратов формируются с замещением энстатитовых (месторождения № 4 и 6 Сино-Корейского щита [200]) и форстеритовых скарнов и гипогенных форстеритсодержащих доломитовых и магнезитовых пород и исходных, первично-осадочных доломитов. При этом бораты представлены ранним ссайбелиитом (вероятно, метаборатом магния по природе), суанитом и котоитом; последний характерен только для гипабиссальных контактов и развивается с замещением карбонатного обрамления скарнов при переменной, но подчиненной роли суанита. Абиссофобность котоита подтверждена экспериментально [4, 11].

В месторождениях гипабиссальной фации, зональность которых формировалась по тектонически нарушенным, но не раздробленным доломитам на удалении от непосредственного контакта с гранитами при минимально-досточных условиях первой фазы их гранитизации, боратное оруденение не фиксируется в диопсидовых (фассаитовых) скарнах, но достигает промышленного значения в их карбонатном обрамлении в виде котоитсодержащих мраморов с подчиненным суанитом. Последний отмечается в котоитовых мраморах Восточного Забайкалья, Бейца-Бихора (Румыния), Холь-Тона и Танчона (КНДР), хр.Тас-Хаяхта и Джугджур и других проявлениях котоита. Отсутствие или непредставительность форстеритовых скарнов характеризуют эти месторождения, имеющие форму вертикальных или наклонных скарновых столбов и ветвящихся залежей эллиптической формы, отходящие на десятки и сотни метров от контакта с гранитными интрузиями, но нередко сопряженные со скарнорудными залежами непосредственного контакта или ритмично-полосчатыми скарнами долгоживущих зон дробления доломитов.

В последних магнизиальные бораты не обнаружены даже в реликтах доломитов. Исключение составляют зоны локального дробления доломитов близ непосредственных контактов с гранитами, для которых наиболее представительно флюоборитовое оруденение в карбонатном ореоле скарнов, изученное на месторождении Хоуп в Калифорнии, США [12], при подчиненном развитии суанита, котоита и флюоборита, установленных близ участка Рид-Проспект в контактовом ореоле горы Брукс на Аляске, США [13]. Другое исключение — интенсивная котоит-суанитовая минерализация на Озерном месторождении Селенныхского кряжа в Якутии, замещающая обломки доломита в ритмично-полосчатых скарнах.

Наличие магнизиальных боратов во всех зонах метасоматической колонки магнизиальных скарнов является характерной чертой месторождений хр. Тас-Хаяхта и Селенныхского кряжа, изучаемых автором с 1962 г. и подробно рассмотренных в публикациях [4, 6—8, 13, 14, 21, 22, 24, 156 и др.]. Но даже в этом регионе оказывается возможным наблюдение проявления боратной минерализации только по доломитам, по доломитам и кальцифирам, по карбонатному обрамлению форстеритовых скарнов, в последних и во всех зонах одновременно. Экспериментально доказано, что замещение доломита и магнезита, т.е. магнизиальных карбонатов, имеет место при воздействии борсодержащих гидротермальных растворов (500°С) при содержании в них 0,024 г/л бора [21], которое недостаточно для образования боратов по силикатам и шпинели. Это позволяет утверждать, что факты образования боратов только по карбонатам или одновременно по карбонатам и силикатам свидетельствуют

об отличных и возрастающих активностях бора в гидротермальных растворах, под воздействием которых формировалось боратное оруденение. Нет фактов появления эндогенных боратов только по силикатным породам при отсутствии их в карбонатном обрамлении, но их развитие только в последнем и без замещения силикатов магния явление более чем распространенное. В качестве доказательства противоположной точки зрения, а именно что силикаты чаще замещаются боратами при развитии последних в кальцифирах, Л.И. Шабынин [200, с. 51, рис. 5] приводит пример замещения клиногумита людвигитом в матрице кальцита, который свидетельствует о том, что химическая активность бора была достаточной для замещения этого силиката боратом, но невелика, как это будет показано позднее при характеристике образования магнезиолюдвигита (этот состав установлен автором на материале Л.И. Шабынина), хотя и достаточна для замещения доломита. В чем действительно убеждает иллюстрация, приведенная Л.И. Шабыниным, так это в том, что никак еще не наблюдалось замещения **кальцита** магнийсодержащими боратами, и с этим нельзя не согласиться.

Проведенные исследования многих десятков и сотен проявлений эндогенных боратов однозначно свидетельствуют об их образовании при отчетливой преобладности магния замещаемых скарновых минералов, ранних гипогенных магнезиальных карбонатов и исходных доломитов составом ранних эндогенных боратов [2, 21 и др.]. Именно это определяет приуроченность наиболее крупного боратного оруденения к высокомагнезиальным метасоматическим породам: магнезитам, форстеритовым (клиногумитовым) и энстатитовым скарнам, возникающим при интенсивном процессе гранитизации доломитов [16]. С этих позиций количественно незначительное проявление боратов в кальцифирах в условиях низкой (или уменьшающейся, что правильнее) химической активности бора при интенсивном замещении более близких к контакту форстеритовых скарнов не может свидетельствовать о том, что силикаты являются теми химическими соединениями, которые легче замещаются боратами, чем карбонаты, как, может быть, полагает Л.И. Шабынин. Основываясь на эмпирически установленных закономерностях, можно полагать, что увеличение химической активности бора в растворах соответственно определяет замещение боратами магнезиальных карбонатов (доломитов и магнезитов), высокомагнезиальных силикатов (форстерита, клиногумита и в меньшей мере энстатита) и при ее максимальных значениях — клинопироксена (диопсида, фассаита).

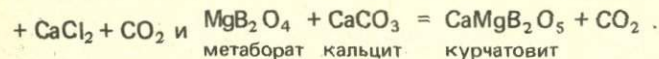
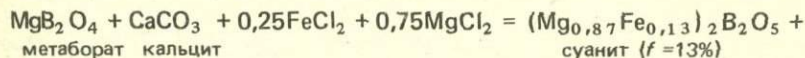
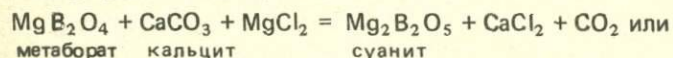
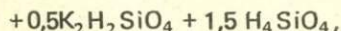
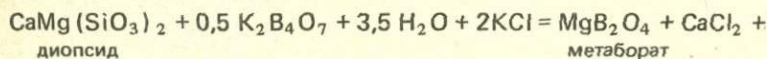
Отсутствие надежных экспериментальных данных об изменении химической активности бора в гидротермальных растворах определяет использование качественного ее критерия — отношения $Me^{1+} : BO_3^{3-}$ в эндогенных магнезиальных и магнезиально-железистых боратах (см. рис. 23) с учетом содержания в них бора и оптимально возможных их парагенезисов с силикатами и карбонатами.

Образование ранних магнезиальных боратов определяется и рН борсодержащих растворов. Несмотря на то что экспериментально доказано образование суанита и котоита по карбонатам вне зависимости от рН, возникновение сингенетичного им людвигита и магнезиолюдвигита с замещением ранней шпинели исключает их возникновение в нейтральной и кислой средах. Это не столь очевидно в отношении суанитовой и, возможно, метаборатной минерализации по клинопироксенам, но и в этом случае она близка к нейтральной (железистость людвигита не превышает 75%). Это иллюстрируется и изменением величин условного потенциала иони-

зации последовательно образующихся эндогенных боратов в раннюю щелочную стадию метасоматического процесса (рис. 26). Ограниченные пределы изменения pH растворов от нейтральных до умеренно-щелочных значений подтверждают экспериментальные данные Г.Е. Курильчиковой [99, 100] о том, что наиболее вероятными формами миграции бора и в этом случае являются тетрабораты и гидроксофторобораты калия и натрия, но не борная кислота.

С этих позиций рассмотрим образование ранних магнезиальных боратов на основе преемственности ими магния пород и минералов, подвергшихся замещению. Инертное поведение магния позволяет указать предельные объемные содержания новообразований суанита, составляющие 46% при замещении диопсида, 100% — форстерита, 38% — доломита и 100% при замещении магнезита. Наличие реликтовых силикатов и магнезиальных карбонатов в некоторых рудных зонах свидетельствует о возможности неполного замещения пород и минералов. В связи с этим представляется необходимым обращать особое внимание и объяснять аномально высокие содержания боратов и при замещении скарнов, и при замещении кальцифиров, причинность которых различна.

Именно поэтому обращают на себя внимание почти мономинеральные агрегаты суанита, заместившие шпинель-диопсидовые скарны в верховьях руч. Докучан в хр. Тас-Хаяхта. Несомненная их принадлежность к гипабиссальной фации малых глубин не позволяет предполагать присутствия в скарнах энстатита тем более, что реликты силиката многочисленны. Не исключено, что природа этого суанита вторична, и он образован с замещением или вместо раннего метабората магния, возникновение которого определяется сопряженными во времени реакциями, идущими на фоне понижения температуры растворов и известково-скарнового изменения приконтактных участков магнезиальных скарнов:



Эти реакции образования метабората идут с уменьшением объема, компенсируемого избыточным кальцитом и последующим преобразованием этой ассоциации (при наличии магния) в суанит. Магний освобождается при преобразовании приконтактных диопсидсодержащих скарнов в салитовые и гранатовые. Освобождаемый кремний расходуется на развитие новообразований оливина и флогопита (с замещением шпинели) в этих сопредельных скарнах. Суаниты на Докучанском проявлении имеют отчетливый зеленоватый оттенок, отвечая по составу их маложелезистым разностям, замещаются более поздним лудвигитом и преобразуются в ссайбелиит с сохранением форм кристаллов. Курчатовит в Якутии не описан, но на месторождении Солонго в Бурятии [122], которое принадлежит к той же фации глубинности, известны его ассоциации с апопироксеновым везувианом и с суанитом. Отношение

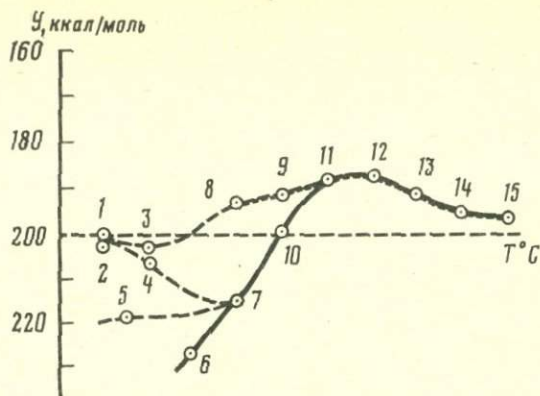
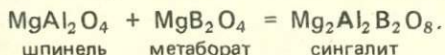


Рис. 26. Изменение кислотно-основных характеристик минералов бора и некоторых других на фоне уменьшения температур их образования

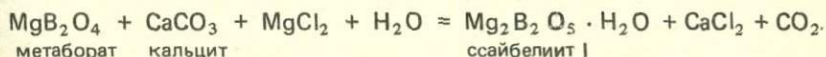
1 — аксинит, 2 — полевой шпат, 3 — амфибол, 4 — турмалин, 5 — данбурит, 6 — тетраборат магния, 7 — метаборат магния, 8 — людвигит с железистостью 75%, 9 — людвигит с железистостью 50%, 10 — суанит, 11 — котоит, 12 — людвигит собственно-магнезиальный, 13 — флюоборит со фтористостью 25%, 14 — доломит, 15 — вонсенит с железистостью 100%

$Me^{1+} : BO_3^{3-}$ в метаборате равно 1:1, а в суаните и курчатовите тождественно 2:1; последнее не дает оснований предполагать, что возникновение курчатовита и суанита требует различных величин химической активности бора и углекислоты в гидротермальных растворах.

Отмеченное ранее развитие сингалита с замещением шпинели также отражает неустойчивость и этой ассоциации метабората магния:

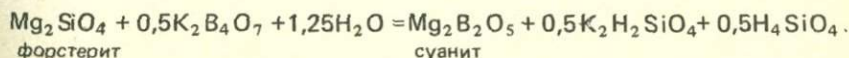


На абиссальных месторождениях известен таблитчатый ранний ссайбелиит, замещаемый его более поздними призматической и микроволокнистой генерациями, и не исключено его образование с замещением метабората магния



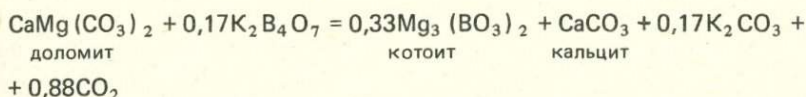
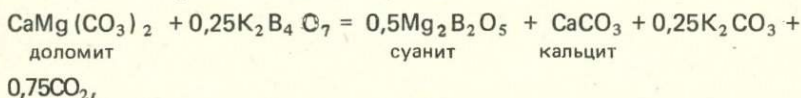
Сосуществование ссайбелиита с безводными ортоборатами (людвигитом) неоднократно отмечалось на многих месторождениях Северо-Востока СССР и на месторождении Броссо в Италии [4, 10], где он имеет суаниковую природу; аналогичные ссайбелииты не редкость в "оолитовых" котоитовых мраморах Бейца-Бихор в Румынии и всех иных котоитовых мраморах [14].

Рассмотренный пример проявления первичного боратного оруденения в шпинель-диопсидовых скарнах не характеризует промышленно-ценные концентрации бора. Такие возникают с замещением шпинельсодержащих и монофорстеритовых скарнов как в абиссальных, так и гипабиссальных условиях, где наиболее распространенными боратами являются почти безжелезистые суаниты, позднее замещаемые людвигитом:



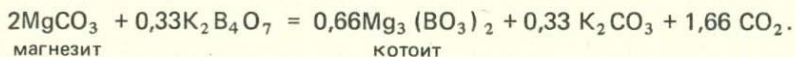
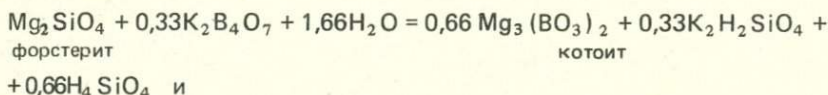
Избыток кремния фиксируется сингенетичными флогопитом по шпидели и клиногумитом по магнийсодержащим карбонатным породам.

В условиях малых глубин, отвечающих периклазовой и монтичеллитовой (без мервинита) фациям глубинности, при давлении CO_2 менее 110 атм на фоне понижающейся активности бора и температуры (450—300°С) гидротермальных растворов боратное оруденение представлено котоитом, а при больших давлениях CO_2 и температурах — суанитом. Наиболее представителен суанит в абиссальных месторождениях. Рассматриваемые котоит и суанит развиваются в карбонатном обрамлении скарнов и в доломитах. В нормативных по составу доломитах максимально возможные количества суанита и котоита по объему составляют 38 и 31% соответственно, но не единичны находки почти мономинеральных масс суанита и котоита даже в кальцифитах за счет замещения гипогенных новообразований магнизиальных карбонатов при перераспределении магния на второй фазе гранитизации доломитов [16]. Реакции образования котоита и суанита по доломиту



происходят с удалением углекислоты при наименьших, но достаточных уменьшающихся химических активностях бора. Отношение $\text{Me}^{1+} : \text{BO}_3^{3-}$ для котоита равно 3:1 (см. рис. 23). Увеличение химической активности бора и температуры растворов свыше 450°С обуславливает замещение котоита суанитом, что наблюдается на месторождениях Северо-Востока СССР и подтверждено экспериментально [11], но неизвестно случаев замещения суанита котоитом.

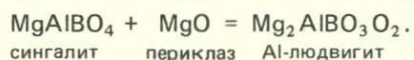
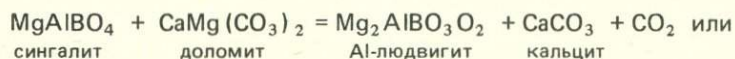
Обращают на себя внимание почти мономинеральные котоитовые породы, локально проявленные на контакте форстеритовых скарнов и форстеритовых кальцифиров. Появление таких пород может быть объяснено либо замещением боратом форстеритового скарна, либо, и это более вероятно, кальцифиров с новообразованным гипогенным магнезитом:



Почти мономинеральные котоитовые породы изучались нами в скарноворудных проявлениях хр. Тас-Хаяхта и Селенняхского кряжа в Якутии, где они впервые были обнаружены Н.Н. Перцевым [154], а в хр. Джугдур изучались О.А. Степановым [182]; возможность замещения новообразований гипогенных карбонатов ими не рассматривалась.

Необходимая для образования котоита величина химической активности бора, судя по идентичности отношения $\text{Me}^{1+} : \text{BO}_3^{3-}$, достаточна и для сингалита (см. рис. 23), но находок последнего не известно в

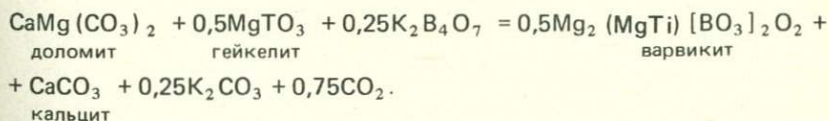
шпинельсодержащих кальцифирах с новообразованными или реликтовыми магнезиальными карбонатами. Не исключено, что в этих ассоциациях он неустойчив, а вместо него возникают широко распространенные в котоитовых мраморах алюминийсодержащие разности магнезиолюдвигита [2, 13, 24, 83, 156], типоморфные в гипабиссальных условиях:



Постоянное присутствие в составе замещаемого периклаза (и шпинели) железа обуславливает наличие в алюминийсодержащем магнезиолюдвигите двух и трехвалентного железа. Отношение $\text{Me}^{1+} : \text{BO}_3^{3-}$ в магнезиально-железистых боратах серии людвигита — вонсенита равно 7 : 1, что не исключает сингенетичного котоиту образования титан- и алюминийсодержащих их разностей (см. рис. 14, б).

Представленные на графике данные об изменении содержания алюминия в магнезиолюдвигите показывают наличие магнезиолюдвигитов с низкими содержаниями алюминия, ограниченных линией I и сосуществующих с шпинелью без реакционных взаимоотношений. Для этих разностей полностью применимо рассмотренное раньше положение об их возникновении по доломитам в условиях наименьшей, но достаточной химической активности бора в растворах и нестабильности при этом ассоциации доломита с магнезиоферритом. Линия II ограничивает нижние пределы содержания алюминиевого минала в магнезиолюдвигитах, возникающих при более высоких значениях активности бора, достаточных для развития котоита по доломиту и его взаимодействия со шпинелью. Степень замещения трехвалентного железа бората алюминием достигает, но не превышает 45%. Синхронно возрастающая химическая активность железа определяет образование все более железистых разностей магнезиолюдвигита, но увеличение стабильности шпинели: линии I и II сближаются с увеличением железистости магнезиолюдвигита. Линия III ограничивает те разности магнезиолюдвигита, которые образовывались при реакции растворов (с достаточно высокими значениями и бора, и железа) с шпинелью в доломитах, но при отсутствии в последних раннего котоита [17]. Эти факты необходимо учитывать при генетических и прикладных исследованиях.

Дальнейшее уменьшение химической активности бора до значений ниже необходимых для отложения котоита фиксируется образованием варвикита по гейкелиту (продукта замещения TiO_2 в магнезиальной среде) в магнийсодержащих мраморах в карбонатном обрамлении скарнов



Варвикит неустойчив в высокомагнезиальных средах и преобразуется в доломитовых ассоциациях в титансодержащий магнезиолюдвигит, сингенетичен котоиту, но более ранний по отношению к собственно магнезиолюдвигиту [13, 17]. Это явление отчетливо проявлено в скарноворудных зонах руч. Кид в хр. Тас-Хаяхтах, где в клиногумитовых скарнах с кальцитом развит варвикит, а титансодержащие разности магнезиолюдвигита

Интенсивная "грейзенизация" магнезиальных скарнов и флюоборитовых пород будет рассмотрена позднее на примере этого месторождения; здесь лишь отметим, что флюобориты рудника Хоуп имеют переменный состав в отношении фтористости, которая достигает 71% в флюоборит-флюорит-тремолитовой ассоциации [245]. В карбонатном ореоле преобладает кальцит-флюоборитовая ассоциация, тождественная ранее приведенным реакциям образования гидроксофторбората. Более поздняя грейзенизация обуславливает появление флюорит-флюоборитовых пород, которые широко распространены. Флюоритизация доломитов и периклазовых мраморов проявлена локально и приводит к возникновению селлаит-флюоритовых агрегатов [68, 75]. В этом отношении месторождение Хоуп в миниатюре тождественно карьере в Ночере, Италия [10], где в таких ассоциациях развивается ночерит ($F = 96\%$), [245, 225] как продукт замещения отдельных обломков доломита [10] в туфах (Табл. VIII, 4).

Сопоставление данных позволяет отнести к рассматриваемой группе флюоборитовых месторождений его проявления в Пиренеях [293], на руднике Беатрис в Малайзии [255], в Казахстане [62, 75, 137] и другие, формировавшиеся в различной тектонической обстановке и характеризующиеся позднее.

*Замещение магнезиальных боратов
магнезиально-железистыми и прогнозирование первичной природы
людвигитовых руд*

Магнезиальные бораты (метаборат магния, суанит и котоит) не являются устойчивыми даже на ранних этапах эндогенного минералообразования и повсеместно испытывают частичное или полное замещение людвигитом ($f = 25-75\%$) или магнезиолюдвигитом ($f = 0-25\%$) — самыми распространенными боратами на месторождениях магнезиально-скарновой формации. Магнезиально-железистые бораты возникают как реакционные новообразования по боратам магния под воздействием гидротермальных растворов с высокой химической активностью железа, минимально необходимые значения которых во времени отстают от таковых в боросодержащих растворах. Это подтверждается наличием реликтов магнезиальных боратов в людвигитовых рудах. Таковой является природа обильного ссайбелиита в людвигитах Железного кряжа и Западного в Восточном Забайкалье, проявлений Лесное, Ваданей и Аранасское на Селенняхском кряже и многих скарноворудных зонах хр. Тас-Хаяхта в Якутии, на месторождении Броссо в Италии и многих других [4, 6, 10, 21, 24, 17], что характерно для боратных месторождений всех фаций глубинности вплоть до монтичеллитовой [200]. В случаях временного совпадения высоких химических активностей бора и железа людвигит и магнезиолюдвигит замещают все зоны метасоматической колонки, включая карбонатное обрамление скарнов, но наибольшие концентрации боратов замещают с образованием промышленных руд форстеритовые скарны и карбонатные породы с гипогенными карбонатами магния. При этом немаловажное генетическое значение имеют людвигитсодержащие шпинель-диопсидовые (фассаитовые) скарны, отражающие наивысшие значения химической активности бора в растворах, качественно отраженные на рис. 27 [24]. Сказанное оказывается справедливым для рудоносных магнезиальных скарнов, зональность которых формировалась по монокристаллическим доломитам в непосредственных контактах с гранитами и в регионах интенсивной

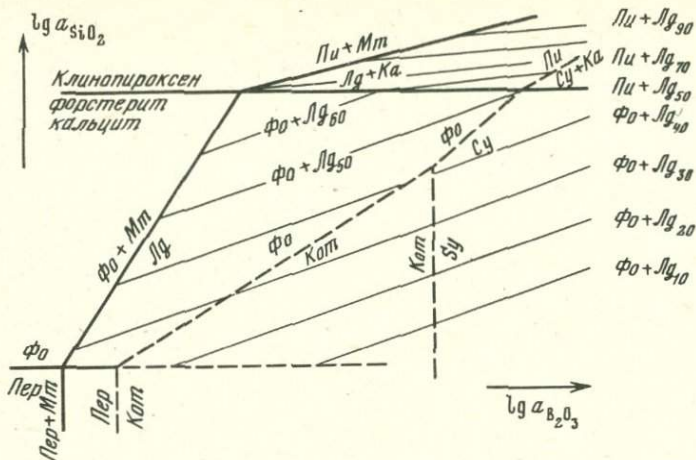


Рис. 27. Диаграмма зависимости парагенезисов боратов серии людвигита — вонсенита от химической активности кремнекислоты и бора в гидротермальных растворах [24]

гранитизации докембрия. Новообразования магнезиально-железистых боратов, тем более в свете требований промышленности к боратным рудам, почти не характерны в скарных зонах, сложенных ритмично-полосчатыми магнетит-шпинель-диопсидовыми скарнами, где обычно отмечается их редкая спорадическая вкрапленность. При замещении ранних магнезиальных боратов магнезиально-железистыми боратами наследуется весь содержащийся в них бор и магний, последний сохраняется и при развитии магнезиально-железистых боратов по магнийсодержащим минералам, включая силикаты.

Особенности состава людвигита и магнезиолюдвигита заставляют кратко остановиться на химических формах миграции железа, по которым, за исключением его хлористых соединений, нет экспериментальных данных для нейтральных и щелочных сред. Источником качественной информации является изучение валентного состояния железа в последовательно образующихся минералах скарнов и руд и их количественная эволюция в направлении движения растворов от контакта с интрузией до неизмененных карбонатных пород. Возможность нахождения разновалентного железа в минералах определяется не только различием его химических форм миграции, но и кристаллохимическими особенностями образующихся минералов и полями их устойчивости в физико-химическом понимании этого термина [17].

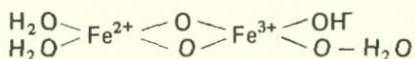
На рассматриваемых месторождениях магматического этапа формирования скарнов фиксируется лишь двухвалентное железо составами диопсида (фассаита) в количествах 0–10% железистого минала (f), форстерита ($f = 5–0\%$), шпинели ($f = 25–0\%$), энстатита ($f = 10–0\%$) и периклаза ($f = 10–0\%$) с некоторыми региональными отклонениями. Трехвалентное железо фиксируется составами пироксенов и шпинелей.

В постепенном изменении содержания двух- и трехвалентного железа в пределах каждой из зон метасоматической двух колонки, но в разных сечениях контактов обнаруживаются противоположные тенденции: содержания двухвалентного железа уменьшаются, а трехвалентного — возрастают

в направлении от контакта с интрузией или алюмосиликатной породой, что аналогично ранее рассмотренным тенденциям изменения железистости магнетита. Это позволяет полагать, что при формировании скарнов железом поступало в виде соединений двухвалентного железа, но частично окислялось при восстановлении CO_2 до CO .

Восстановительные условия характеризуют и становление раннего боратного оруденения, что подтверждается присутствием в суанитах только двухвалентного железа при замещении силикатов, а также значительным его окислением при образовании сингенетичных котоиту алюминий- и титансодержащих магнезиолюдвигитов в магнезиальных мраморах. Отношение $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ в этих разностях магнезиолюдвигитов достигает значений 0,22–0,02 [15, 17], еще отчетливее подчеркивая окислительную роль углекислоты. Эти же тенденции характеризуют и изменения состава магнетита, замещающего и скарны, и их карбонатное обрамление: изменение железистости магнетита в направлении от контакта с интрузией варьирует от 92 до 8%, что соответствует изменению отношения $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ от 0,41 до 0,07.

Не исключено, что миграция железа происходит в виде сложных гидроксоферритов и гидроксофтороферритов калия и натрия [252]



в зоне рудоотложения, но в виде FeCl_2 при вступлении в скарны.

Корреляция составов магнезиально-железистых боратов и ассоциирующих с ними пороодообразующих и рудных миенарлов

Частичное окисление поступающего с растворами двухвалентного железа предопределяет возможность образования магнезиально-железистых боратов с замещением и ранних магнезиальных боратов, и магнийсодержащих скарновых силикатов, окислов и карбонатов при полном наследовании заключенного в них магния и бора (боратов). Отчетливо проявляется тенденция к уменьшению железистости боратов серии людвигита–вонсенита в направлении от контакта с интрузией к карбонатному обрамлению скарнов. В магнезиальных скарнах, не испытывавших известково-скарнового изменения, бораты рассматриваемой серии представлены людвигитом ($f = 75\text{--}25\%$) и магнезиолюдвигитом ($f = 25\text{--}0\%$), но не вонсенитом ($f = 100\text{--}75\%$). Так, изменение железистости этих боратов в скарноворудных залежах хр. Тас-Хаяхта составляет 75% (от 75 до 0,5%), что в меньшей мере, но постоянно наблюдается и во всех иных регионах.

Изучение состава минералов, сосуществующих с боратами серии людвигита – вонсенита, в магнезиально-скарновых месторождениях позволили выявить определенные закономерности, обусловленные физико-химическими условиями их образования. Парагенезисы людвигита изучали многие исследователи [304, 305, 126, 127, 2, 5, 17, 19, 21, 24, 156 и др.]. А.А. Маркушевым был отмечен скачкообразный характер изменения железистости этих боратов, образующихся в разных зонах метасоматической колонки, и выявлены парагенезисы, соответствующие высокой химической активности бора в гидротермальных растворах,

подтвержденные и настоящим исследованием. Проведенное изучение конкретных составов магнезиально-железистых боратов и сосуществующих с ними высокотемпературных минералов позволило выявить новые, неизвестные ранее закономерности.

Минералы серии людвигита — вонсенита выбраны объектом тщательного исследования не только потому, что именно ими слагаются крупные промышленно-ценные концентрации эндогенного бора и они постоянно присутствуют в составе почти всех других типов руд эндогенных боратных месторождений, но и потому, что при уникальной изменчивости их состава это легко диагностируется физическими методами. Парагенетический анализ и экспериментальные данные [4, 6, 11, 2, 17, 19, 21, 24, 59, 156 и др.] показывают, что минералы этой серии стабильны, но различны по составу в широком диапазоне температур, давлений, окислительного потенциала, щелочности растворов и химической активности в них бора и других интенсивных параметров гидротермального процесса, т.е. химический состав магнезиально-железистых боратов является функцией внешних условий минералообразования.

В настоящей работе вопросы корреляции составов сосуществующих минералов излагаются по материалам совместного исследования [24], выполненного на всем доступном материале изучения боратных месторождений, включая литературные источники и материалы коллекций других исследователей. Нами изучались составы боратов, а Н.Н. Перцевым — составы сосуществующих минералов, о чем в тексте приведены данные о принадлежности определений составов конкретным исследователям. В ряде случаев имеются существенные дополнения.

Магнезиально-железистые бораты сосуществуют как с минералами постоянного или почти постоянного состава, так и с теми, состав которых изменяется в широких пределах. Этим определяется необходимость как качественных (см. рис. 15), так и количественных (см. рис. 22) характеристик минералов, сосуществующих с боратами рассматриваемой серии.

Общая качественная зависимость железистости ромбических магнезиально-железистых боратов для парагенезисов с иными ранними, сингенетическими и поздними (по отношению к людвигиту, но не вонсениту) боратами и породообразующими минералами показана на дополненной гистограмме (см. рис. 15), построенной по данным 147 химических анализов и более 300 определений железистости боратов физическими методами на нашем материале или заимствованным из литературы. На графике видно, что минералы ассоциации магнезиолюдвигита, людвигита и вонсенита различны и в отношении сосуществующих эндогенных боратов, и в отношении других породообразующих и рудных минералов. Это различие еще более подчеркнуто на сводных количественных диаграммах, отражающих сосуществование с магнезиолюдвигитом, людвигитом и вонсенитом иных минералов переменного состава (см. рис. 22). Изложение материалов исследования в данном разделе работы является необходимым в отношении минералов подгрупп магнезиолюдвигита и людвигита, но преждевременным в отношении вонсенита и ассоциирующихся с ним минералов, рассматриваемых позднее. Ввиду этого для последних и моноклиновых магнезиально-железистых боратов серии гулсита—пайгеита позднее будут приведены дополнительные характеристики.

К о т о и т сингенетичен с алюминий- и титансодержащими разновидностями магнезиолюдвигита и собственно-магнезиолюдвигитом (см. рис. 14, 15), возникающими вследствие запрещенности ассоциации котоита с окис-

лами: шпинелью, гейкелитом и магнетиоферритом (магнетитом), имеет железистость менее 5%, замещается магнезиолюдвигитом ($f = 12-17\%$).

Суанит повсеместно является более ранним минералом по отношению к магнезиолюдвигиту и людвигиту. С первым он ассоциирует в карбонатном обрамлении скарнов в присутствии котоита и тогда железистость магнезиолюдвигита редко ниже 20%, но достигает 25%; со вторым ассоциации суанита наиболее распространены: в агрегатах суанита по магнезиальным карбонатам реакционный людвигит имеет железистость от 25 до 40%, а в суанитовых рудах по форстеритовым скарнам она возрастает до 50–60%. По новообразованиям суанита в зоне шпинель-пироксеновых скарнов развиваются людвигиты предельной (до 75%) железистости; ассоциации суанита с вонсенитом не обнаружены (см. рис. 15). Во всех случаях железистость суанита редко достигает 10%.

Флюоборит может быть почти сингенетичен с магнезиолюдвигитом в кальцифирах, но развивается с замещением его разностей с железистостью 15–25% и почти повсеместно является продуктом "грейзенизации людвигита" ($f = 25-75\%$), замещаемого агрегатом флюоборита и магнетита. На фронте замещения устанавливается появление перекристаллизованного магнезиально-железистого бората. Увеличение фтористости флюоборита пропорционально увеличению железистости последних; ассоциации людвигита (или вонсенита) с ночеритом не обнаружены (см. рис. 14, 22; табл. 13).

Сахаит $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{BO}_3)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ развивается с замещением котоитовых мраморов на месторождениях хр. Тас-Хаяхта и Селеняхского края в Якутии и на месторождении Солонго в Бурятии, принадлежащих к фации малых глубин как следствие проявления известково-скарнового замещения раннего боратного оруденения в магнезиальных скарнах и более подробно характеризуется позднее. Здесь лишь отметим, что в начальной стадии развития сахаитом наследуется вкрапленность магнезиолюдвигита котоитовых мраморов, включая его алюминийсодержащие разности, с последующей его перекристаллизацией и увеличением железистости до 30–40%, т. е. с появлением людвигита (Табл. IX, 7). Это сопровождается переотложением людвигита, который как бы "цементирует" укрупненные кристаллы сахаита с постепенным замещением его магнетитом, содержащим 16% магнетиоферритового минала. Сохранения сахаита с высокожелезистым людвигитом ($f = 60-75\%$) и вонсенитом не установлено (см. рис. 15).

Харкрит, принадлежащий к карбонатоборатсиликатам и рассматриваемый позднее при характеристике боратного оруденения в монтчеллитовых скарнах и скарноидах, ассоциирует с крайнежелезистым вонсенитом ($f \sim 100\%$), что обнаружено только в одном участке скарнового контакта в верховьях руч. Докучан (Табл. IX, 2) в хр. Тас-Хаяхта (см. рис. 15).

Магнезиогулсит — оловосодержащий моноклинный аналог магнезиолюдвигита — ассоциирует с последним только на Снежном проявлении боратов в хр. Тас-Хаяхта, где появляется на границе магнезиолюдвигита ($f = 15\%$) и замещающего его флюоборит-магнетитового агрегата в процессе грейзенизации боратных руд. Железистость магнезиогулсита составляет 14% при содержании 0,91 SnO_2 (см. рис. 15).

Пайгейт — оловосодержащий моноклинный аналог вонсенита — ассоциирует с его крайнежелезистыми разностями, замещающими пайгейт в процессе известково-скарнового замещения гулсита и в скарноидах (см. рис. 15).

Таблица 13

Изменение фтористости флюоборита в ассоциации с людвигитом [24]

Фтористость флюоборита, %	Железистость людвигита, %	Ассоциирующие минералы	Регион
30	5	Клиногумит, кальцит	Забайкалье
30	7	То же	Швеция
30	8	"	Хр. Джугджур
40	14	Котоит, кальцит	Суан, Корея
40	25	Клиногумит, кальцит	О-в Скай, Шотландия
43	20	То же	Забайкалье
46	42	Клиногумит	Хр. Тас-Хаяхта
57	50	Клиногумит, магнетит	То же
70	65	Хондродит, магнетит	"

Таблица 14

Изменение железистости ассоциирующих форстерита и людвигита [24]

Железистость, %		Ассоциирующие минералы	Регион
форстерита	людвигита		
2	5	Кальцит	Хаяма, Япония
4	7	То же	хр. Тас-Хаяхта
5	10	"	Забайкалье
5	14	Кальцит, котоит	Суан, КНДР
10	21	Кальцит	Забайкалье
6	24	—	Хр. Тас-Хаяхта
12	30	—	Таежное, Якутия
8	45	Кальцит, диопсид	Хр. Тас-Хаяхта
14	58	Диопсид	То же
15	59	Диопсид, суанит, магнетит	"
17	60	Суанит, флогопит	КНР
19	63	Кальцит, диопсид	Калифорния, США
22	67	Диопсид	Хр. Тас-Хаяхта

Норденшильдит $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$ установлен в ассоциации с поздними генерациями собственно-железистого вонсенита в пайгеитовых рудах хр. Тас-Хаяхта в Якутии и гор Брукс и Из на Аляске, США; детально рассматривается позднее (см. рис. 15).

Ссайбелиит $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, развивающийся по суаниту и по метаборату магния (?), т.е. его призматическая и таблитчатая разновидности без каких-либо реакционных взаимоотношений ассоциируют с магнезиолюдвигитом ($f = 17-25\%$) и более часто с людвигитом ($f = 25-50\%$). Поздние генерации ссайбелиита развиваются с замещением магнезиально-железистых и магниевых боратов.

Варвикит ассоциирует и с магнезиолюдвигитом, и с людвигитом, но не вонсенитом, также присутствуя как спорадическая вкрапленность.

Сингалит редко отмечается в людвигитсодержащих породах Таежного месторождения.

Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ повсеместно замещается магнезиолюдвигитом и реже людвигитом (f до 60%), сохраняется в качестве реликтового минерала в карбонатном обрамлении скарнов.

Магнезит $MgCO_3$ замещается магнезиолюдвигитом в месторождениях с усложненной скарновой зональностью. В ассоциации с людвигитом известен на многих проявлениях хр. Тас-Хаяхта.

Кальцит $CaCO_3$ наиболее распространен в качестве "избыточного" минерала, компенсирующего различие в объемах замещенных и новообразованных минеральных ассоциаций по доломитам и кальцифирам с гипогенными карбонатами магнезия и обычен при известково-скарновом преобразовании магнезиальных скарнов с боратной минерализацией и в скарноидах (см. рис. 15).

Периклаз и брусит ассоциируют только с магнезиолюдвигитом в месторождениях гипабиссальных фаций, где мраморы с этими минералами слагают карбонатное обрамление скарнов. Железистость боратов варьирует от 5 до 15%, редко достигая 25%.

Форстерит в кальцифирах характеризуется железистостью 1–5%, а в шпинель-форстеритовых скарнах она редко достигает 5–10%. Постмагматические оливиновые скарны малых глубин, замещающие шпинель-фассаитовые скарны магматической стадии, сложены хризолитом с железистостью 12–22% (см. рис. 15, 22; табл. 14). На месторождениях абиссальной фации в ассоциации с форстеритом в кальцифирах распространен магнезиолюдвигит ($f = 18–25\%$), а в скарнах — людвигит с железистостью 25–30, реже 40%. На месторождениях малых глубин в кальцифирах с форстеритом ассоциируют разные по составу магнезиолюдвигиты ($f = 1–20\%$), а в форстеритовых скарнах без суанита развит магнезиолюдвигит ($f = 18–25\%$); в саунитсодержащих форстеритовых скарнах распространен людвигит с железистостью до 50%. Оливиновые скарны содержат высокожелезистые разновидности людвигита, наибольшая железистость которых составляет 70% в присутствии реликтового диопсида. Ассоциации вонсенита с форстеритом и оливином не установлены, за исключением одного случая совместного нахождения вонсенита и харкерита контакте с в форстерит-диопсидовым скарном на проявлении в верховьях руч. Докучан в хр. Тас-Хаяхта (Табл. IX, 2) [22].

Минералы группы **гумита** в ассоциации с магнезиолюдвигитом и людвигитом представлены клиногумитом, хондродитом и редко гумитом (см. рис. 15, 22; табл. 15), но неизвестны в ассоциации с вонсенитом.

Почти полное отсутствие химических анализов гумитовых минералов из этих ассоциаций и неопределенность диагностики фтористости этих силикатов на фоне сложного изоморфизма железа, титана, гидроксильона и фтора не позволяет в настоящее время установить корреляционные зависимости составов каждого из гумитовых минералов и составов сосуществующих магнезиально-железистых боратов. Статистически выявляется большая представительность магнезиолюдвигита ($f = 9–25\%$) с клиногумитом, чем людвигита с хондродитом, хотя людвигит нередок и в клиногумитовых породах.

Моноклинные пироксены в парагенезисе с магнезиально-железистыми боратами представлены диопсидом и салитами малой железистости. Людвигит в ассоциации с диопсидом лишь в единичных случаях не достигает железистости 50%, но и не превышает 75% (см. рис. 15, 22; табл. 16). Бораты с железистостью 75–100%, отвечающие составу вонсенита, характерны только для минеральных ассоциаций скарнов или скарноидов с пайгеитовым, харкеритовым и вонсенитовым оруденениями. В этих ассоциациях развиты пироксены салитового состава с железистостью, составляющей 12–30%, чем отличаются от геденбергитов

Таблица 15

Железистость лудвигита в ассоциации с минералами группы гумита [24]

Минерал	Железистость бората, %	Ассоциирующие минералы	Регион
Клиногумит	9	Форстерит, кальцит	Киргизия
То же	20	Форстерит	Забайкалье
"	30	Форстерит, магнетит	Якутия
"	35	Магнетит	То же
"	51	То же	"
"	55	Магнетит, флогопит	Хр. Тас-Хаяхта
"	60	Флогопит	Хр. Джугджур
"	63	Флогопит, суанит	Хр. Тас-Хаяхта
"	78	Варвикит, кальцит	То же
Хондродит	10	Кальцит, котоит	"
То же	25	Магнетит	Шотландия
"	55	—	Хр. Тас-Хаяхта
"	65	Магнетит, флюоборит	То же
"	70	Флогопит	"
"	71	Магнетит, флогопит	"

Таблица 16

Изменение железистости клинопироксенов и лудвигита (военснита) [24]

Железистость, %		Ассоциирующие минералы	Регион
силиката	бората		
8	45	—	Хр. Тас-Хаяхта
4	45	Оливин, кальцит	То же
6	47	Кальцит	"
6	50	Кальцит	"
4	57	Кальцит, хлорит	"
10	59	—	"
6	60	Оливин	"
13	61	Кальцит, хлорит	"
6	63	Оливин	Риверсайд, США
16	63	Кальцит	Хр. Тас-Хаяхта
17	66	То же	То же
0—1	66	Кальцит, хлорит, тальк	"
13	67	Кальцит	"
22	70	Флогопит, хлорит, кальцит	"
20	73	Кальцит	"
23	75	Кальцит, хлорит	"
15	75	Флогопит, актинолит	"
25	78	Кальцит, андрадит	"
14	80	Кальцит, андрадит, магнетит	"
20	80	Андрадит, пайгеит	"
30	81	Кальцит, андрадит	"
20	83	Андрадит, везувиан, магнетит	"
25	90	Андрадит, пайгеит	"
13	95	Андрадит, флогопит	Камаиси, Япония
30	100	Магнетит	Монки, Испания

известковых скарнов, замещающих известняки и лишенных боратов серии людвигита — вонсенита.

Ромбические пироксены редки в ассоциации с магнезиально-железистыми боратами. На месторождении Джейвилл в шт. Нью-Йорк, США, Б.Ф. Ленартом и А. Влисидс [263] установлен железистый гиперстен, сосуществующий с крайне железистым вонсенитом ($f = 98\%$), амфиболом и железистым флогопитом. Другое абиссальное месторождение, где маложелезистый гиперстен ($f = 13\%$) ассоциирует с вонсенитом ($f = 82\%$), расположено в КНР (обр. УН-20 коллекции Л.И. Шабынина [24]). Ассоциации ромбических пироксенов с людвигитом и магнезиолюдвигитом не известны.

Флогопиты в ассоциации с людвигитом и вонсенитом, но не магнезиолюдвигитом, известны на месторождениях боратов в магнезиальных скарнах всех фаций глубинности (см. рис. 15, 22; табл. 17). Слюды этого состава развиваются с замещением шпинельсодержащих форстеритовых, оливиновых, диопсидовых и фассаитовых магнезиальных скарнов при их постмагматическом преобразовании и почти сингенетичны и людвигиту, и вонсениту. Зависимость оптических свойств флогопита от всей совокупности возможных изоморфных замещений, а не только от его железистости, обуславливает некоторую неопределенность в корреляции составов этих силикатов с сосуществующими боратами. Тем не менее при микроскопическом изучении отчетливо проявляется возрастание интенсивности окраски и плеохроизма флогопита с увеличением железистости вонсенита.

Гранаты состава, близкого к андрадиту, ассоциируют только с вонсенитом (см. рис. 15, 22; табл. 18) и характерны для магнезиальных скарнов, испытавших интенсивное известково-скарновое замещение, а также пайгеит- и харкеритсодержащих скарноидов, в которых вонсенит является продуктом преобразования пайгеита. Изучение скарноворудных зон хр. Тас-Хаяхтах показало, что гранат содержит около 70% андрадитового минала, почти не изменяя своего состава при увеличении железистости вонсенита. Все случаи обнаружения совместного нахождения граната и вонсенита характеризуют месторождения малых глубин.

Везувиан, подобно андрадиту, распространен в известковых скарнах, замещающих шпинельсодержащие магнезиальные скарны с более ранним людвигитовым оруденением. Железистость везувиана невысока (f до 20–30%), что макроскопически фиксируется изменением его окраски от бесцветной или желтоватой до светло-зеленой. Многие везувианы оптически положительны и содержат V_2O_5 в количествах до 3%. Эти силикаты сосуществуют с высокожелезистыми разновидностями людвигита ($f = 65–75\%$) и умеренно железистым вонсенитом ($f = 75–85\%$), что показано на рис. 15 и Табл. IX, 3. Рассмотренные ассоциации характерны только для гипабиссальных месторождений боратов.

Амфиболы сравнительно редко ассоциируют с магнезиально-железистыми боратами (см. рис. 15; табл. 19). В магнезиальных скарнах, испытавших известково-скарновое замещение, совместно с железистым людвигитом и вонсенитом отмечены кумингтонит и гастингсит, а при пространственном сопряжении скарнов и скарноидов развиваются актинолит и сине-зеленые роговые обманки. Последние широко распространены в пайгеитсодержащих скарноидах с поздним вонсенитом на п-ове Сьюард на Аляске. Амфиболы развиваются с замещением пироксенов и скарноидов.

Таблица 17

N_m флогопита и железистость ассоциирующих с ним боратов [24]

N _m флогопита	Железистость людвигита, %	Ассоциирующие минералы	Регион, месторож- дение
1,576	42	Кальцит, клиногумит	Таежное, Якутия
1,591	51	Клиногумит, магнетит	То же
1,578	55	Клиногумит	Хр. Тас-Хаяхта
1,585	57	Диопсид, суанит	То же
1,580	60	Форстерит, суанит	КНР (обр. Я-12)
1,590	60	Кальцит	Хр. Тас-Хаяхта
1,568	63	Амфибол	КНР (обр. УН-67)
1,571	63	Клиногумит, суанит	Хр. Тас-Хаяхта
1,566	70	Хондродит	То же
1,592	71	Хондродит, магнетит	"
1,593	80	Диопсид	Таежное, Якутия
1,570	84	Кальцит	Хр. Тас-Хаяхта
1,619	88	Пироксен, амфибол	То же
1,595-1,598	95	Турмалин, пироксен	Камаиси, Япония
1,588	98	Пироксен, амфибол	Джейвилл, США

Таблица 18

Изменение железистости ассоциирующих гранатов и вонсенита [24]

Железистость, %		Ассоциирующие минералы	Регион
граната	вонсенита		
68	78		Хр. Тас-Хаяхта
68	80	Салит, магнетит, кальцит	То же
65	80	Салит, пайгеит	"
69	81	Салит	"
66	83	Салит, везувиан, кальцит	"
67	83	Салит, кальцит	"
72	86	То же	"
66	90	Салит	"
65	94	Салит, кальцит	"
—	95	Флогопит	Камаиси, Япония

Таблица 19

Железистость амфиболов в ассоциации с людвигитом и вонсенитом [24]

Железистость, %		Ассоциирующие минералы	Регион
амфибола (его мине- ральный вид)	бората		
17 (актинолит)	63	Хлорит	КНР (обр. УН-18)
7 То же	63	Флогопит	КНР (обр. УН-67)
1 "	78	Хлорит	КНР (обр. УН-75)
1 "	83	Флогопит	КНР (обр. УН-67)
13 "	98	Гиперстен, флогопит	Джейвилл, США
34 (сине-зеленые роговые обманки)	98	Те же	То же
78	100	Кальцит	Хр. Тас-Хаяхта

Таблица 20

Изменение свойств и железистости ассоциирующих турмалина и вонсенита [24]

№ и железистость турмалина, %	Железистость вонсенита, %	Ассоциирующие минералы	Регион
1,678	56	Диопсид, флогопит	Якутия
1,685	70	Диопсид, магнетит	Горный Алтай
1,659	25	Андрадит, флогопит	Япония
1,671	42	Хлорит, магнетит	Хр. Тас-Хаяхта

Турмалин ассоциирует только с вонсенитом (см. рис. 15; табл. 20, Табл. XII, 3) в турмалинизированных магнезиальных скарнах Таежного месторождения в Якутии, в пироксен-кумингтонитовых скарнах Инского месторождения на Горном Алтае, в пайгеитсодержащих скарноидах хр. Тас-Хаяхта в Якутии и гор Брукс и Из на Аляске и в скарнах рудника Камаиси в Японии. Железистость турмалинов в этих ассоциациях варьирует в широких пределах.

Приведенные и рассматриваемые далее данные анализа минеральных ассоциаций боратов и сосуществующих с ними минералов в месторождениях формации магнезиальных скарнов необходимы не только для решения генетических вопросов. Вскрытые закономерности корреляции составов ромбических магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита с составами рудо- и породообразующих минералов имеют основополагающее прикладное значение, подробно обсуждаемое в книге. В частности, эти закономерности позволяют обоснованно устанавливать железистость минералов подгрупп магнезиолюдвигита, людвигита и вонсенита с точностью 5–10% в полевых условиях и на этом основании уверенно прогнозировать возможность обнаружения их оловоносных разностей и вероятность обнаружения иных типов боратного оруденения в магнезиальных скарнах и в кальцифирах. Эти данные необходимы и для установления практической значимости проявлений и рудных залежей.

Минеральные ассоциации магнезиально-железистых боратов и прогнозирование раннего боратного оруденения

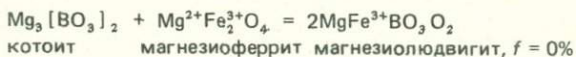
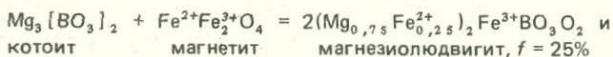
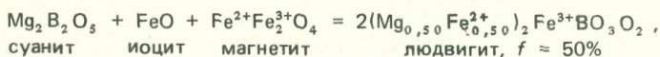
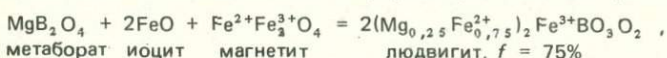
Рассмотренные закономерности корреляции состава магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита с породообразующими и рудными минералами в магнезиальных скарнах позволяют не только с высокой точностью определять железистость этих боратов, но и уверенно полагать, что она отражает изменение химической активности бора в гидротермальных растворах при возникновении магнезиолюдвигита и людвигита в качестве реакционных минералов в скарнах и их карбонатном обрамлении. Проведенные исследования и данные многочисленных публикаций о минералогии скарновых месторождений бора свидетельствуют о почти повсеместном частичном (хребет Тас-Хаяхта и Селеняхский кряж в Якутии, хребет Джугджур в Хабаровском крае и месторождения Китая) или почти полном (Таежное в Якутии, Западное в Восточном Забайкалье и Темир-Тау и Аргыш-Таг в Горной Шории), или полном замещении ранних магнезиальных боратов магнезио-

людвигитом и людвигитом. Для этих регионов отчетливо проявлено временное опережение железа бором, но наследование содержаний магния и бора замещенных ранних боратов людвигитом и магнезиолюдвигитом. В случаях сохранения реликтовых ранних боратов железистость людвигита в диопсидовых (фассаитовых) скарнах составляет 75–50%, в форстеритовых скарнах — 50–25%, а в форстеритовых кальцифирах и доломитовых мраморах железистость магнезиолюдвигита изменяется от 25 до 1%.

Эта же тенденция сохраняется и на тех месторождениях, где имело место почти полное временное совпадение достаточных химических активностей и бора, и железа для отложения магнезиально-железистых боратов с замещением не только магнийсодержащих карбонатов, но и силикатов. При этом обнаруживается, что в пределах рудных тел есть локальные участки с ранними суанитом или магнетитом, в которых и те, и другие интенсивно замещены людвигитом. В диопсидовых скарнах с магнетитом развит людвигит высокой железистости (до 75%, Инское месторождение), в форстеритовых скарнах оруденение слагается умеренно железистыми его разновидностями ($f = 45-25\%$), а форстерит-магнетитовые руды замещаются и магнезиолюдвигитом ($f = 25-15\%$), железистость которого еще меньше при замещении ранее рассмотренных магнетитсодержащих доломитов. Примером таких закономерностей являются людвигит-магнетитовые месторождения Горной Шории, Южной Якутии, Восточного Забайкалья и многие другие как в СССР, так и за рубежом.

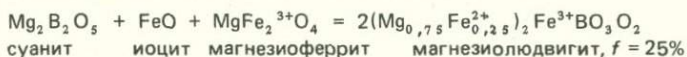
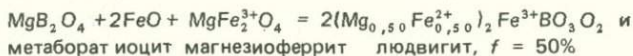
Постоянно устанавливается двойственность взаимоотношений магнезиально-железистых боратов с силикатами и иными минералами скарнов: обнаруживаются как отчетливые реакционные отношения между ними (Табл. IX, 4; X; XI; XII, 1), так и равновесные сосуществования с форстеритом, диопсидом, шпинелью и постмагматическими минералами (клиногумитом, флогопитом и др.), вплоть до закономерных прорастаний боратов и поздних силикатов.

Создается впечатление, что весьма нередко химическая активность бора в гидротермальных растворах не была достаточна для замещения орто, а тем более метасиликатов магния магнезиально-железистыми боратами и образование последних происходило при реакции железосодержащих растворов с ранними боратами. Отсутствие надежных данных о химических формах миграции железа определяет необходимость рассмотрения этого процесса как реакцию ранних боратов с новообразуемыми, но не сосуществующими с ними окислами железа, степень окисления которых, отраженная в величине отношения $FeO : Fe_2O_3$ (см. табл. 12, бораты серии людвигита), возрастает по мере продвижения растворов от контакта с интрузией в сторону карбонатного обрамления скарнов, согласно с наблюдаемыми в природе фактами (см. рис. 13) :



Приведенные реакции удовлетворяют исходному положению о преемственности новообразованиями не только магния, но и бора, согласуются с ранее установленными закономерностями и не отрицают возникновения магнезиально-железистых боратов при совпадении во времени высоких химических активностей бора и железа в гидротермальных растворах, достаточных для замещения силикатов и карбонатов и при отсутствии ранних магнезиальных боратов.

Допуская вовлечение в этот процесс магнезиальных силикатов и их роль как дополнительного источника магния при образовании метастабильных в присутствии магнезиальных боратов окислов железа, оказывается возможным определить и верхний предел окисления железа и всех промежуточных, но при соблюдении допущения о преемственности магния составом окислов. Сказанное сохраняет правильность, если заменить магнетит магнезиоферритом как следствие невозможности существования гематита в магнезиальной среде и с целью упрощения реакций минералообразования:



Эти реакции не противоречат ранее приведенным, тем более что без изменения суммарного отношения $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ иоцит + магнезиоферрит могут быть заменены на магнетит и силикат магния, что в свою очередь не изменит конечного результата. Этими реакциями устанавливаются пределы изменения железистости (и номенклатуры) новообразуемых боратов в согласии с фактическим материалом [1, 2, 5, 11, 15, 21, 24, 22, 156] и открываются возможности более полного геохимического их обоснования. Так, в отношении природы дополнительных количеств магния следует отметить и возможность его поступления из тех приконтактных участков пироксеновых скарнов, где магнезиальные скарны в постмагматический этап замещаются известковыми, вплоть до новообразования волластонитовой зоны. Последняя в гипабиссальных контактах известна на месторождениях хр. Тас-Хаяхта, а в литературе рассматривается Г. Струве, Л.И. Шабыниным и другими исследователями [293, 200].

Ранее отмечалось, что в зависимости от химической активности бора в гидротермальных растворах возможно появление ранних магнезиальных боратов во всех зонах метасоматической колонки только в зоне форстеритовых скарнов и в кальцифирах или только в карбонатных породах. Соответственно увеличение химической активности железа в гидротермальных растворах может при оптимальных условиях способствовать отложению магнетита (единственного устойчивого окисла железа в магнезиальных скарнах) в результате замещения мета- и ортосиликатов, но магнезиально-железистых боратов в зонах с ранним боратным оруденением. Поэтому и возникают те сочетания магнетитового и боратного оруденения, рассмотренные А.А. Маракушевым [129, 130], которые пространственно отделены новообразованиями реакционных людвигита или магнезиолюдвигита, находящимися в равновесии с магнетитом и наиболее часто наблюдаемыми на месторождениях эндогенного бора, даже если исходные для замещения скарновые и карбонатные породы полностью преобразованы в людвицитовые и людвицит-магнетитовые руды.

Если учесть, что на многих месторождениях магнезиально-железистых боратов в рудах отсутствуют не только реликты ранних магнезиальных боратов, но и скарновые силикаты, то для суждения о химической активности бора в растворах, формировавших оруденение, единственным критерием является состав людвигита или магнезиолюдвигита, так или иначе сосуществующих с минералами серии магнезиоферрита — магнетита. Этим определяется необходимость еще раз вернуться к рассмотрению корреляционной зависимости составов боратов серии людвигита и окислов серии магнетита (см. рис. 22; 28).

На рис. 28 отчетливо разделяются две области, ограниченные содержаниями в боратах 0—25 и 25—100% железистого минерала, железистости магнетита в ассоциации с которыми изменяется количественно различно: 0—75 и 75—100% соответственно. Во второй (левой) области возможно выделение трех участков, в которых железистости боратов варьируют в пределах 25—50, 50—75 и 75—100%, а магнетита — 75—88,3, 83,3—91,6 и 91,6—100% соответственно. Каждому из четырех участков графика соответствует образование магнезиально-железистого бората с замещением, согласно ранее приведенным реакциям, котоита (I), суанита (II) и метабората магния (III), либо ионнообменным реакциям возникновения вонсенита (IV, $f = 75-100\%$) по более раннему железистому людвигиту ($f = 50-75\%$) при наложении известковых скарнов [2, 6, 10, 17, 21, 24]. Кроме того, каждый из четырех выделяемых участков отвечает различным по составу замещаемых боратами пород: мраморов и кальцифиров, шпинель-форстеритовых и шпинель-пироксеновых скарнов и наложенных известковых скарнов при условии химической равновесности сосуществующих боратов и окислов. Строгость этой зависимости подтверждается отклонением от рассматриваемого графика составов людвигита и магномагнетита, взятых из сопредельных, но не непосредственных минеральных ассоциаций [24, 15]. Универсальность этой зависимости заключается в том, что она отражает и образование боратов при наименьших, но достаточных химических активностях бора по магнетитосодержащим доломитам, что рассмотрено ранее.

Составы магнезиолюдвигита ($f = 0-25\%$), людвигита ($f = 25-75\%$) и вонсенита ($f = 75-100\%$), если эти минералы развиваются с замещением магнезиальных боратов или силикатов, а в случае вонсенита — по людвигиту, более информативны для характеристики химических активностей бора в растворах, кислотности — щелочности среды и окислительно-восстановительной обстановки их возникновения на фоне изменяющейся температуры. Последняя для вонсенита ниже, чем для людвигита: поле устойчивости вонсенита даже в условиях щелочной среды в отношении температуры образования сдвинуто в область ее меньших значений по сравнению с таковым для людвигита [4, 6, 21]. Прикладное значение рис. 28 определяется отражением в составах магнезиолюдвигита и людвигита изменяющейся химической активности бора при формировании оруденения и выражена более конкретно, чем в качественных оценках А.А. Маракушева, но не противоречит им. Генетически это связано с преемственностью всего магния и бора, ранее заключенного в магнезиальных боратах и раннем реакционном ссайбелиите. Магнезиально-железистые бораты не утрачивают этой информативности и в случае последующего замещения котоитовых мраморов сахаритом и в других минеральных ассоциациях руд, в которых они устойчивы.

Химическая и механическая нестойкость магнезиальных боратов в сочетании с определенными трудностями их диагностики и недоста-

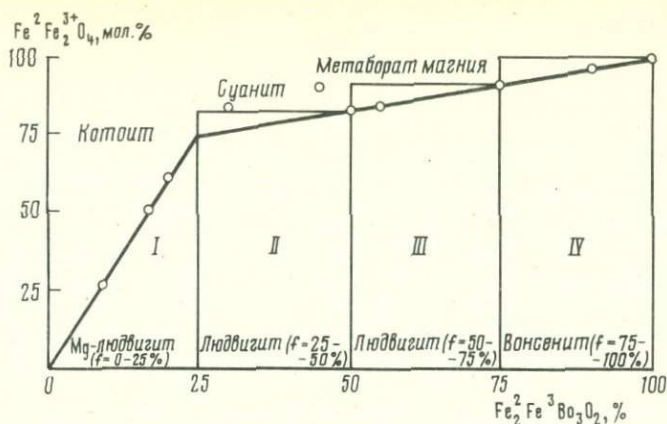


Рис. 28. Корреляция составов окислов серии магнезиоферрита — магнетита и боратов серии людвигита — вонсенита, отражающая образование магнезиально-железистых боратов как следствие реакции ранее отложенных котоита (I), суанита (II) и метабората магния (III) с замещением соответственно доломита (I), форстерита (II) и пироксена (III) на фоне увеличения от I к III химической активности бора в гидротермальных условиях

точной характеристикой в справочных изданиях при широкой распространенности магнезиально-железистых боратов, состав которых легко устанавливается не только в камеральных, но и в полевых условиях, позволяет использовать последние для поисково-оценочных работ на магнезиально-скарновых месторождениях. Это подтверждено проведенными нами исследованиями во многих регионах СССР и мира, даже если для изучения был доступен ограниченный коллекционный материал музейных фондов.

Необходимо отметить, что при поисковых и оценочных работах в труднодоступных или плохо обнаженных регионах немаловажное значение имеет стойкость магнезиолюдвигита и людвигита к механическому разрушению, но несколько меньшая у вонсенита. Фактически это единственный минеральный вид боратов, сохраняющийся в делювии, конусах выноса троговых долин и в аллювиальных отложениях: в областях с высокой интенсивностью эрозионных процессов, например хр. Тас-Хаяхта в Якутии и в высокогорье Средней Азии, обломки людвигитовых (апосуанитовых) руд установлены на расстоянии до 10–15 км от коренных рудных залежей. В иных геоморфологических условиях, например в горно-таежных районах Восточного Забайкалья, Дальнего Востока и Горной Шории, где экзогенное химическое преобразование более интенсивно, чем механическое выветривание, магнезиально-железистые бораты даже при их замещении гидроокислами железа [1, 21] сохраняют информативность об условиях формирования боратного оруденения, в том числе и для установления присутствия на глубине бессульфидных и сульфидсодержащих боратных руд [1, 2, 15, 21]. Применение установленных закономерностей отражения первичной природы боратного оруденения составом магнезиально-железистых боратов при изучении и обнаружении новых залежей, в том числе и недоступных для непосредственного наблюдения, на месторождениях разных регионов подтверждает их эффективность при производстве поисково-оценочных работ.

Эволюция содержаний олова
в боратах серии людовигита — вонсенита

В свете рассмотренных закономерностей изменения состава магнезиально-железистых боратов и фактов наибольшей распространенности руд людовигитового состава представляется необходимым более подробно остановиться на постоянной регионально высокой оловоносности людовигита. Исследования оловоносности магнезиально-железистых боратов этой изоморфной серии проводились автором настоящей работы с 1958 г., однако только применение ГР-спектроскопии как прямого метода исследования позволило получить надежные результаты. Независимо от этих работ таковые с применением спектрального метода были проведены в Институте геологии ЯФ СО АН СССР И.Я. Некрасовым и его коллегами; установленные при этом зависимости сопоставимы [56, 145, 143, 5, 21, 23, 6—9, 17, 19].

Установлено избирательное накопление олова в разностях людовигита с железистостью 45—55%, количество которого достигает 1,66—2% в минерале и 0,4—0,6, редко 1% в рудной массе. Методом Мессбауэра показано, что олово замещает трехвалентное железо, является четырехвалентным и в структуре бората находится в шестерной координации;

химический сдвиг относительно SnO_2 в людовигите равен нулю [23]. На этом основании для массового анализа содержания олова в этих боратах был рекомендован освоенный промышленностью мессбауэровский анализатор касситерита (МАК-1) и его последующие модификации, применяемые в практике геологопоисковых работ для касситеритсодержащих руд [7], в частности установки типа "Минерал" и "Квант". ГР-спектроскопия позволила однозначно решить вопрос о валентности олова в боратах, в то время как механизм изоморфного замещения ясен не полностью, так как возможны и, вероятно, осуществлются два вида замещения. $4\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Sn}^{4+}$ и $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Mg}^{2+}$ подобно тому, как это имеет место в титансодержащем магнезиолюдовигите.

Сопоставление графиков (см. рис. 15; 29) позволяет выделить

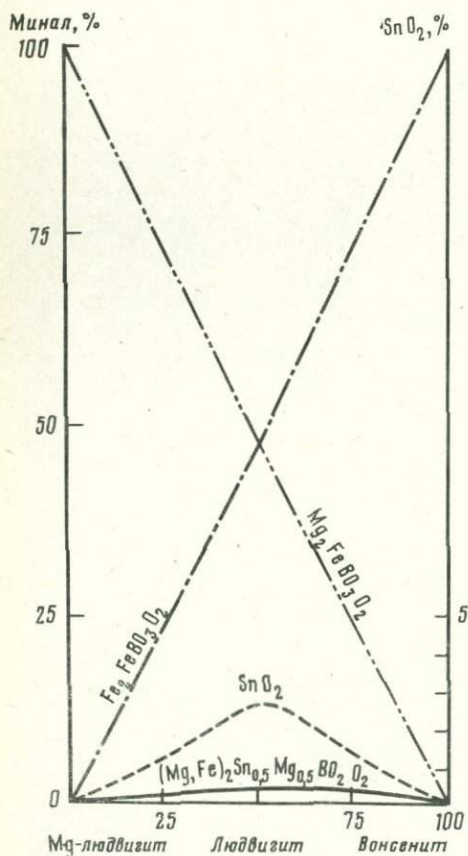


Рис. 29. Содержания олова в ромбических боратах серии людовигита — вонсенита и их корреляция с количественным изменением слагающих бораты магнезиальным, железистым и оловосодержащим миналами

Таблица 21

Содержание олова в ромбических боратах серии людовигита — вонсенита

Местонахождение	$f, \%$	$S_n, \%$	Минеральная ассоциация	Примечание (номер образца)
1	2	3	4	5
Магнезиолюдвигит $f = 0-25\%$				
Уч. Лю-Лю, хр. Тас-Хаяхта	5	0,15	Кальцит, форстерит	B-0971
Уч. Токовой, Восточное Забайкалье	5	0,02	Кальцит	СО-03
Уч. Висячий, хр. Тас-Хаяхта	7,5	0,02	То же	B-0325
Итеньюргинское, Восточная Чукотка	7,5	0,29	"	ЧЧ-007
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	8	0,25	Кальцит, котоит	B-0224
Брайтон, шт. Юта, США	10	0,02	Магнетит	АС-072
Гавасай, Киргизия	10	0,05	Кальцит, форстерит	ГС-050
Чингатайское, Восточное Забайкалье	11	0,10	То же	Ш-011
Р. Говиан, Киргизия	12	0,03	"	Степанов
Крумово, Болгария	12	0,02	—	Малеев
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	12	0,20	Кальцит, котоит	B-0224а
Уч. Дегтярка, Восточное Забайкалье	14	0,02	Клиногумит	Д-024-11
Уч. Снежный, хр. Тас-Хаяхта	14	0,16	Котоит, кальцит	B-0550
Западное, Восточное Забайкалье	16	0,02	—	ЗС-6-09
Уч. Лесной, Селенняхский кряж	17	0,34	Кальцит, форстерит	B-046
Доно, Восточное Забайкалье	18	0,10	Магнетит	Д-01
Запокровское, Восточное Забайкалье	20	0,04	—	П-02
Уч. Снежный, хр. Тас-Хаяхта	20	0,26	Кальцит, форстерит	B-0672
Уч. Лагерный, хр. Тас- Хаяхта	20	0,30	Форстерит, кальцит	B-01035
Уч. Лесной, Селенняхский кряж	20	0,46	То же	B-044
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	20	0,59	Сахаит, форстерит	B-0215
То же	20	0,66	Кальцит, форстерит	B-0225
"	20	0,60	Суанит, форстерит	B-0214
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	21	0,16	Форстерит	B-0383
Окна де-Фер, Румыния	22	0,02	Магнетит	P-0100
Таежное, Южная Якутия	23	0,02	—	ТМ-01
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	23	0,18	—	B-0660
Уч. Рудничный, Восточное Забайкалье	24	0,07	Магнетит	ЖК-01
Уч. Снежный, хр. Тас-Хаяхта	24	0,21	Форстерит	B-0667
То же	24	0,34	То же	B-0548
"	24	0,64	Mg-гулсит, форсте- рит	B-0676

Таблица 2 (продолжение)

1	2	3	4	5
Людвигит, $f = 25-75\%$				
Уч. Широкий лог, Восточное Забайкалье	25	0,02	Магнетит	ЖС-65-03
Уч. Рудничный, Восточное Забайкалье	25	0,06	Магнетит, форстерит	ЖС-5-032
Броссо, Италия	25	0,10	Суанит, магнетит	БИ-03
Ново-Ивановское, Восточное Забайкалье	25	0,25	Форстерит, магнетит	ИБ-036
Уч. Главная, Восточное Забайкалье	30	0,08	Магнетит	ЖС-28-01
Уч. Снежный, хр. Тас-Хаяхта	30	0,17	Форстерит	В-0666
Уч. Лесной, Селенняхский кряж	30	0,44	То же	В-0790
Уч. Докучан, хр. Тас-Хаяхта	30	0,79	"	В-01200
Уч. Лю-Лю, хр. Тас-Хаяхта	30	0,80	Магнетит, клиногумит	В-0984
Уч. Молодежный, Северо- Восток СССР	32	0,42	Форстерит	В-0113
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	34	0,66	То же	В-0639а
Уч. Лесной, Селенняхский край	36	0,37	Суанит, клиногумит	В-0797
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	37	0,55	Форстерит, магнетит	В-0359
Округ Гормен, Калифорния, США	37	0,56	—	Честерман
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	37	1,09	Суанит, форстерит	В-0644
Уч. Аранас, Северо- Восток СССР	39	0,88	Форстерит	В-079
Уч. Лагерный, хр. Тас- Хаяхта	40	0,33	Ссайбелиит	В-01033
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	40	0,37	Форстерит	В-0211
Уч. Чыыбагалаах, Селенняхс- кий кряж	40	0,53	Флогопит	В-0751
То же	40	0,59	То же	В-0752
Уч. Лагерный, хр. Тас-Хаяхта	40	0,68	Суанит	В-01042
Уч. Висячий, хр. Тас-Хаяхта	42	0,34	Магнетит, апатит	В-0340
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	43	0,51	—	В-0647
Уч. Ваданей, Селенняхский кряж	43	0,63	—	В-0857
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	43	0,84	Форстерит	В-0367
Уч. Аранас, Северо-Восток СССР	44	0,48	То же	В-080
Уч. Ваданей, Селенняхский кряж	44	1,34	—	В-0927
Кыс-Юрегинское, Северо- Восток СССР	44	0,90	Форстерит	КЮ-01
Уч. Лю-Лю, хр. Тас-Хаяхта	45	0,33	Флогопит	В-0601
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	45	1,20	Оливин, флогопит	В-03846

Т а б л и ц а 21 (продолжение)

1	2	3	4	5
Людвигит, $f = 25-75\%$				
Уч. Кид, хр. Тас-Хаяхта	45	1,65	Суанит	В-0415
Уч. Лесной, Селенняхский кряж	47	0,32	То же	В-041
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	47	0,35	—	В-0646
То же	47	1,50	Оливин	В-0365
Уч. Ваданей, Селенняхский кряж	48	1,93	То же	В-0856
Уч. Чыыбагалаах, Селенняхс- кий кряж	48	0,74	Оливин, флогопит	В-059
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	48	0,96	Оливин	В-0212
Уч. Чыыбагалаах, Селен- няхский кряж	49	0,70	Флогопит	В-062
Уч. Кид, хр. Тас-Хаяхта	49	0,70	Суанит	В-0519
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	50	0,29	Флогопит, диопсид	В-0239
Уч. Кид, хр. Тас-Хаяхта	50	0,35	Оливин	В-07406
Уч. Чыыбагалаах, Селенняхс- кий кряж	50	0,42	—	В-0748
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	50	0,61	Диопсид	В-0213а
То же	50	0,80	То же	В-02136
Уч. Аранас, Северо-Восток СССР	51	0,49	Магнетит	В-083
Уч. Лесной, Селенняхский кряж	53	0,30	Флогопит	В-050
Уч. Чыыбагалаах, Селенняхский кряж	54	0,62	—	В-0750
Уч. Маг, хр. Тас-Хаяхта	55	0,93	—	В-012
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	56	0,36	Оливин, флогопит	В-0393
Уч. Кид, хр. Тас-Хаяхта	56	0,69	Оливин	В-0739
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	57	0,16	Флогопит	В-0241
То же	57	0,43	Актинолит	В-0396
Уч. Кид, хр. Тас-Хаяхта	57	0,57	Суанит	В-0413
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаях- тах	57	1,10	Диопсид	В-0238
Уч. Лесной, Селенняхский кряж	58	0,46	Оливин	В-048
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	58	0,24	Везувиан	В-0249
То же	59	0,21	Диопсид, оливин	В-0347
Уч. Большая гора, Горная Шория	60	0,02	—	БГ-01
Уч. Аргыштаг, Горная Шория	60	0,02	—	АС-0229
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	60	0,36	Диопсид, флогопит	В-012750
То же	60	0,63	Магнетит, флогопит	В-0612
Уч. Докучан, хр. Тас-Хаяхта	60	0,44	Оливин	В-01126
Уч. Моральный, хр. Тас- Хаяхта	60	0,52	То же	В-0392
То же	60	0,54	—	В-01090

Т а б л и ц а 21 (продолжение)

1	2	3	4	5
	Людовигит, $f = 25-75\%$			
"	60	0,84	Суанит, диопсид	B-01281
"	61	0,21	Флогопит	B-0366
Уч. Чыыбагалаах, Селеннях-ский кряж	63	0,76	Диопсид, флогопит	B-063
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	65	0,44	—	B-012616
Монтерей, Калифорния, США	65	0,76	—	Честерман
Риверсайд, Калифорния, США	65	0,03	Оливин	PK-01
Сан-Христоф, Саксония, ГДР	65	0,91	Магнетит	ГДР-012
Уч. Магнетитовый, хр. Тас-Хаяхта	65	0,84	Диопсид	B-01119
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	66	0,60	То же	B-0265
То же	67	0,27	"	B-0388
"	67	0,38	"	B-0232
"	68	0,24	"	B-0346
"	69	0,60	"	B-0345
"	69	0,76	—	B-0389a
"	69	0,78	—	B-0389b
"	70	0,17	Диопсид	B-01276
"	70	0,19	То же	B-012746
"	70	0,24	Флогопит, клинто-нит	B-0398a
"	70	0,29	Диопсид	B-012676
"	70	0,32	Диопсид, везувиан	B-012566
"	70	0,33	Диопсид, флогопит	B-01288b
Уч. Докучан, хр. Тас-Хаяхта	70	0,34	—	B-01133
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	70	0,34	Диопсид	B-012826
То же	70	0,35	Диопсид, флогопит	B-012576
"	70	0,36	Диопсид, хлорит	B-01289a
"	70	0,37	Диопсид, шпинель	B-012596
"	70	0,48	Диопсид, амфибол	B-012736
Уч. Кудесник, хр. Тас-Хаяхта	73	0,25	Оливин	B-0269
	Вонсенит, $f = 75-100\%$			
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	75	0,17	Салит, гранат	B-0361a
То же	75	0,30	Салит	B-03616
"	75	0,8	Кальцит	B-0376
Инское, Горный Алтай	79	0,003	Диопсид, турмалин	ИН-05-01
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	79	0,15	Салит, везувиан	B-01098
Там же	79	0,50	Салит	B-0386
Уч. Кудесник, хр. Тас-Хаяхта	80	0,20	Салит, андрадит	B-0270
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	80	0,27	То же	B-0263
Уч. Магнетитовый, Тас-Хаяхта	80	0,41	Амфибол, кальцит	B-01121
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	81	0,28	Андрадит, салит	B-0348

Таблица 21 (окончание)

1	2	3	4	5
Вонсенит, $f = 75-100\%$				
То же	83	0,28	То же	B-0349
"	83	0,16	Андрадит	B-0360a
"	83	0,28	Андрадит, салит	B-0360b
"	85	0,20	Андрадит, кальцит	B-206
"	85	0,23	То же	B-01301
"	86	0,39	"	B-0350
"	86	0,24	Андрадит, салит	B-0257
"	90	0,29	Салит	B-0363
Уч. Докучан, хр. Тас-Хаяхта	95	0,20	Харкерит, кальцит	B-01243
Монки, Бургилос, Испания	100	0,12	Салит, магнетит	[264]

Примечание. Состав (железистость) боратов определена по данным химического анализа и по величинам удельного веса: $d = 3,75 + 0,0105 f$, а содержания олова — на установке "Минерал-3" и спектральным анализом. При использовании образцов личных коллекций указана фамилия.

парагенезисы и генетические типы руд с наибольшей потенциальной оловоносностью в полевых условиях при проведении поисково-оценочных работ. Таковыми являются людвигитовые руды, образующие при замещении шпинель-форстеритовых скарнов с ранним суанитовым оруденением или оливиновых скарнов с реликтовым диопсидом и новообразованным флогопитом, в которых железистость бората составляет 45–55%.

Понятие "потенциальная оловоносность" означает, что именно в таких минеральных ассоциациях содержания олова в среднежелезистых людвигитах максимальны для данной рудной зоны или рудного тела, но могут не достигать выявленных пределов (табл. 21; см. рис. 15). Значительные масштабы людвигитовых руд в оловоносных регионах определяют значимость этих руд как дополнительного сырьевого резерва олова. В отличие от касситерита людвигит растворим и в кислотах, и в щелочах, что позволяет попутно извлекать олово при переработке боратных руд.

Наибольшая оловоносность характеризует самые ранние генерации магнезиально-железистых боратов, образующиеся на наименьших расстояниях от контакта с интрузией гранитоидов, и постепенно убывает по мере удаления от последнего [6, 7, 17, 19]. Экспериментально установленный предел изоморфной емкости в людвигите составляет 25,3% SnO_2 [145, 146] и не осуществляется в природе (см. рис. 15): максимальные содержания олова не превышают 2%.

Боратная и борооловянная минерализация наложенных известковых скарнов и скарноидов

На месторождениях магнезиально-скарновой формации гипабиссальной фации регионально интенсивно проявлены процессы замещения магнезиальных скарнов с боратым оруденением известковыми скарнами, что отмечено ранее. Исследования скарноворудных полей хр. Тас-Хаяхта, Селенняхского кряжа в Якутии, месторождения Юлия в Хакасии и п-ова

Сьюард, Аляска, США, и их сопоставление с месторождениями Японии и Испании позволили установить интенсивное боратное оруденение не только в магнезиальных скарнах, но и в пространственно сопряженных или разобщенных с ними скарноидах. Последние являются продуктом приконтактового метаморфизма доломитов и доломитизированных известняков с примесью терригенного силикатного и алюмосиликатного материала, как равномерно, так и стратифицированно распределенного в карбонатной породе. Метаморфогенное происхождение скарноидов, подчеркиваемое упорядоченным развитием силикатов (салита, андрадита, везувиана, сине-зеленых роговых обманок и железистого флогопита), указывает на отчетливую преемственность химическим составом скарноидов состава замещенных пород. В скарновых контактах хр. Тас-Хаяхтах отмечаются случаи осложнения метасоматической зональности магнезиальных скарнов, обусловленные наличием скарноидов в последних, случаи сопряженного нахождения скарнов и скарноидов и независимое расположение скарноидов в контактах с гранитами в пределах единых скарноворудных залежей. Широко проявлено постмагматическое развитие в скарноидах харкеритового, гулсит-пайгеитового, вонсенитового и норденшильдтитового оруденения, более позднее образование которых относительно силикатов отчетливо устанавливается по минеральным взаимоотношениям.

Нет оснований рассматривать как метаморфогенные боратное и тем более борооловянное оруденение: за пределами непосредственных контактов скарноиды безрудны и представлены мраморами с прослоями силикатного состава, что установлено при изучении контактовых ореолов гор Брукс и Из на Аляске [13] и уч. Морального в хр. Черского.

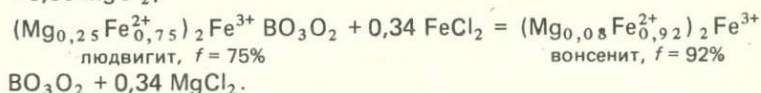
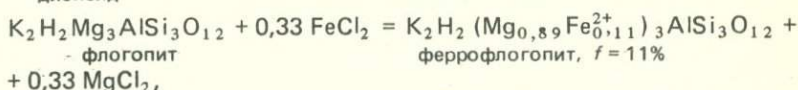
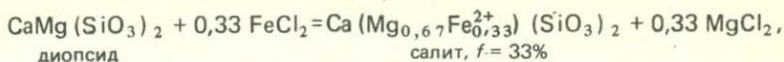
Геохимические особенности преобразования раннего боратного оруденения в магнезиальных скарнах при развитии по ним известковых скарнов имеют и сходство, и различие с формированием оруденения в скарноидах, чем и определяется их раздельное рассмотрение в работе.

При характеристике особенностей становления людвигитового оруденения в магнезиальных скарнах отмечалось отсутствие достоверных находок минералов этой серии с железистостью более 75%. Действительно, разности вонсенитового состава ($f = 75-100\%$) обнаруживаются в специфических минеральных ассоциациях (см. рис. 15, табл. 16-20), указывающих на различное по интенсивности позднее замещение людвигит-содержащих магнезиальных скарнов известковыми скарнами. Максимальное по интенсивности замещение людвигита вонсенитом отмечается на месторождениях гипабиссальной фации малых глубин, включая шпиль-монтichelлитовую фацию. Повсеместно замещение вонсенитом проявлено в ближайших к гранитоидам участках магнезиальных скарнов с ранним людвигитом в реликтах последних в новообразованных известковых скарнах (см. рис. 13).

Изменение состава людвигита на более железистые его разности происходит постепенно, коррелируется с составом салита, флогопита, везувиана, роговых обманок, граната и магнетита. Конечным результатом его преобразования в вонсенит является либо появление почти собственно железистых разностей бората, либо преобразование в собственно железистые разности магнетита (Табл. XII, 2, 3).

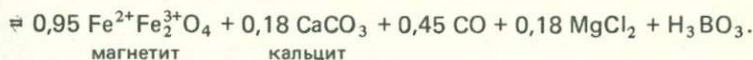
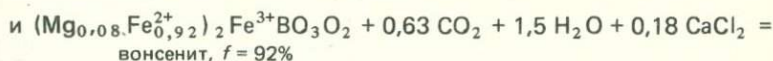
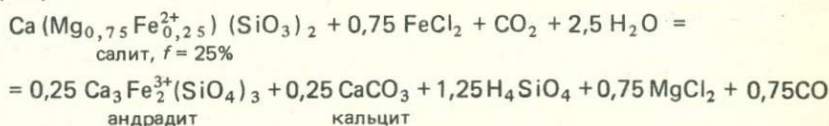
Химические реакции преобразования диопсида в салит, флогопита в феррофлогопит и людвигита в вонсенит происходят на фоне увеличения химической активности железа при общем понижении температуры минералообразования и характеризуют условия уменьшающейся щелочности

гидротермальных растворов, экспериментально подтвержденные в отношении магнезиально-железистых боратов [4, 6, 21]



Приведенные реакции учитывают реальные составы новообразованных минералов в наложенных известковых скарнах и свидетельствуют о преобладании ими всего алюминия, кремния и бора замещаемых минералов, но выносе магния. Принимая во внимание изменение отношения $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ в вонсените до 1,55, можно говорить о прохождении реакций в восстановительной среде. Эти же тенденции сохраняются при замещении магнезиальных скарнов с людвигитом железистыми роговыми обманками и везувианом, но в составе последних появляются заметные (до нескольких процентов) количества трехвалентного железа, как это следует из данных И.Я. Некрасова по месторождениям Северо-Востока СССР [143, с. 179, 184]. Ионнообменные реакции характеризуют лишь ранние фазы формирования известковых скарнов.

Заключительные фазы замещения магнезиальных скарнов известковыми проявлены в замещении салитов андрадит-кальцитовой ассоциацией, а вонсенита — псевдоморфозами магнетита с последующей его перекристаллизацией:



Новообразования андрадита и магнетита фиксируют переход к более окислительным условиям, почти полный вынос магния из участков замещения, а в случае разложения вонсенита — и полное удаление бора, лишь частично фиксируемого в виде прожилкового датолита. Вонсенитовая природа магнетита достоверно определяется в его псевдоморфозах по борату (Табл. XII, 2), но становится неопределенной при широко распространенной перекристаллизации магнетита. Химическими реакциями почти полностью отражен состав исходных и конечных продуктов, за исключением наличия в гранате 30—35% гроссулярового минала (см. табл. 18), развитых в бассейне руч. Магнетитового в хр. Тас-Хаяхта в Якутии и Лост-Ривер на Аляске в США; различие в объемах компенсируется новообразованиями кальцита. Не изучен процесс замещения вонсенита турмалином (Табл. XII, 3).

Известково-скарновое преобразование магнезиальных скарнов с оловосодержащим людвигитом сопровождается лишь частичным сохранением

Т а б л и ц а 22

Изменение содержания олова в гранатах серии гроссуляра — андрадита

Месторождение, регион	Содержание, %		Примечание (номер об- разца)
	андрадито- вого минала в гранате	олова	
Швейцария	0	0,01	[250]
Средняя Азия	9	0,10	[28]
Девоншир, Англия	10	0,19	[291]
Там же	15	0,22	[291]
Северо-Восток СССР	17	0,003	[143]
То же	17	0,007	[143]
"	17	0,014	[143]
"	18	0,012	[143]
"	23	0,008	[143]
"	37	0,007	[143]
Питкьяранта, Карелия	65	1,14	[284]
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	67	0,02	B-01252
То же	67	0,07	B-01251
"	67	0,18	B-0398
"	67	0,19	B-0360
Гора Брукс, Аляска	70	0,17	AC-0385
То же	70	0,25	[283]
Северо-Восток СССР	70	0,37	[143]
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	70	0,44	B-0361
Гора Из, Аляска	70	0,57	AC-0204
Северо-Восток СССР	70	0,58	[143]
Большой Каньон, хр Черского	80	0,71	БКК-029
Плавно, Чехословакия	82	0,84	[237]
Кассиар, Британская Колумбия, Канада	87	0,9	[270]
Полярный Урал	—	2	[85]
Давиб Ост, Южная Африка	94—98,5	0,4—5,82	[235]

олова в составе вонсенита, и тем меньшим, чем выше железистость бората. При этом олово рассеивается в силикатах, в состав которых входит трехвалентное железо, и не исключено, как будет показано на примере моноклинных боратов серии гулсита — пайгеита, появление норденшильдита $\text{CaSn}[\text{BO}_3]_2$. Наибольшие содержания олова характеризуют гранаты андрадитового состава, достигающие значений 0,57% и более, что приведено в табл. 22 и отображено на рис. 30. Методом ГР-спектроскопии установлено присутствие в гранатах четырехвалентного олова. Явления "старения" гранатов приводят к распаду гомогенного минерала и появлению мельчайших обособлений касситерита размером 0,1—10 мкм, установленных С.Г. Караченцевым и К.А. Высоцким [85] в гранатах из скарнов Полярного Урала. Наблюдается изменение физических свойств андрадита при вхождении олова в его состав [235], показанное на рис. 31.

О высокой изоморфной емкости железосодержащих гранатов в отношении олова свидетельствует установление в пироп-альмандинах из слюдястых сланцев Индии 0,05—2,0% олова при изменении содержания минала пироба 46—62% [271].

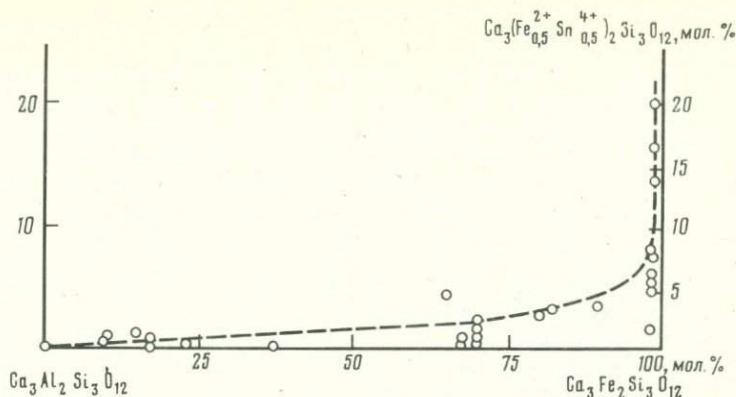


Рис. 30. Изменение оловоносности гранатов в изоморфной серии гроссулярит — андрадит

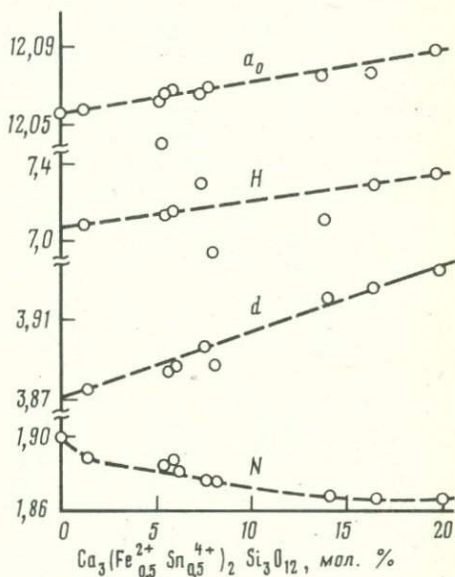


Рис. 31. Изменение физических свойств андрадита в зависимости от его оловоносности [266]
 a_0 — параметр элементарной ячейки граната, Å; H — микротвердость по шкале Мооса; d — удельный вес минерала, г/см³; N — показатель преломления андрадита

В отличие от гранатов моноклинные пироксены серии диопсида — геденбергита из известковых скарнов, замещающих магниевые скарны с людвицитом, почти не содержат трехвалентного железа и характеризуются низкой оловоносностью [144]. Анализ 25 мономинеральных фракций пироксенов из скарнов хр. Тас-Хаяхта и Селенныхского кряжа в Якутии, Итеньюргинского проявления на Чукотке и других месторождений показал весьма низкие содержания олова в магниевых диопсидах (см. табл. 5), но постепенно увеличивающиеся в салитах ($f \leq 30\%$) до 0,018% (среднее из 12 проб). В пироксенах с железистостью до 50% количества олова достигают 0,053 (среднее из 10 проб), а в касситеритсодержащих и пространственно-разобщенных с магниевыми скарнами геденбергитах проявления Идеал, Селенныхский кряж в Якутии, достигают 0,227 (среднее из 3 проб) при железистости силиката около 80% [144]. Последние данные представляют завышенными,

так как близкие по составу геденбергиты Большого Каньона в безкасситеритовых ассоциациях содержат 0,01—0,07% олова.

Повышенная оловоносность характеризует феррофлогопиты Итеньюргинского проявления, где она составляет 0,06%, и участка Морального, хр. Тас-Хаяхта, и месторождения Чыыбагалаах в Селенняхском кряже (0,08—0,12%). Большие содержания олова в железистых флогопитах (до 0,145%) для этого региона приведены И.Я. Некрасовым [143], тогда как во флогопитах они не превышают 0,033%.

Железистые везувианы из наложенных известковых скарнов месторождения Идеал, Итеньюргинского проявления и горы Брукс показали 0,04 (обр. В-0850), 0,04 (обр. ЧД-027) и 0,03% олова (обр. АС-0399) соответственно, но до 0,07%, по данным Сайнсбери [283].

При известково-скарновом преобразовании магнезиальных скарнов изменяются и минеральные формы нахождения бора. В приконтактных частях гранитоидов бор фиксируется в виде аксинита, развивающегося по полевым шпатам, а в скарновых новообразованиях широкое распространение получают борсодержащие везувианы и гранаты при подчиненной роли данбурита и датолита, что уже отмечалось. На ряде месторождений с замещением пироксеновых скарнов развиваются турмалин и серендибит. За исключением Таежного месторождения в Якутии, эти минералы не пользуются широким распространением.

В этом аспекте привлекают внимание месторождения фации малых глубин хр. Тас-Хаяхта, Селенняхского кряжа в Якутии, Солонго в Бурятии, где в скарново-рудных зонах в качестве породообразующих минералов установлены карбонатобораты и карбонатоборосиликаты серии сахаита — харкерита [154, 160, 162, 156, 151, 21, 6, 22, 118, 123 и др.], слагающие рудные тела в скарнах и скарноидах. Все проявления сахаита локализируются в пределах карбонатного обрамления магнезиальных скарнов. В отличие от них харкерит развивается с замещением монтичеллитовых скарнов и кальцифиров и реже форстерит- и диопсидсодержащих кальцифиров, а в большинстве случаев является широко распространенным минералом скарноидов в контактовых ореолах приповерхностных гранитных интрузий. Последним определяется необходимость раздельного рассмотрения геохимических особенностей генезиса сахаита и харкерита, пространственное сонахождение которого установлено только в верховьях ручьев Докучан и Керел [20]. Изучение всех известных проявлений сахаита и харкерита, за исключением незначительного по масштабу проявления Кэмэс Мэлаг в Шотландии [302], положено в основу дальнейшего изложения материала.

Карбонатобораты и карбонатоборосиликаты кальция и магния, их химический состав и классификация

Харкерит, карбонатоборосиликат кальция и магния, впервые был обнаружен в полосчатых монтичеллитовых скарнах Кэмэс Мэлаг на о-ве Скай в Шотландии С.Е. Тилли [302], а его бескремневый аналог — в котиитовых мраморах карбонатного обрамления магнезиальных скарнов на уч. Моральном Титовского месторождения Н.Н. Перцевым [154]; позднее этот минерал получил название сахаит [152] и был обнаружен во многих скарнорудных зонах хр. Тас-Хаяхта [155, 156, 160, 162]. В кальцифирах, котиитовых мраморах, сахаитовых и харкеритовых породах был установлен и отличный по структуре, составу и свойствам новый карбо-

натоборат — боркарит [162], первоначально обнаруженный на участке Снежном в хр. Тас-Хаяхтах.

В настоящее время сахаит является породообразующим минералом не только во многих залежах Титовского месторождения, но и в бассейне ручьев Докучан и Керел в хр. Тас-Хаяхтах, на проявлениях Эфкачан и Чыыбагалаах в Селенняхском кряже [21, 22], на месторождении Солонго в Бурятии [118, 122, 22] и Саяк-IV в Казахстане [123]. Ограниченное распространение сахаит имеет и в США: в Вест-Спринг, Олд-Ребел и Баване в шт. Юта, в карьере Нью-Сити в Риверсайде, Калифорния, и контактовых ореолах горы Брукс на Аляске. Харкерит в качестве породообразующего минерала распространен во многих скарновых зонах хр. Тас-Хаяхтах, на Чыыбагалаахском и Молодежном месторождениях Селенняхского кряжа и на месторождении Юлия-Свинцовая в Хакасии [22, 53]. Отдельные находки харкерита установлены в везувиановых кальцифирах горы Брукс на Аляске (Табл. XXIV, 2). Боркарит, кроме многих проявлений на хр. Тас-Хаяхтах и в Селенняхском кряже, установлен на месторождении Холь-Тон в КНДР [108], на месторождении Солонго в Бурятии [120 и др.] и в метасоматитах месторождения Саяк-IV в Казахстане [123]. Совсем недавно одна из наиболее высококремниевых разновидностей харкерита обнаружена в "пиперино" близ Тиволи в Италии [218, 219]. Во всех месторождениях сахаит, харкерит и боркарит являются типоморфными минералами месторождений магнезиально-скарновой формации; их распространение не ограничивается фациями малых глубин, как предполагалось первоначально; не исключено их нахождение в беспериклазовых гипабиссальных контактах [123]. Из-за отсутствия на магнезиально-скарновых месторождениях в настоящей работе не рассматриваются борокарбонат кальция и магнезия — годефруаит из гидротермальных жил Марокко и кальциево-магнийевый карбонатоборат — карборит из озерных отложений КНР, краткие данные о которых приведены в [21, 156].

Исследования шотландского харкерита показало его принадлежность к кубической сингонии с параметром кристаллической ячейки $a_0 = 29,53 \text{ \AA}$ при существовании псевдопериода, равного $14,76 \text{ \AA}$ [302]. Последующие исследования позволили обнаружить и его орторомбическую модификацию [248]. Сахаит во всех месторождениях является кубическим минералом с параметром элементарной ячейки $a_0 14,64\text{--}14,66 \text{ \AA}$, таковым является и его синтезированный аналог [151, 152, 156, 160, 190, 210, 218, 234, 265]. Имеющиеся данные (табл. 23) о составе и свойствах свидетельствуют о возможности рассмотрения обоих минералов в качестве единой изоморфной серии [22], в которой проявлено замещение групп $[\text{BO}_3]^{3-}$ тетраэдральным пентамером $[\text{Al}(\text{SiO}_4)_4]^{13-}$ [265] или его железным аналогом [123]. Степень замещения бора алюмокремневым радикалом варьирует от 0 до 55% в химически изученных разновидностях сахаита и харкерита; одновременно предполагается возможным изменение соотношения борного и карбонатного радикалов [218, 219]. Соотношение кальция и магнезия в природных и синтезированных разновидностях составляет 3:1, за исключением минерала из месторождения Саяк, в котором установлен некоторый дефицит магнезия [123].

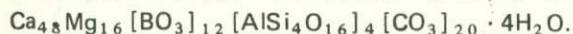
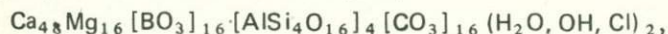
Исследование структуры синтезированного сахаита [190] подтверждает его принадлежность к пространственной группе $F4_132$ и с кристаллохимических позиций упрощает формулу этого карбонатобората до $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{BO}_3]_2[\text{CO}_3] \cdot 0,125 \text{ H}_2\text{O}$ при $Z = 16$ и $a_0 = 14,690 \text{ \AA}$, тогда как

Таблица 23

Химические составы и физические свойства карбонатоборатов серии сахаита — харкерита (в %)

Месторождение, регион	SiO ₂	TiO ₂	CO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	0,25	—	14,33	17,65	0,24	0,31	
То же	0,25	—	14,87	18,08	0,25	—	0,33
Эфкачан, Селенныхский кряж	0,50	Сл.	14,82	17,73	0,75	0,37	1,10
Уч. Лю-Лю, хр. Тас-Хаяхта	0,98	—	13,61	18,88	0,33	0,58	
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	1,54	—	13,84	18,00	0,70	0,47	0,72
Докучан, хр. Тас-Хаяхта	1,65	—	14,87	17,45	0,28	1,06	0,51
Солонго, Бурятия	2,03	—	14,20	15,80	1,42	—	—
Саяк-IV, Казахстан	4,91	—	13,29	14,41	—	5,67	—
Уч. Лю-Лю, хр. Тас-Хаяхта	8,50	0,11	15,71	11,50	3,20	1,00	0,84
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	9,35	—	14,65	11,17	2,59	0,13	0,77
Кэмэс-Мэлаг, Шотландия	12,74	—	13,90	9,20	2,51	0,87	
То же	14,17	—	14,94	7,77	2,84	0,85	0,46
Докучан, хр. Тас-Хаяхта	16,54	0,02	13,38	11,73	2,81	0,03	0,71
Альбани, Италия	16,82	—	15,07	7,0	3,13	—	1,78
Докучан, хр. Тас-Хаяхта	17,55	0,22	12,36	9,53	2,86	1,42	2,16
То же	19,46	0,21	12,93	8,80	2,46	1,04	2,41

для природного сахаита предложена формула $\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{16}[\text{BO}_3]_{28} \times \text{X} [\text{CO}_3]_{16} (\text{OH})_8 \text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [152], а для синтезированного $\text{Ca}_{48}\text{Mg}_{16} \times \text{X} [\text{BO}_3]_{32} [\text{CO}_3]_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Еще более сложными являются формулы харкеритов о-ва Скай и Италии [219]

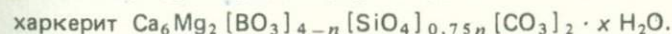


В отличие от преимущественно кубических сахаита и харкерита боркарит является моноклинным карбонатоборатом, состав которого описывается формулой $\text{Ca}_4\text{Mg} [\text{B}_4\text{O}_6 (\text{OH})_6] [\text{CO}_3]_2$. В минерале установлены и подтверждены кольца $[\text{B}_4\text{O}_6 (\text{OH})_6]$, а не треугольники $[\text{BO}_3]$, при близком соответствии параметров элементарной ячейки для образцов из Снежного проявления и месторождения Солонго: a_0 17,52 и 17,84, b_0 8,40 и 8,38, c_0 4,46 и 4,45 Å, γ 102° и 101,94° [162, 179, 214].

Химическими анализами (см. табл. 23) устанавливается развитие в природе почти бескремниевых разновидностей сахаита, развивающихся с

	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O ⁻	H ₂ O ⁺	Cl	Нерастворимый остаток
—	—	50,18	12,54	—	—	—	2,75	2,63	—
0,05	0,05	49,55	12,35	0,04	0,03	—	2,52	2,73	—
0,10	0,10	49,80	11,43	—	—	0,20	1,38	0,66	—
0,22	0,22	49,06	12,60	—	—	—	1,26	3,22	—
0,13	0,13	47,40	12,50	0,22	0,04	0,20	1,40	3,09	0,86
0,08	0,08	48,51	12,40	—	—	0,10	3,78	—	—
—	—	50,68	10,84	—	—	—	3,04	2,03	—
—	—	49,12	9,39	—	—	—	0,51	2,75	—
0,12	0,12	45,10	9,90	0,20	0,06	0,45	2,14	2,12	—
0,08	0,08	46,92	11,05	0,17	0,07	0,15	1,01	2,12	0,72
0,02	0,02	46,31	11,32	—	—	—	1,92	1,26	—
—	—	46,23	11,15	—	—	0,11	0,81	1,36	—
—	—	41,58	11,00	—	—	0,70	1,30	—	—
0,13	0,13	44,13	11,01	—	—	—	1,25	0,06	—
0,32	0,32	43,84	9,50	—	—	0,17	0,41	—	—
0,23	0,23	43,33	8,39	—	—	0,30	0,84	—	—

замещением периклазовых и котоитовых мраморов и форстеритовых кальцифиров, умеренно кремниевых их разновидностей, ассоциирующих с курчатовитом и магнезиально-кальциевыми силикатами, и разнотипными харкеритами, для которых характерно сосуществование с монтчеллитом и другими известковыми силикатами (везувианом, андрадитом, феррофлогопитом, куспидином и т.д.) в скарноидах и известковых скарнах, замещающих магнезиальные. Для упрощения изложения предполагается замещение в харкерите борного радикала кратным числом групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [151, 152, 156], а потому принимается, что химические формулы сахаита и харкерита имеют следующее выражение:



Сопоставление приведенных идеализированных формул сахаита и харкерита указывает на сохранение отношения $\text{Ca} : \text{Mg} = 3 : 1$, неизменность содержания CO_3^{2-} -групп, но на замещение бора кремнием. Формулы не

Таблица 23 (окончание)

Месторождение, регион	Свойства						Литературный источник
	Σ	$-Cl_2=0$	$\Sigma_{испр}$	n	$d, г/см^3$	$a_0, \text{Å}$	
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	100,88	0,58	100,30	1,6412	2,81	14,64	[152]
То же	101,04	0,62	100,42	1,6412	2,81	14,64	[152]
Эфкачан, Селеняхский кряж	101,09	0,66	100,43	1,642	—	—	[22]
Уч. Лю-Лю, хр. Тас-Хаяхта	100,74	0,74	100,00	1,6386	—	—	[160]
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	101,11	0,70	100,41	—	2,84	14,64	[160]
Докучан, хр. Тас-Хаяхта	100,75	—	100,75	1,644	—	—	[22]
Солонго, Бурятия	100,24	0,44	99,80	1,648	2,91	14,66	[22]
Саяк-IV, Казахстан	100,05	0,60	99,45	1,672	2,91	14,65	[123]
Уч. Лю-Лю, хр. Тас-Хаяхта	100,95	0,48	100,47	1,650	—	—	[160]
Уч. Моральный, хр. Тас-Хаяхта	100,95	0,48	100,47	1,652	2,93	14,73	[160]
Кэмэс-Мэлаг, Шотландия	100,13	0,27	99,86	1,653	2,94	14,76	[152]
То же	100,71	0,31	100,40	1,653	2,96	14,76	[302]
Докучан, хр. Тас-Хаяхта	99,80	—	—	—	—	—	[22]
Альбани, Италия	100,53	0,07	100,46	1,6490	2,95	14,82	[219]
Докучан, хр. Тас-Хаяхта	100,34	—	—	—	—	—	[22]
То же	100,44	—	—	—	—	—	[22]

учитывают возможного вхождения алюминия в состав минералов, достигающего 10% от содержания кремния. Полагая возможным рассматривать харкерит как кремнийсодержащую разность сахаита [22] в пределах единой изоморфной серии, формула безборного их аналога представляется как $Ca_6Mg_2[SiO_4]_3[CO_3]_2 \cdot xH_2O$. С этих позиций оказывается возможным оценивать состав рассматриваемых боратов по содержанию кремниевого минала, а в качестве наиболее простого критерия изменения состава предполагается использовать показатель преломления минералов, что не исключает необходимости дальнейшего изучения эволюции их составов и пределов изоморфного замещения. Неустойчивость сахаита и харкерита является одной из причин постоянного завышения содержания углекислоты при занижении количества бора в существующих анализах, а наличие вкрапленности силикатов и шпинели (а в сахаите — брусита) искажает истинные содержания магния, алюминия и кремния в этих минералах.

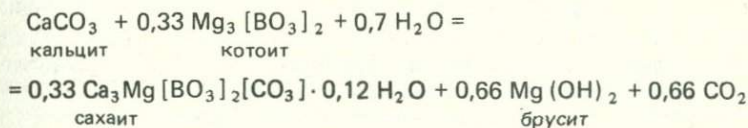
На данном этапе исследования классификация карбонатоборатов возможна на основе различия минеральных ассоциаций собственно сахаита

и харкерита с различной степенью замещения бора кремнием, отражающих различие геохимических условий их образования на месторождениях и известково-скарновых преобразований магнезиальных скарнов. По отношению к сахаиту и харкериту боркарнит является более поздним минералом, изоморфные замещения в котором требуют изучения.

*Сахаитовое и харкеритовое оруденение
и боркарнитовая минерализация*

Проведенное изучение всех известных проявлений сахаита позволяет отметить постоянную приуроченность последнего к внешнему карбонатному обрамлению магнезиальных скарнов с боратным оруденением и его более позднее развитие с замещением котоитовых мраморов при подчиненном значении в них раннего суанита и магнезиолюдвигита. На проявлениях хр. Тас-Хаяхтах нередко отмечается сопряженное в пространстве нахождение сахаита и харкерита. Не вызывает сомнения абиссофобность карбонатоборатов. Так, в хр. Тас-Хаяхтах их проявления устанавливаются лишь на высоких гипсометрических уровнях верховьев ручьев Магнетитового, Морального, Докучан, Керел и Известкового, но отсутствуют в котоитовых мраморах по руч. Кид и на Кеберинском проявлении. Наличие в сопряженных харкеритовых породах шпинель-монтчеллитовых ассоциаций позволяет отнести их образование к этой фации глубинности. В Селенняхском краже проявления сахаита по котоитовым мраморам подчиняются той же закономерности: участки Эфкачан и Чыыбагалах расположены гипсометрически выше, чем проявления Озерное, Идеал и Ваданей, где в котоитовых мраморах сахаит полностью отсутствует [6, 11].

Образование сахаита с замещением котоитового мрамора, унаследовавшего состав исходного доломита, можно выразить



как процесс декарбонатизации, идущий при полной преемственности бора новообразованиями, но с возможным перераспределением магния, так как в сахаитовых породах не наблюдается количественно соизмеримой вкрапленности вторичных минералов магния. Ассоциирующими с сахаитом являются форстерит и клиногумит, в то время как брусит развешивается по периклазу (Табл. XII, 4, XIII, 1-3).

Сахаитовые породы, заместившие котоитсодержащие кальцифиры, наследуют не только текстурные их особенности, но и вкрапленность магнезиолюдвигита без изменения состава последнего. Оказывается возможным наблюдать либо вкрапленность котоита в сахаите при отсутствии кальцита (Табл. XII, 4), либо наличие кальцита в интерстициях кристаллов сахаита при отсутствии котоита (Табл. XIII, 1), что указывает на прохождение приведенной реакции до исчезновения одного из активных компонентов замещаемой породы. Сохранение реликтов котоита в сахаитовых породах означает замещение им карбонатов с более высоким содержанием магния по сравнению с таковым в доломите вплоть до образования монокотоитовых пород, что рассматривалось при обсуждении формирования усложненной метасоматической зональности магма-

вых разностей на месторождении Солонго в Бурятии [118, 120, 22]. На этом месторождении известны и котоитсодержащие мраморы, но сахаитовые руды развиваются с замещением курчатовита CaMgB_2O_5 при сохранении его реликтов. Сахаит ассоциирует с пироксеном, везувианом и гранатом, являясь по отношению к ним более поздним, но сингенетичным или ранним с поздними генерациями курчатовита и сфалерита. Как и на якутских проявлениях, отмечается перекристаллизация сахаита с укрупнением его зерен. Сахаит из Солонго содержит около 7% кремниевое минала и по ассоциирующим силикатам имеет много общего с харкеритом. С.В. Малинко не исключает наличия в Солонго и собственно сахаита и умеренно кремнистого харкерита.

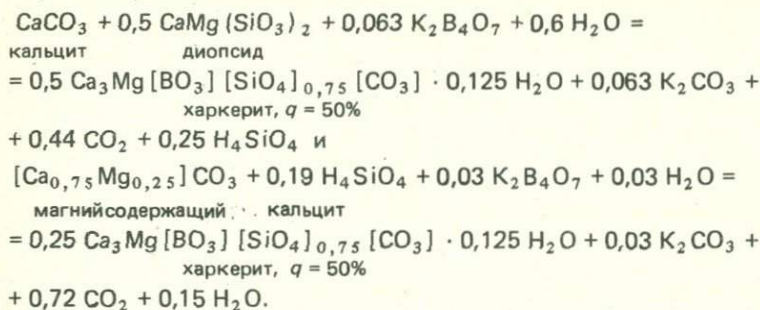
В контактовых ореолах гранитных интрузий хр. Тас-Хаяхта умереннокремнистые разности харкерита ($q = 35-65\%$) развиваются с замещением различных по составу и генезису пород. Последние с некоторой степенью условности можно разделить на скарны и скарноиды. К первым относятся породы, слагающие метасоматическую зональность магнезиальных скарнов магматической стадии: форстеритовые и монтичеллитовые кальцифиры с вкрапленностью шпинели, ко вторым — диопсидовые мраморы и скарноиды с вкрапленностью шпинели и перовскита, распределение силикатов в которых наследует стратифицированное положение в них терригенного материала или прослоев доломита, измененных при прогрессивном метаморфизме. Условность такого разделения заключена в частом проявлении полосчатости и в кальцифирах; а не только в скарноидах.

Характерной особенностью является развитие харкерита по карбонатсодержащим породам. На участках Керел и Докучан образование харкерита устанавливается в форстеритовых кальцифирах (Табл. XIII, 3), пространственно сопряженных с сахаитовыми породами, от которых харкеритовые породы макроскопически не отличимы. В последних сохраняются многочисленные реликты зерен форстерита, в том числе и разрозненные остатки ранее единичных кристаллов, но полностью отсутствуют следы ранней боратной минерализации. В шпинельсодержащих разностях кальцифиров шпинель замещается клинтоном, наследуемым харкеритом и в составе которого фиксируются не только компоненты шпинели, но кальций и кремний замещаемой породы.

На всех проявлениях харкерита отмечается его развитие с замещением монтичеллитовых кальцифиров. Кроме реликтового монтичеллита, с харкеритом ассоциируют клинтолит, диопсид, везувиан и перовскит, а на южном фланге уч. Морального — куспидин. Исходными замещаемыми харкеритом минеральными ассоциациями являются монтичеллит—кальцит и диопсид—кальцит, тогда как клинтолит, везувиан, андрадит и перовскит обнаруживают независимое отношение к харкериту. В этом случае отношение $\text{Ca} : \text{Mg}$, равное в харкерите 3 : 1, указывает на тот количественный предел, на сколько замещаемая им порода может отличаться от доломита и собственно кальцитового мрамора, что и проявляется в образовании харкеритовых пород при замещении скарнированных или метаморфизованных доломитизированных известняков с прослоями терригенного материала (скарноидов и роговиков).

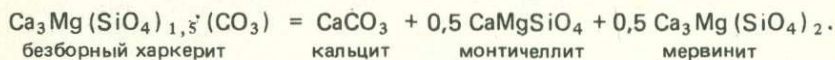
Среднекремнистый харкерит замещает шпинель-диопсидовые кальцифиры, ранее частично преобразованные в флогопит-, клинтолит-, везувиан- и андрадитсодержащие породы, наследующие слоистость терригенно-карбонатных осадочных пород, сохраняемую и в харкеритовых породах. Перечисленные силикаты представлены несколькими генерациями и испытывают перекристаллизацию, сингенетичную и даже более позд-

ною, чем таковые харкерита. Редко проявлено замещение харкеритом только карбоната, вероятно, как следствие сопряженных во времени и пространстве реакций



Сопоставление последней с реакцией образования сахаита свидетельствует об уменьшении необходимой и достаточной химической активности бора при развитии харкерита, и тем большим, чем выше содержание кремнистого минала в карбонатоборатсиликате.

Все находки харкерита обнаружены в проявлениях шпинель-монтичеллитовой фации глубинности. В ассоциации с ним не установлены мервинит, геленит, ларнит и другие минералы скарнов наименьших глубин. Неизвестны силикаткарбонатные, безборные аналоги харкерита. Не исключено, что они не существуют как индивидуальный минеральный вид в скарнах шпинель-монтичеллитовой фации и в менее глубинных условиях:



Исследования харкеритсодержащих пород участков Чыбыбагалаах, Докучан и Морального позволили установить его ассоциации и с магнезиально-железистыми боратами, главным образом с вонсенитом, по отношению к которому он обнаруживает более позднее развитие [22]. На этих проявлениях он сосуществует и с псевдоморфозами магнетита по вонсениту, и с поздними генерациями магнетита. На уч. Докучан и в большей мере на западном фланге Морального харкеритсодержащие скарноиды сопряжены в пространстве с залежами пайгеита. Минеральные преобразования пайгеитовых и харкеритовых пород обнаруживают много общего, но если вонсенит в первых является поздним реакционным минералом, то в харкеритовых породах вонсенит образован раньше харкерита. Его вкрапленность наследуется карбонатборатсиликатом; сонахождение пайгеита и харкерита не отмечено, но нет оснований отрицать пайгеитовую природу вонсенита в харкерите.

Вонсенитсодержащие скарноиды с харкеритом широко распространены на Чыбыбагалаахском проявлении, где они содержат реликтовый диопсид, шпинель и новообразования клинтона. Интенсивно проявленная перекристаллизация харкерита подобна перекристаллизации сахаита и сопровождается перетолжением вонсенита в интерстициях кристаллов харкерита с последующим преобразованием вонсенита в псевдоморфозы магнетита, вплоть до зернистых масс кристаллов магнетита (Табл. XIII, 4).

Аналогичные, но более крупные кристаллы харкерита, "цементируемые" андрадитом и магнетитом в крупнозернистом карбонате, сопредельны с пайгеитовыми телами на уч. Моральном. Не исключено, что час-

тичным источником бора, фиксируемого харкеритом, являлся бор, освобождаемый при замещении вонсенита магнетитом.

Таким образом, образование харкерита является последним звеном формирования эволюционного ряда ранних борсодержащих минералов на фоне понижающихся химической активности бора, pH и температуры гидротермальных растворов на месторождениях формации магниезильных скарнов. Возникновение всех последующих минеральных форм существования бора имеет гистерогенный характер как следствие его перераспределения при разложении более ранних минералов бора.

Именно таковым является боркарит, повсеместно обнаруживаемый в качестве новообразования при замещении сахаита и заключенного в нем реликтового котоита, что наблюдается на Снежном проявлении, или в качестве прожилков в измененных сахаите и харкерите. В первом он установлен на всех проявлениях сахаита в хр. Черского, во втором — только на уч. Моральном в хр. Тас-Хаяхта (Табл. XIV). Боркарит сосуществует с поздним сайбелиитом, замещающим котоит и магниезиолудвигит, и является самым поздним из рассмотренных карбонатоборатов. На месторождении Солонго боркарит развивается с замещением сахаита и находится в тесном прорастании с сайбелиитом [120]. Данные химических анализов и исследование структуры боркарита свидетельствуют, что он является наиболее кальциевым из всех рассмотренных эндогенных боратов: $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6][\text{CO}_3]_2$ [162, 120, 179, 214].

В заключение настоящего раздела необходимо рассмотреть геохимические особенности становления борооловянного оруденения в скарнах и скарноидах, представленного моноклинными магниезильно-железистыми боратами серии гулсита — пайгеита, которые преобразуются в норденшильдит. Последовательное образование этих станноборатов и слагаемые ими оловосодержащие руды являются новым перспективным видом оловянного сырья, геохимические черты которого выявлены далеко не полностью.

Высокооловоносные магниезильно-железистые бораты серии гулсита — пайгеита и норденшильдит

До настоящего времени оловосодержащие бораты были редкими минералами; их состав и генезис почти не освещены в литературе, а пайгеит нередко считался синонимом вонсенита [63, 132 и др.]. Гулсит и пайгеит были обнаружены А. Кнопфом и В.Т. Шаллером в контактовых ореолах гор Брукс и Из на Аляске, США [258], а норденшильдит — в щелочных пегматитах Норвегии [63] и в метасоматитах Арандиса в Юго-Западной Африке [275, 276]. Приведенные в этих работах минералогические данные, сведения о химическом составе и условиях нахождения не являются полными, а для пайгеита даже противоречивыми [65, 132, 257, 258, 306].

Норденшильдит в СССР установлен Н.К. Маршуковой, Т.Н. Сириной и А.Б. Павловским [134] в скарноидах оловорудного месторождения Учкошкон в Киргизии и И.Я. Некрасовым в амфибол-аксинитовых скарнах Якутии [144]. В магниезильно-скарновых контактах норденшильдит не был обнаружен.

Минеральные ассоциации гулсита и пайгеита [257, 258, 269] убеждали в возможности обнаружения этих боратов в скарноворудных зонах хр. Тас-Хаяхта, в частности на уч. Моральном [21, стр. 41]. Изучение

этого региона и месторождений пайгеита и гулсита на Аляске подтвердили правильность предположения: рудные тела, сложенные пайгеитом, установлены на уч. Моральном, а концентрации его менее железистых разновидностей магнезиогулситового состава — на других проявлениях в хр. Тас-Хаяхта, на Итеньюргинском месторождении в Восточной Чукотке и в ореолах горы Брукс на Аляске [9, 13, 17, 19]. Одновременно значительные скопления норденшильдита были обнаружены в контактовых ореолах гор Из, Брукс и на месторождении Лост-Ривер на Аляске, в измененных магнезиальных скарнах месторождения Идеал в Селеняхском краже и в пайгеитовых рудах уч. Морального.

*Бораты серии гулсита — пайгеита,
их химический состав и классификация*

Минералы, принадлежащие к этой серии, являются моноклинными аналогами боратов серии людвигита — вонсенита, рассмотренной ранее. В отличие от последних содержания олова в гулсите очень высоки и достигают 10–15%, а в магнезиогулсите и пайгеите на порядок превышают таковые в магнезиолюдвигите и вонсените (см. табл. 21, 24; рис. 32). Проведенное нами изучение изменения железистости и оловоносности моноклинных боратов показало, что при наличии общих ИК- и ГР-характеристик и рент-

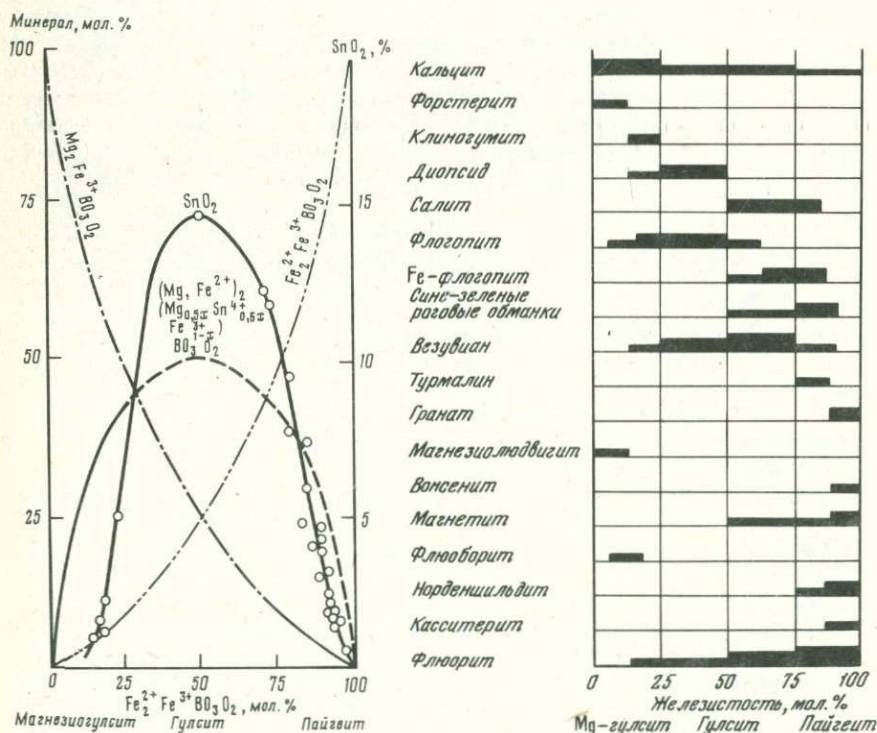


Рис. 32. Изменение оловоносности в моноклинных боратах серии гулсита—пайгеита в зависимости от их железистости, корреляции содержаний олова в боратах с количественным изменением слагающих их минералов и минеральными ассоциациями

Таблица 24

Содержания олова в моноклинных боратах серии гулсита — пайгеита

Месторождение, регион	Железистость бората, %	Содержание SnO ₂ , %	Примечание
Магнезиогулсит, $f = 0-25\%$			
Снежное, хр Тас-Хаяхта	14	0,91	B-0674
Моральный, хр. Тас-Хаяхта	17	1,23	B-0236
То же	16	1,37	B-0325
Гора Брукс, Аляска	20	2,28	AC-0503
Итеньюргинское, Чукотка	23	5,05	ЧД-08
Гулсит, $f = 25-75\%$			
Синтезированный	48	14,86	[146]
Гора Брукс, Аляска	71	12,03	[306]
То же	72	11,85	AC-0521
Пайгеит, $f = 75-100\%$			
Гора Брукс, Аляска	80	9,50	[306]
То же	(79)	7,70	[258]
"	85	7,32	[306]
"	83	4,70	То же
"	(90)	4,69	"
"	(90)	4,15	"
Гора Из, Аляска	85	4,03	AC-0215
Гора Брукс, Аляска	87	3,91	AC-0468
То же	88	3,89	AC-0489
"	(91)	3,18	[258]
"	(89)	2,97	То же
Моральный, хр. Тас-Хаяхта	90	2,27	B-01486м
Гора Брукс, Аляска	91	2,27	AC-0466
То же	91	2,27	AC-0471
Моральный, хр. Тас-Хаяхта	92	2,01	B-01497
То же	92	1,89	B-01491
Гора Брукс, Аляска	92	1,82	AC-0467
То же	92	1,76	AC-0487
Моральный, хр. Тас-Хаяхта	93	1,64	B-01486
То же	95	1,56	B-0262
"	95	1,51	B-01451
"	96	1,39	B-01452
"	97	0,84	B-01440

генограмм для всей серии представляется рациональным выделять в ней разности магнезиогулсового ($f = 0-25\%$), гулсового ($f = 25-75\%$) и пайгеитового ($f = 75-100\%$) составов, различных по оловоносности и минеральным парагенезисам [19]. Высказанное при этом предположение об изоструктурности магнезиогулсита и пинакиолита на основании общности рентгенограмм [13, 17, 19] подтверждено независимыми исследованиями П. Мура и его коллег [267].

Методом ГР-спектроскопии доказано вхождение в состав гулсита только четырехвалентного олова с замещением позиций трехвалентного железа [23]; на основании этого для всей серии гулсита — пайгеита предлагается общая химическая формула, согласующаяся с кристаллохимическими исследованиями гулсита [230, 259, 267, 212, 213]: $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2 \times \text{X} (\text{Fe}_{1-x}^{3+} \text{Sn}_{0,5x}^{4+} \text{Mg}_{0,5x}) [\text{BO}_3] \text{O}_2$, доказавшими гетеровалентное замеще-

ние трехвалентного железа оловом при компенсации различия в валентности дополнительным заполнением позиций трехвалентного железа магнием, что обнаруживается в аномальной прозрачности гүлсита в петрографических шлифах. Присутствие в минералах серии двухвалентного олова и замещение $4 \text{Fe}^{3+} \rightarrow 3 \text{Sn}^{4+}$ не доказаны [145, 65].

Бораты рассматриваемой серии образуются на протяжении ранней щелочной стадии и более устойчивы в минеральных ассоциациях кислотной стадии по сравнению с их ромбическими аналогами.

Таблица 25

Рентгенограммы норденшильдита из скарновых месторождений и его искусственных разностей

hkl	$\text{FeSn}[\text{BO}_3]_2$ [146]		Гора Брукс, Аляска США (обр. АС-0305)		Гора Изэ, Аляска, США (обр. АС-0201)	
	l	d	l	d	l	d
0003	5	4,96	7	5,21	4	5,27
10 $\bar{1}$ 1	4	3,97	2	3,96	1	4,03
1010						
1012						
0112	7	3,60	4	3,65	4	3,67
1013	—	—	0,5	33,3	—	—
1014	10	2,75	8	2,87	9	2,87
0006	0,5	2,64	0,5	2,64	1	2,65
0115	2	2,51	1	2,532	1	2,50
1120	6	2,363	4	2,389	2	2,40
1123	5	2,137	5	2,196	2	2,194
2022	—	—	—	—	—	—
1017	3	1,902	6	2,006	2ш	2,011
0224	—	—	4	1,846	2	1,843
2025	—	—	2	1,748	1	1,750
1127	—	—	0,5	1,671	—	—
2132	—	—	5	1,576	2	1,573
?	—	—	6	1,549	3	1,549
101.10	1	1,487	7	1,494	3	1,495
2134	—	—	6	1,470	2	1,474
2028	2	1,446	4	1,451	2	1,448
1129	3	1,431	4	1,433	2	1,437
3030	3	1,368	3	1,395	2	1,397
?	3	1,368	4	1,375	2	1,375
000.12	1	1,317	7	1,334	3	1,335
2137	—	—	3	1,305	1	1,303
0335	—	—	1	1,289	2	1,272
1238	2	1,215	5	1,240	2	1,241
2244	—	—	6	1,168	4	1,170
?	—	—	—	—	1	1,154
?	—	—	—	—	4	1,129
2246	1	1,111	—	—	3	1,118
?	1	1,089	—	—	5	1,105
?	—	—	—	—	2	1,018

Примечание. Рентгенограммы норденшильдита с Аляски, США, выполнены сотрудником ГЕОХИ АН СССР А.Я. Волковой.

Ортоборат кальция и олова — норденшильдит

Норденшильдит в качестве рудообразующего минерала впервые установлен автором в пайгеит-вонсенитовых рудах западнее шахты Уинфельд на горе Изэ, в везувиан-магнетит-андрадитовых скарнах горы Брукс и на месторождении Лост-Ривер в ритмично-полосчатых флогопитсодержащих скарнах зон дробления доломитов [13]. Вкрапленность норденшильдита отмечена в пайгеит-вонсенитовых рудах уч. Морального в хр. Тас-Хаяхта (обр. В-01214). Ранее на месторождениях США и в хр. Тас-Хаяхта этот борат не был известен.

Аре, Норвегия [134]		Учкошкон, Кир- гизия [134]		Идеал, Селенных- ский краж [144]		$\text{CaSn}[\text{BO}_3]_2$ [146]	
l	d	l	d	l	d	l	d
4	5,30	7	5,34	4	5,37	4	5,38
1	4,08	8	4,08	—	—	2	4,09
6	3,71	9	3,73	5	3,71	8	3,74
2	3,35	3	3,33	2	3,35	—	—
10	2,89	10	2,91	10	2,90	10	2,91
2	2,64	3	2,68	2	2,65	—	—
2	2,532	3	2,56	1	2,54	—	—
1	2,426	5	2,433	1	2,43	2	2,423
2	2,215	5	2,214	2	2,221	4	2,203
3	2,046	4	2,040	3	2,053	2	2,031
5	2,016	5	2,014	5	2,030	—	—
1	1,864	3	1,864	—	—	—	—
4	1,766	3	1,761	3	1,781	8	1,789
3	1,670	—	—	3	1,683	—	—
—	—	4	1,565	5	1,562	—	—
4	1,555	—	—	1	1,540	—	—
5	1,509	5	1,504	—	—	2	1,497
2	1,477	6	1,481	2	1,483	2	1,475
3	1,448	3	1,452	2	1,457	2	1,450
—	—	3	1,440	—	—	—	—
2	1,397	4	1,406	2	1,402	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
4	1,340	5	1,340	4	1,353	2	1,338
4	1,304	1	1,310	—	—	—	—
2	1,268	4	1,281	1	1,276	1	1,275
3	1,246	5	1,245	2	1,253	—	—
—	—	5	1,173	2	1,174	1	1,172
2	1,162	2	1,158	1	1,164	—	—
2	1,129	5	1,133	1	1,138	—	—
2	1,112	2	1,124	2	1,112	1	1,129
3	1,104	1	1,106	—	—	1	1,105
1	1,017	—	—	—	—	1	1,014

Исследование на микроанализаторе состава норденшильдита с горы Из (обр. АС-210), горы Брукс (обр. АС-0305) и уч. Морального (обр. В-0262) позволило установить их принадлежность к безмагниевым высококальциевым разновидям этого минерала. В то же время рентгенограммы норденшильдита с Аляски по величинам межплоскостных расстояний отличаются от таковых для синтезированного норденшильдита и его железистого аналога [146], что видно из данных табл. 25, в которой приведены все имеющиеся рентгенограммы минерала. Проведенное сопоставление изменяя межплоскостных расстояний природных разновидей, занимающих промежуточное положение по сравнению с искусственными, показало несопоставимые содержания железистого минерала; возможность рентгенометрической диагностики этого минерала требует дальнейшего исследования. До выяснения вопроса об изоморфных замещениях в норденшильдите его состав в настоящей работе принимается нормативным, т.е. $\text{CaSn}[\text{BO}_3]_2$.

Обсуждение генезиса норденшильдита важно не только с позиций рассмотрения геохимии олова и бора в скарновых месторождениях, но и в прикладном аспекте: технологическая схема переработки оловосодержащих руд месторождения Лост-Ривер на Аляске не предусматривала извлечения норденшильдита, в то время как в скарнах он более распространен, чем касситерит — извлекаемый минерал олова.

Проявления гулсит-пайгеитовых руд и норденшильдита

Обнаруживая значительную общность с рассмотренными ранее процессами образования магнезиально-железистых боратов серии людвигита—вонсенита, процессы формирования оловосодержащих моноклиновых боратов серии гулсита — пайгеита имеют и отличительные особенности, что следует из сопоставления их минеральных ассоциаций (см. рис. 15 и 32).

Изучение борооловянных проявлений Чукотки и Якутии, СССР, и Аляски, США, позволило не только уточнить диагностические свойства гулсита и пайгеита, ранее описанные в работах А. Кнопфа и В.Т. Шаллера, но и обнаружить в этих регионах иные по составу разновидности этих боратов (см. табл. 24). Установление разновидей магнезиогулсового состава обусловило возможность выявить полную изоморфную серию моноклиновых боратов от высокомагнезиальных до крайне железистых ее членов [12, 13, 17, 19], содержания олова в которых варьируют с отчетливой закономерностью (см. рис. 32). При этом оказалось возможным изучить минеральные ассоциации этих боратов, их позицию в контактовых ореолах и процессы последующего изменения вплоть до экзогенного, положенные в основу настоящего исследования.

Прежде всего подчеркнем отсутствие фактов сосуществования гулсита и людвигита, но наличие таковых в отношении магнезиолюдвигита и магнезиогулсита и пайгеита с вонсенитом, имеющих соизмеримую железистость, но несоизмеримую оловоносность [13, 19]. Хотя парагенезисы этих разновидей ромбических и моноклиновых боратов в отношении иных минералов совпадают, их генетические позиции в отношении друг друга противоположны. Не в меньшей степени различны и генетические позиции гулсового и людвигитового оруденения; если последние являются типоморфными рудными минералами магнезиальных скарнов, то гулсовое и пайгеитовое оруденение локализуется в скарноидах, исходными породами для образования которых были доломиты и доломити-

зированные известняки, содержащие стратифицированный или рассеянный терригенный материал. Чередование прослоев карбонатного и терригенного силикатного состава отчетливо проявлено в контактовых ореолах гор Из и Брукс на Аляске, Итеньюргинской интрузии на Чукотке и на участках Докучан, Магнетитовом и Моральном (рис. 33) в хр. Тас-Хаяхтах в Якутии. Состав замещаемых пород и минеральные парагенезисы имеют общие черты и региональные особенности.

Проявления магнезиогулсита наименьшей железистости установлены на уч. Снежном (см. табл. 24) в качестве реакционных образований на контакте замещения магнезиолюдвигита ($f = 16\%$) агрегатом флюоборита и магнетита; в ассоциации со всеми минералами присутствует подчиненный клиногумит. Полностью наследуя железистость замещаемого ромбического бората, магнезиогудит содержит не 0,18, а 0,91% SnO_2 , фиксируя, таким образом, локальное перераспределение олова на фронте флюоборитизации раннего бората. Ассоциирующий с магнезиогулситом флюоборит имеет фтористость около 50%, т.е. много выше, чем это отмечено для магнезиолюдвигита идентичной железистости (см. рис. 22). Так как разложение магнезиально-железистых боратов с образованием флюоборита характеризует начальные фазы кислотной стадии минералообразования [12], отражая проявление своеобразной грейзенизации магнезиальных скарнов, можно говорить об ацидофильности магнезиогулсита. Явления перекристаллизации боратов при одновременном увеличении в них содержания олова согласуются с общностью химических форм миграции этих элементов: гидроксофторостанноватов и гидроксофтороборатов щелочных металлов, экспериментально изученных Г.Е. Курильчиковой [100–103]; природным гидроксофтороборатом является флюоборит. Кроме уч. Снежного, неизвестно непосредственного сосуществования ромбических и моноклинных маложелезистых магнезиально-железистых боратов.

Более железистые разности магнезиогулсита обнаружены на горе Брукс на Аляске и на Итеньюргинском проявлении на Чукотке, где они имеют железистость 20 и 23% при содержании SnO_2 , равном 2,28 и 5,05% соответственно, и ассоциируют с реликтовым флогопитом, не характерным для магнезиолюдвигита такой железистости (см. рис. 15, табл. 17). Агрегаты боратов почти мономинеральны и не содержат признаков ранних или сингенетичных магнезиальных боратов или магнетита. Представляется возможным предполагать развитие этих разностей магнезиогулсита с замещением форстеритовых скарнов при воздействии фторсодержащих растворов с одновременным поступлением бора, олова и железа.

Проявления гулсита, состав которого установлен (см. табл. 24), известны только в контактовых ореолах горы Брукс и генетически приурочены к кальцифирам с прерывисто-полосчатым или неупорядоченным распределением диопсида, почти повсеместно преобразованного в везувиан. Соотношение силикатного и карбонатного вещества в кальцифирах позволяет полагать, что метасоматическому преобразованию подвергались доломитизированные известняки, а не доломиты. Наличие примеси терригенного кремнезема обусловило большую представительность и распространенность диопсида, но подчиненное развитие форстерита в кальцифирах, а следовательно, и изменение зональности магнезиально-скарнового ореола: в зональности по доломитам пироксенсодержащие кальцифиры отсутствуют (см. рис. 2).

Гулситсодержащие кальцифиры варьируют по минеральному составу

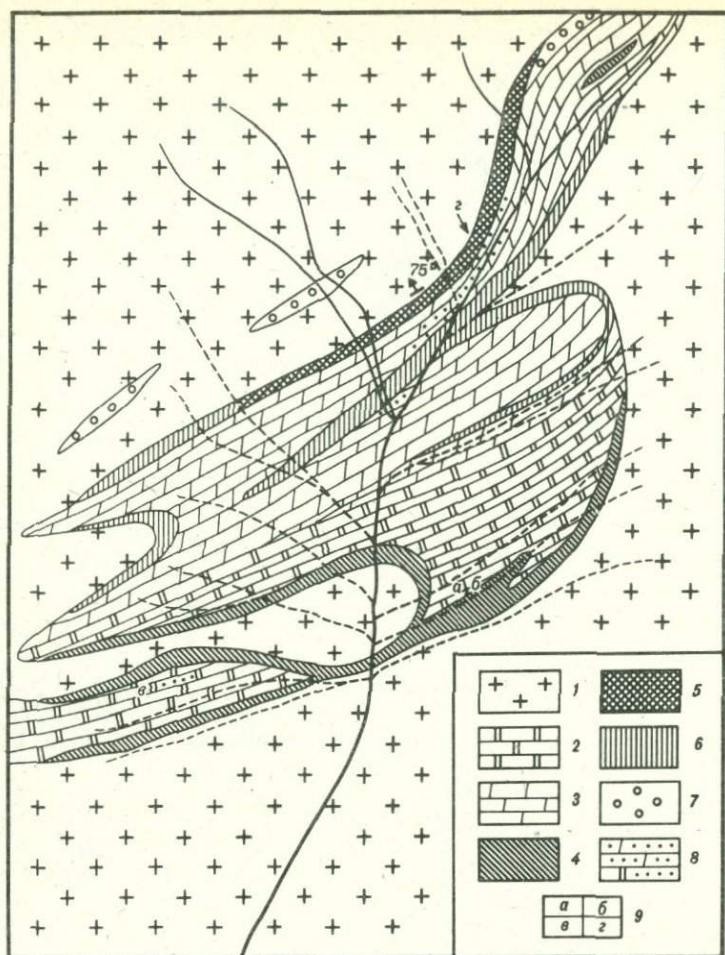


Рис. 33. Схематический план скарноворудного участка Моральный, хр. Тас-Хаях-тах

1 — граниты, 2 — доломиты, 3 — известняки и известковые мергели, 4 — рудные тела магнезиальных боратов и людагита, 5 — рудные тела пайгента, 6 — рудные тела вонсенит-магнетитовых руд с реликтовым пайгентом, 7 — тела актинолит-тремолитовых безрудных пород, 8 — харкеритсодержащие скарноиды и кальцифиров, 9 — места первых находок: а — котоита, б — сахаита, в — харкерита, з — пайгента в СССР [154, 156, 161, 13, 17]

от шпинель-клиногумитовых до клиногумит-флогопитовых и флогопит-диопсидовых с везувианом; последние наиболее распространены. Количество гулсита в кальцифирах возрастает в той же последовательности. Контакт шпинель-форстеритового мрамора, содержащего вкрапленность клиногумита и котоита, с диопсидовым кальцифиром, несущим вкрапленность гулсита, представлен в обр. АС-0500. Прозрачность и интенсивность плеохроизма гулсита позволяют его отнести к среднежелезистым разновидностям ($f < 50\%$). Гулсит сохраняет прозрачность в тонких сколах и при ассоциации с флогопитом, а тем более — с клиногумитом

(обр. АС-0498 и др.). Кроме горы Брукс на Аляске, маложелезистые гулситы встречаются в ассоциации с форстеритом, магнетитом, флюоборитом и шеелитом на уч. Эфкачан в Селенняхском краже, в Якутии (обр. В-0799). Малые содержания боратов не позволяют количественно оценить в них содержания олова. В рассматриваемых кальцифирах гулсит развивается с замещением и диопсида, и карбоната.

Обильный гулсит развивается по диопсиду, но сосуществует с флогопитом и везувианом в кальцифирах, содержание силикатов в которых возрастает, а мономинеральных руд не наблюдается и карбонат присутствует в количестве около 20%. Именно к этим кальцифирам приурочены гулситы, содержащие более 10% олова (см. табл. 24) при железистости 70–75% (Табл. XV, 1–3). Локально отмечается замещение карбоната флюоритом, особенно в зонах локальной трещиноватости на уч. Рид-Проспект горы Брукс.

На уч. Пайгеит-Проспект горы Брукс и на западном фланге уч. Уинфельд горы Из широко распространен пайгеит (Табл. VIII, 4, XVI). Содержания олова в борате составляют 9–1,5%, а его железистость 75–92%. Пайгеит развивается с замещением диопсида и карбоната, а его агрегаты наследуют текстурные особенности замещаемых скарноидов. В отличие от гулситсодержащих пород пайгеитовые почти не содержат видимых макроскопически карбонатов, а силикатная часть породы интенсивно преобразована в салиты, железистые разности флогопита, везувиан и сине-зеленые роговые обманки (при железистости пайгеита до 87%); в ассоциации с более железистыми его разностями ($f > 87\%$) появляются турмалин и андрадит. Возникающие при известково-скарновом изменении минералы полностью изменяют ранние парагенезисы оловосодержащих магнезиально-железистых боратов на фоне увеличения железистости последних. Следует отметить явления перекристаллизации и локального пареотложения пайгеита, происходящие с увеличением размера его кристаллов, но без изменения текстур роговиков и скарноидов.

В тех случаях, когда перекристаллизация пайгеита происходит с изменением его состава, проявленного в увеличении железистости, но уменьшении его изоморфной емкости в отношении олова, имеет место появление норденшильдита $\text{CaSn}[\text{BO}_3]_2$, сосуществующего с поздним пайгеитом и замещающим пироксен, редко карбонат (Табл. XV).

На уч. Пайгеит-Проспект редко, а на горе Из интенсивно проявлено замещение высокожелезистого пайгеита вонсенитом соизмеримой железистости. Как следствие низкой изоморфной емкости ромбической модификации магнезиально-железистых боратов имеет место перераспределение олова, фиксируемого обильным норденшильдитом (см. табл. 21 и 25), а также андрадитом (см. табл. 22).

В пайгеитовых рудах, испытавших грейзенизацию, кроме появления турмалина, отмечается флюоритизация карбонатов. На горе Из и на Рид-Проспект горы Брукс пайгеит преобразуется в магнетит с возникновением новообразований касситерита, но сохранением вонсенита во флюорите (Табл. XVI, 4).

Наиболее железистые разности пайгеита ($f = 90–97\%$), содержащие 2,27–0,84% SnO_2 широко распространены на уч. Моральном, хр. Тас-Хаятах в Якутии (Табл. XVI, 3). Пайгеитовые породы этого участка образовались с полным замещением карбонатной части диопсид-салитовых скарноидов и частичным замещением пироксена. Пайгеитсодержащие породы наследуют полосчатое распространение силикатов, образовавшихся по карбонатно-силикатному материалу.

Скарноворудные проявления уч. Морального многочисленны и локализованы в измененных осадочных породах силура и ордовика, слагающих останец кровли Верхне-Терехтяхского многофазного гранитного интрузива верхнемелового возраста. Осадочные породы в пределах участка литологически неоднородны: в южной части представлены доломитами при подчиненном развитии прослоев и линз с примесью терригенного материала, а в северной — доломитизированными известняками с прослоями песчано-глинистого материала, в которых заключены линзы доломитов. Геологическая позиция и оруденение приконтактовых зон уч. Морального и горы Брукс во многом подобны [9, 13, 14].

Литологическое различие осадочных пород на уч. Моральном обусловило возникновение магнезиальных скарнов с усложненной первичной метасоматической зональностью и последующее становление в них суанитовой, котоитовой, людвиговитовой и сахаитовой минерализации на южном фланге, но контактово-метаморфических роговиков и скарноидов на северном фланге с развитием сопряженных зон пайгеитовых и харкеритовых пород.

Контактово-метаморфическое изменение доломитизированных известняков с прослоями терригенного материала выражается в их мраморизации и замещении прослоев диопсидом. В непосредственных контактах этих пород с магматическим расплавом (гранитом) не возникает магнезиально-скарновой зональности, но количества пироксена и подчиненное количество шпинели несколько увеличиваются, что свидетельствует о проявлении и метасоматических процессов. Линзы доломитов, не содержащих терригенного материала и кальцита, преобразуются в магнезиальные скарны с последующим развитием боратной минерализации, а вне метасоматического их изменения — в периклазовые мраморы.

Пайгеитовые породы сложены крайне железистыми разностями моноклинного бората ($f = 90-97\%$) при содержании в них олова $2,27-0,84\%$ SnO_2 (см. табл. 24). Количественно пайгеит преобладает над силикатами вплоть до мономинеральных его масс. Развитие бората происходит с замещением карбоната и диопсида. Интенсивное проявление известково-скарнового наложения, стимулированное и химическим составом терригенных примесей, обусловило замену диопсида салитом, а шпинельсодержащих его ассоциаций — флогопитом и везувианом. В пайгеитовых породах повсеместно отмечается перекристаллизация оловоносного бората, а локально наблюдаются появления прожилков длиннопризматического пайгеита. Дальнейшее преобразование обусловило замещение силикатов андрадитом, наследующим стратифицированное положение в рудной массе, но с отчетливым замещением пайгеита вонсенитом.

Вонсенитизация пайгеита на уч. Моральном проявлена интенсивнее, чем даже на горе Из. Исследование частично измененных пайгеитовых пород показало появление норденшильдита, новообразований олово-содержащих алюмосиликатов, еще не идентифицированных, и вторичного касситерита. Пайгеитовые породы центральной части уч. Морального почти полностью или полностью преобразованы в вонсенитсодержащие скарноиды с реликтовым пайгеитом, а при замещении вонсенита псевдоморфным или перекристаллизованным магнетитом — в магнетитовые руды.

Отмеченное ранее сопряженное положение пайгеитовых и харкерит-гранат-магнетитовых пород позволяет предполагать возможность образования последних в процессе изменения пайгеитсодержащих скарноидов. При этом карбонатоборатсиликатом наследуется бор пайгеита, со-

держания которого в этих минералах соизмеримо. Нахождение промежуточных по составу пород необходимо для подтверждения этого предположения.

В Якутии отсутствует грейзенизация пайгеитовых пород, но локально проявлена ассоциация позднего вонсенита с актинолитом.

Все рассмотренные проявления моноклинных оловосодержащих боратов серии гулсита — пайгеита характеризуются развитием в непосредственных контактах тектонически моноклинных осадочных пород, и в этом отношении они подобны залежам магнезиальных боратов и людвигитовых руд в приконтактных магнезиальных скарнах [9—14]. Тем не менее их минеральные ассоциации обнаруживают тенденцию существования моноклинных боратов в более "кислых" парагенезисах, сохраняясь как минеральный вид не только на протяжении ранней щелочной стадии, но и при отчетливой грейзенизации контактовых пород.

Существование магнезиогулсита с магнезиолюдвигитом, а пайгеита с вонсенитом определяет в целом совпадение областей устойчивости магнезиально-железистых боратов при значительном различии химической активности олова в гидротермальных растворах. Возрастание последней обуславливает изменение структуры боратов от ромбической до моноклинной на фоне уменьшения щелочности эндогенных растворов.

На этом основании была проведена ревизия всего доступного материала, характеризующего рудообразование в магнезиальных скарнах ритмично-полосчатого строения долгоживущих зон дробления доломитов из многих советских и зарубежных месторождений, в которых оловосодержащие бораты не обнаружены [13, 14]. Наибольший интерес представляли те скарноворудные зоны, в которых отчетливо различались валовые содержания олова и количества извлекаемого из них касситерита. Эти различия в случае доказательства присутствия в рудах иных минеральных форм нахождения олова в значительных количествах требуют изменения технологии переработки этих руд, а следовательно, выходят за рамки научного исследования и приобретают прикладной характер, не учитывая который значило бы не использовать в полном объеме оловянные месторождения скарнового типа.

Оловосодержащие бораты в ритмично-полосчатых скарнах

В количественном отношении магнезиально-железистые оловосодержащие бораты не представительны в ритмично-полосчатых скарнах [9, 13, 14], а на изученных автором проявлениях Карелии, Чукотки, Забайкалья, Приморья и Аляски иногда встречаются в малых количествах. Как акцессорные они отмечены на Итеньюргинском проявлении на Чукотке, где развиваются с замещением раннего магнетита в магнетит-шпинель-диопсидовых ритмах и ассоциируют с феррофлогопитом и везувианом. В аналогичных условиях и ассоциациях, а также с роговой обманкой они установлены на уч. Тин-Крик и месторождении Лост-Ривер на Аляске. Вероятно, таковой является и природа мушкетовита (?), отмеченного А.М. Заседателевым [75] в ритмично-полосчатом скарне из Казахстана. В этом убеждает изучение коллекции А.М. Заседателева: в обр. 96—53 псевдоморфозы, сложенные окислами железа, сохраняют форму магнезиально-железистых боратов, слагают ритмы и составляют около 50% объема породы. Данные, приведенные А.М. Заседателевым о минералогии скарнов, подтверждают общность парагенезисов с таковыми из других регионов; на этом проявле-

нии известен и касситерит. Отсутствие данных о принадлежности боратов к ромбическим серии людвигита-вонсенита или к моноклинным серии гулсита-пайгеита будет восполнено; факт наличия магнезиально-железистых боратов как минеральной формы существования бора в ритмично-полосчатых скарнах дополняет сведения об эволюции минерального состава ритмично-полосчатых скарнов на высокотемпературном этапе их преобразования.

В прикладном значении обнаружение норденшильдита в ритмично-полосчатых скарнах уч. Касситерит-Крик и месторождения Лост-Ривер на Аляске [13, 19] заслуживает большего внимания.

Как установлено, норденшильдит в ритмично-полосчатых скарнах в купольной структуре Лост-Ривер пользуется значительным распространением в макроскопических выделениях и в количествах, превышающих содержание касситерита в этих скарнах. При разработке месторождения этот борат, содержащий 54,5% SnO_2 , не извлекался из руд.

В настоящее время достоверные запасы месторождения Лост-Ривер оцениваются в 23 000 т олова [279]; если они подсчитаны на основе валового содержания олова в рудах, то они завышены при условии извлечения только касситерита, если же учитывалось только содержание касситерита (в протолочках проб), то они занижены исключением норденшильдита. В любом случае изменение технологической схемы переработки руд, учитывающее извлечение норденшильдита, обеспечит более полное использование потенциальных возможностей месторождения.

Отложение норденшильдита генетически связано с проявлением известково-скарнового преобразования состава магнезиальных скарнов и одновременно с отложением шеелита. Наиболее распространенного флогопит-везувиан-турмалиновый парагенезис при наличии или отсутствии реликтового диопсида, клинтона, пайгеита, магнетита, касситерита, кальцита и флюорита; турмалин, касситерит и флюорит генетически относятся нами к проявлению "грейзенизации" скарнов и подробно рассматриваются в следующем разделе работы. Выделения норденшильдита, достигающие 5 мм, при макроскопической диагностике подобны белым и желтоватым хрупким слюдам, а под микроскопом — карбонату призматического габитуса (Табл. XVII) и оптически идентичны с анкеритом.

В практике геолого-оценочных работ на контактово-метасоматических месторождениях олова различия между валовым содержанием олова и его извлечением из руд в виде касситерита известны; одной из причин этого может быть нахождение недиагностированных оловосодержащих боратов.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ КИСЛОТНОЙ СТАДИИ

Проявление кислотной стадии минералообразования отмечается на большинстве изученных месторождений формации магнезиальных скарнов, различие по интенсивности и выражается в грейзенизации и отложении сульфидов. Эти процессы усложняют состав скарноворудных зон и еще более, чем развитие наложенных известковых скарнов, стирают признаки магнезиально-скарновой природы месторождений. Возникающие минеральные парагенезисы кислотной стадии в целом характеризуют среднетемпературный этап формирования оруденения, но его температурные границы различны на конкретных месторождениях, отражая влияние интенсивных физико-химических факторов на эволюционное изменение щелочности гидротермальных растворов [93, 94, 72, 74, 21, 12, 15]. Данные по многим регионам свидетельствуют о значительной роли дизъюнктивной тектоники в интенсификации эволюции гидротермальных растворов от щелочных к нейтральным и кислым. На месторождениях, формирующихся в долгоживущих зонах дробления доломитов, более интенсивны процессы грейзенизации, а в скарноворудных зонах, образованных по монокристаллическим доломитам, — процессы отложения сульфидов. Во всех случаях явления грейзенизации предшествуют развитию сульфидов.

В аспекте геохимии отдельных элементов на рассматриваемых в работе месторождениях бора и олова кислотная стадия проявляется в увеличе-

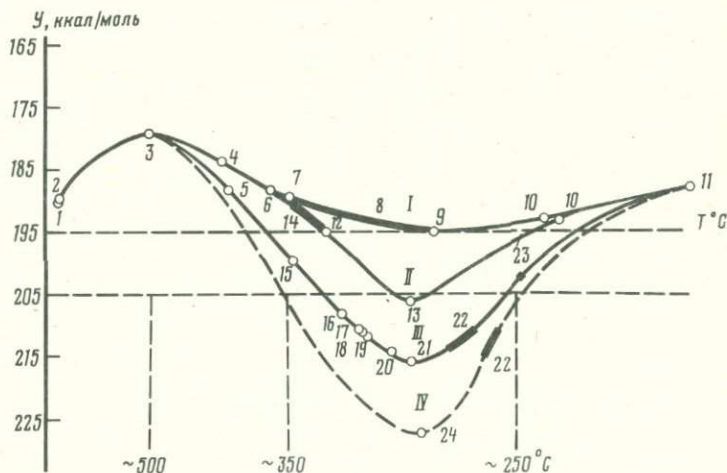


Рис. 34. Изменение кислотности — основности минералов и последовательность их образования в процессе постмагматического формирования оруденения в магнезиальных скарнах

Линии I—IV отражают различие в интенсивности процессов минералообразования кислотной стадии и минеральных ассоциаций в них: 1 — суанит, 2 — диопсид, 3 — форстерит, 4 — клиногумит, 5 — пирротин, 6 — хондродит, 7 — котоит, 8 — флюобориты, 9 — тремолит, 10 — флюорит, 11 — кальцит, 12 — тремолит, 13 — селлаит, 14 — людавиты с железистостью 0—75%, 15 — халькопирит, 16 — сфалерит, 17 — арсенопирит, 18 — касситерит, 19 — норденшильдит, 20 — станнин, 21 — пирит, 22 — группа хлорита, 23 — ссайбелиит, 24 — кварц

Т а б л и ц а 26

Значения условных потенциалов ионизации породообразующих и рудных минералов магнезиально-скарновых месторождений олова и бора*

Минерал	У, ккал/моль	Минерал	У, ккал/моль
Силикаты		Силикаты	
Форстерит	178,6	Датолит	208,7
Хризолит, $f = 30\%$	178,9	Данбурит	218,6
Клиногумит	184,1	Топаз	220,0
Везувиан	184,3	Окислы	
Флогопит	185,8	Периклаз	142,0
Феррофлогопит, $f = 50\%$	188,7	Брусит	160,0
Хондродит	187,7	Шпинель	176,3
Роговая обманка	189,8	Герцинит, $f = 50\%$	177,8
Андрадит	189,8	Магнезиоферрит	185,4
Ильваит	191,8	Магнетит	190,9
Диопсид	190,0	Касситерит	212,7
Салит, $f = 30\%$	191,1	Кварц	227,3
Геденбергит	193,6	Вольфраматы, станнаты	
Циннвальдит	191,5	Шеелит	192,0
Серпентин	190,7	Шоенфлайсеит	209,4
Хлорит	193,0	Карбонаты	
Тремолит	195,2	Кальцит	187,0
Титанит	193,9	Доломит	195,0
Малайяит	196,5	Магнезит	203,0
Эпидот	195,8	Фториды	
Аксинит	201,3	Флюорит	190,0
Турмалин	206,0	Селлаит	206,0
Бораты и станнобораты		Бораты и станнобораты	
Котоит	188,9	Ссайбелиит	203,3
Магнезиолюдовигит, $f = 0\%$	187,6	Норденшильдит	211,6
Людовигит, $f = 25\%$	189,6	Mg-норденшильдит	214,8
То же, $f = 50\%$	191,6	Fe-норденшильдит	218,4
Вонсенит, $f = 75\%$	193,6	Сульфиды	
То же, $f = 100\%$	195,6	Галенит	178,5
Гулсит, $f = 50\%$	197,6	Пирротин	188,0
Суанит	199,3	Станнин	197,8
Флюоборит, $F = 0\%$	190,0	Халькопирит	199,8
То же, $F = 25\%$	191,2	Сфалерит	208,0
" $F = 50\%$	192,5	Пирит	218,0
" $F = 75\%$	193,7		
Ночерит, $F = 100\%$	194,3		

П р и м е ч а н и е. Данные приведены для нормативных составов минералов и их разностей промежуточной железистости (f) и фтористости ($F, \%$) по статье В.А. Жарикова [73] с дополнениями автора.

нии химических активностей фтора и сульфидной серы на фоне некоторого уменьшения pH и температуры гидротермальных растворов, фиксируемых преобразованием высокотемпературных парагенезисов и возникновением новых минеральных форм нахождения рудных и петрогенных элементов.

Выделение кислотной стадии в формировании магнезиально-скарновых месторождений несколько субъективно, так как в условиях магнезиаль-

ной среды прохождение химических реакций не сопровождается отложением кварца. Качественное отражение эволюции рН эндогенных растворов представлено на рис. 34, при построении которого частично использованы данные табл. 25, где приведены значения условных потенциалов ионизации породообразующих и рудных минералов рассматриваемых месторождений бора и олова. Условные потенциалы ионизации для оценки кислотно-основных свойств минералов предложены В.А. Жариковым [73]. Многочисленные экспериментальные данные о возможности роста кристаллов кварца и сульфидов из нейтральных и умеренно щелочных растворов определяют необходимость не переоценивать истинную кислотность гидротермальных растворов.

В связи с этим следует отметить экспериментальное исследование Г.Б. Наумова и В.А. Дорофеевой [141] химической природы эволюции кислотности эндогенных растворов. Исследованием показано, что понижение температуры растворов хлоридов щелочей приводит к закономерному изменению их рН, соответствующему ранней щелочной, кислотной и поздней щелочной стадиям; отмечено, что понижение давления увеличивает щелочные свойства растворов. Устанавливается, что изменение констант диссоциации потенциалзадающих компонентов — основная причина эволюции кислотных свойств минералообразующих сред. Этот вывод согласуется с положением теории Д.С. Коржинского об определяющей роли процессов внутренней перегруппировки в охлаждающемся растворе при изменении его щелочности-кислотности.

Особенности процессов грейзенизации на месторождениях магнезиально-скарновой формации

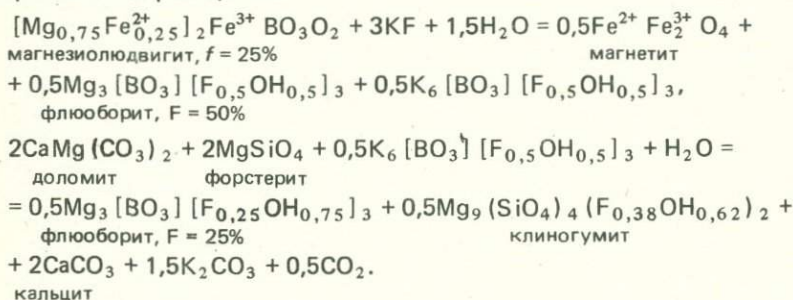
Термин "грейзенизация" применительно к процессам изменения минерального состава магнезиальных скарнов и заключенного в них раннего боратного оруденения на рассматриваемой стадии не противоречит истине, но не соответствует его классическому пониманию. Это обусловлено особенностями химического состава среды проявления явлений грейзенизации в магнезиальных породах и сингенетичных грейзенизации приконтактовых гранитоидов. Общим является появление высокофтористых минералов различного состава с тенденцией увеличения содержания в них кремния, но кварцсодержащие парагенезисы очень редки.

Оказывается возможным различать особенности грейзенизации магнезиальных скарнов и доломитов, грейзенизации известковых скарнов, замещающих магнезиальные скарны, и грейзенизации собственно-известковых скарнов, продукты которой последовательно все более приближаются к классическому грейзену по минеральному составу. Интенсивность изменений и физико-химические характеристики этого процесса обнаруживают отчетливую зависимость от тектонической обстановки конкретных скарнорудных залежей, образованных по монолитным доломитам, в зонах их локального тектонического нарушения или в долгоживущих зонах дробления.

Грейзенизация магнезиальных скарнов и доломитов

Границей минералообразования ранней щелочной стадии и кислотной стадии следует рассматривать смену собственно-боратного магнезиального оруденения гидроксофтороборатами магния. Развитие малофтористых разностей ($F = 25-45\%$) флюоборита с замещением доломита

(Табл. XVIII, 1), сингенетичное во времени, но разобценное в пространстве флюоборитизации магнезиолюдвигита, представляется первым проявлением грейзенизации магнезиальных скарнов с боратным ору-денением. Процесс сопровождается преобразованием форстерита в клиногумит в скарнах и в кальцифирах и может быть выражен следующими сопряженными реакциями:



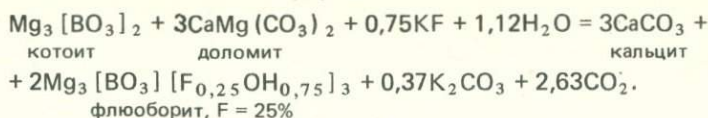
Этот процесс приводит к возникновению по раннему магнезиолюдвигиту агрегата среднефтористого флюоборита (см. табл. 10, рис. 22) и магнетита, сопровождается преобразованием форстерита в клиногумит и хондродит, а в присутствии шпинели — во флогопит при локальном перераспределении бора. Явления флюоборитизации характерны для залежей магнезиолюдвигита, возникших с замещением магнезиальных скарнов по монолитным доломитам с отчетливым проявлением форстеритовых скарнов. Реакционный флюоборит распространен в скарноворудных залежах хр. Тас-Хаяхта (участки Снежный, Маг, Лю-Лю, Халим и др.) и хр. Джугджур, в Восточной Чукотке (Итеньюргинское проявление), на месторождении Пайоч, шт. Невада, США, и других регионах. Грейзенизация сопровождается перераспределением бора, но наследованием магния и железа замещаемых минералов новообразованиями (Табл. XVIII, 2).

Флюоборитизация оловосодержащего магнезиолюдвигита обуславливает и локальное перераспределение олова, что отмечалось при рассмотрении позиции магнезиогулсита на уч. Снежном в хр. Тас-Хаяхта. На этом проявлении магнезиогулситом, содержащим 0,91% SnO₂, слагается узкая кайма, разделяющая флюоборит-магнетитовые руды и замещаемый ими магнезиолюдвигит, содержащий 0,18% SnO₂. Совпадение железистости магнезиолюдвигита и новообразованного магнезиогулсита свидетельствует об устойчивости последнего в более "кислых" средах, отражаемых минеральными парагенезисами (см. рис. 15 и 24). Появление новообразований оловосодержащих моноклинных боратов магния и железа в ассоциации с флюоборитом, магнетитом и шеелитом отмечено и на уч. Эфкчан в Селенняхском кряже в Якутии (обр. В-0799). В обоих случаях фтористость гидроксофторобората магния составляет 50–60%.

При флюоборитизации безоловянных разновидностей людвигита в форстеритовых скарнах в ассоциации с флюоборитом развиваются более железистые разновидности людвигита по сравнению с исходными (см. рис. 22) как более устойчивые на фоне уменьшения pH гидротермальных растворов.

Редким проявлением реакционного флюоборита является его развитие с замещением котоита в карбонатном обрамлении скарнов, локально наблюдаемого в котоитовых мраморах горы Брукс на Аляске (обр. АС-0248 и АС-0251) и на месторождении Бейца-Бихор в Румынии (Табл.

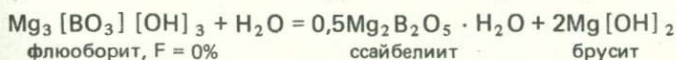
XVIII, 2). Фтористость флюоборита составляет 25–30% и является наименьшей из отмеченных в природе (см. табл. 10) :



Приведенная реакция предопределяет полную преемственность бора котоита новообразованиями флюоборита [12], что возможно при соблюдении условия его развития в присутствии магнийсодержащего карбоната и заданной фтористости гидротермальных растворов, редко наблюдаемых в природе. Недостаточность магния вызывает частичное удаление бора из сферы реакции, а уменьшение фтористости раствора приводит к возникновению нестабильных разностей флюоборита (F = 0–25%). В таких условиях, отвечающих наименьшей проявленности процесса грейзенизации, происходит фактическое сопряжение явлений ранней и поздней щелочной стадий эндогенного минералообразования, последняя из которых рассматривается в следующем разделе настоящей работы. Здесь лишь отметим, что наиболее часто избыточный бор фиксируется в виде новообразований сингенетического флюобориту ссайбелиита, обнаруженного и в пределах изученных образцов.

На месторождении Фресно в Калифорнии, США, минимально-фтористые разности флюоборита тесно ассоциируют с ссайбелиитом, что характерно и для кальцифиров из карьера Крестмор в Калифорнии [12], где оба бората сосуществуют независимо друг от друга.

Метастабильность высокогидроксильного флюоборита



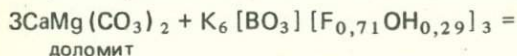
обуславливает его преобразование в агрегат ссайбелиита и брусита. Закономерные взаимопрорастания этих минералов установлены Л.И. Шабыниным на Таежном месторождении Алданского щита [204] и лишь условно относятся к явлениям грейзенизации рудоносных магниезильных скарнов [12].

Большая интенсивность грейзенизации магниезильных скарнов характеризуется появлением флогопит-хондродит-флюоборитовых пород, образование которых с замещением шпинель-форстеритовых скарнов с людвиговой минерализацией доказывається их сопредельным расположением с последними и наличием востков железистого людвига. Фтористость флюоборита на Итеньюргинском проявлении составляет 61%, в Питкяранте — 66, на Халиме — 74 и на Магнетитовом — 77% (см. табл. 10). На двух первых с флюоборитом ассоциирует касситерит. Особенности развития флюоборитсодержащих пород в виде околотрещинных образований и закономерное расположение слагающих их минералов позволяет говорить об их формировании в долгоживущих зонах локального дробления, а с тектоническими причинами связывать интенсификацию грейзенового процесса в магниезильных скарнах.

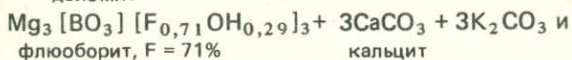
Возрастающая фтористость гидротермальных растворов фиксируется не только развитием флюоборита, хондродита и флогопита, но и появлением флюорита, замещающим кальцит в скарнах и кальцифирах, а также вовлечением в процесс диопсидовых скарнов, замещаемых тремолитом, и сопредельных интрузивных пород, испытывающих грейзенизацию. Кратко рассмотрим некоторые примеры таких месторождений,

тем более что на некоторых из них с процессом грейзенизации генетически связано становление касситеритового промышленного оруденения.

Месторождение флюоборита Хоуп в Калифорнии, США, локализовано в контакте нордмаркитов с доломитами, испытывшими доскарновое тектоническое дробление [13]. Становление магнезиальных скарнов не сопровождалось интенсивной гранитизацией; их зональность характеризуется развитием шпинель-диопсидовых скарнов, форстеритовых кальцифиров и периклазовых мраморов, переходящих в доломиты. Зона форстеритовых скарнов отсутствует. Весьма характерны концентрически-полосчатые текстуры метасоматических пород. Ритмично-полосчатые текстуры характеризуют не только экзоконтактовые породы магматической стадии, но и флюоборитовые руды (Табл. XVIII, 2, 3), возникающие в кислую стадию с замещением шпинель-форстеритовых кальцифиров и мраморизованных доломитов под воздействием прерывистого поступления растворов с высокой химической активностью фтора:

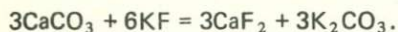


доломит



флюоборит, F = 71%

кальцит



кальцит

флюорит

Эти сопряженные реакции согласуются с данными А. Фламини [245] о составе флюоборита на месторождении Хоуп и отражают последовательное развитие гидроксофторобората магния и флюорита. Более ранними рудными минералами являются магнетит, обрастаемый шпинелью, и магнезиолюдовит, образующий убогую вкрапленность в кальцифирах. Месторождение разведывалось как урановое проявление, оловянная минерализация отсутствует [12, 13].

Значительную общность с месторождением Хоуп обнаруживает и скарноворудная залежь Беатрис в округе Кинта в Малайзии — наиболее крупное, но не единственное месторождение касситерита в этом регионе. Месторождение, сведения о котором излагаются по сводному описанию Л.И. Шабынина [200], представляет собой трубообразное метасоматическое тело, развившееся по системе ранних тектонических трещин, предшествующих скарнообразованию, при котором сформировалась зональность, аналогичная таковой на месторождении Хоуп. Пироксеновые скарны выполняли центральную часть трубообразного тела, сменяясь к периферии форстеритовыми кальцифирами, переходящими в доломиты. Зона форстеритовых скарнов достоверно не установлена. Скривенором, Уилборном, Джонстоном и Тилли, изучавшими это месторождение, не отмечается боратного или иного типа оруденения, характеризующегося раннюю щелочную стадию минералообразования, но указывается на широкое проявление флогопита и тремолита в центральной, скарновой части залежи и флюоборита, отделяющего силикатную часть трубки от доломита и ассоциирующего с флогопитом. Преобладающие рудные минералы — арсенопирит, касситерит и халькопирит при подчиненном значении станнина, борнита и пирротина. Отмечено, что богатое касситеритовое оруденение сопутствовало и флюоборит-слюдистым породам. Л.И. Шабыниным подчеркивается наличие зоны крупнокристаллического кальцита на фронте замещения флюоборитом доломита. Это свидетель-

сингенетичными ему минералами магнезия, бора и железа ранних минералов и пород. Фтористость флюоборитов (25–100%) свидетельствует о возрастающей химической активности фтора в гидротермальных растворах, но только под воздействием "сухих" газовых эманаций имеет место отложение ночерита. Это согласуется с экспериментальными данными об осуществлении синтеза крайнефтористого флюоборита только в отсутствие H_2O [146].

Образование флюоборита не свидетельствует о значительном уменьшении щелочности растворов (см. рис. 34), pH которых близки к нейтральным, равно как и при развитии флюорита и селлаита по доломиту. Ранее отмечено, что флюоборит отлагается при малых значениях химической активности бора по сравнению с иными магнийсодержащими боратами (см. рис. 23). Более позднее по отношению к флюобориту замещение карбонатов фторидами кальция и магнезия характеризует высокую химическую активность фтора на фоне уменьшающейся активности бора при pH растворов, близкой к нейтральной и слабокислой.

Исследования Е.Н. Граменицкого [59] о влиянии на парагенезисы флюоборита, гумита, флогопита и тремолита pH и химической активности фтора гидротермальных растворов определяют возможность проследить увеличение кислотности растворов по интенсивности развития флогопита и тремолита. Эти тенденции отражаются и в изменении значений условных потенциалов ионизации этих минералов, предложенных А.В. Жариковым [73], что показано на рис. 34. Но и в этом случае оказывается возможным говорить только о тенденции к уменьшению pH растворов, не выходящих за пределы нейтральных сред. Характерными минеральными формами нахождения олова в грейзенизированных скарнах являются магнезиогулсит в ассоциации со среднефтористым флюоборитом и касситерит в ассоциации с более фтористыми разностями (F более 60%) флюоборита.

Грейзенизация магнезиальных скарнов, испытавших известково-скарновое преобразование

Минералообразование кислотной стадии в известковых скарнах, заместивших магнезиальные скарны или скарноиды, проявлено более интенсивно и охватывает преимущественно породы шпинель-пироксенового первичного состава. Сопоставление данных по различным регионам позволяет отметить отсутствие или отчетливую непредставительность явлений грейзенизации в измененных магнезиальных скарнах, становление которых проходило с замещением монолитных доломитов в непосредственных контактах с гранитами. Примером таких скарноворудных проявлений являются месторождения хр. Тас-Хаяхта и многие другие в Восточном Забайкалье и на Дальнем Востоке. В отличие от них известковые скарны, развитые по магнезиальным скарнам долгоживущих зон трещиноватости и дробления, испытывают значительную грейзенизацию, которая сопровождается появлением иных минеральных форм нахождения бора и олова по сравнению с таковыми ранней щелочной стадии эндогенного процесса.

Грейзенизация известковых скарнов, заместивших магнезиальные скарны в зонах локального дробления доломитов, в контактовых ореолах гор Из и Брукс на Аляске, США, не вызывает значительного преобразования заключенных в скарнах рудных и породообразующих минералов и выражается в замещении реликтового пироксена и роговых обманок

турмалином, а кальцита — флюоритом. Этому процессу сопутствует отложение касситерита, который обнаруживает независимые отношения с пайгеитом, норденшильдитом и вонсенитом, и количественно преобладает. В скарноидах отмечается развитие кальцит-аксинитовой ассоциации с последующим замещением кальцита флюоритом, отложению которого сопутствует кварц. Грейзенизированные скарны близ Рид-Проспект (гора Брукс) сопредельны с классическими грейзенами приконтактовых гранитов.

Наибольшая грейзенизация характеризует везувиан-флогопитовые ритмично-полосчатые скарны месторождения Лост-Ривер и уч. Касситерит-Крик [13] и сопровождается появлением локально обильного турмалина, ассоциирующего с норденшильдитом почти во всех его проявлениях, прожилков циннвальдита, а близ дайки риолитов — топаза и кварц-альбитовых прожилков. Не исключено, что отложение норденшильдита и шелита, начавшееся в процессе развития везувиана и граната, продолжалось и в процессе грейзенизации скарнов. Заключительные фазы кислотной стадии характеризуются появлением касситерита и завершаются флюоритизацией кальцита.

Локально проявленные известковые скарны актинолит-аксинитового состава на участках Идеал, Озерное и Ваданей в Селенняхском крае в Якутии на первом сопряжены с грейзенизированными гранитами. Грейзенизация в скарнах сопровождается отложением касситерита, кварца и флюорита [12]; в аксинит-амфиболовых породах уч. Идеал известен и норденшильдит [144]. Нами на этом месторождении норденшильдит установлен в салитовых скарнах, подвергшихся уралитизации и окварцеванию с появлением флюорита по кальциту (обр. В-0847).

Приведенные данные об особенностях минерального состава новообразований кислотной стадии проявления борной, оловянной и флюоритовой минерализации на месторождениях магнезиально-скарновой формации показывают существенную роль этой стадии в формировании промышленно-ценных концентраций олова и фтора. В отличие от ранней щелочной стадии на этом этапе заканчивается формирование оловосодержащих боратов, представленных норденшильдином, который постепенно уступает место касситериту. Значительно сокращается количество олова, изоморфно входящего в силикаты, содержащие трехвалентное железо. Более того, происходит распад ранее гомогенных оловосодержащих минералов (раннего магнетита и гранатов), в которых появляется тонкая вкрапленность касситерита, обуславливающая высокие содержания олова в магнетите (до 10% [236]) и андрадите (до 2% [85] и до 5,6% [266]). Проведенное изучение образцов коллекции М.П. Материкова позволило обнаружить в ритмично-полосчатых магнезиальных скарнах месторождения Сяньхуалинь, КНР, появление в магнетите различных под микроскопом новообразований касситерита. Не исключено, что они генетически связаны с явлением перекристаллизации раннего оловосодержащего магнетита. На этом месторождении сингенетичными касситериту являются собственные минеральные формы нахождения бора — флюоборит, а несколько более поздними формами нахождения фтора — флюорит, на многих подобных месторождениях имеющих промышленное значение (Вознесенское в СССР, Лост-Ривер на Аляске, США и др.).

Отметим, что в пределах месторождений и рудных узлов явления грейзенизации проявлены с различной интенсивностью, но почти постоянно предшествуют отложению сульфидов. За исключением отдельных проявлений, сульфиды в грейзенизированных рудных залежах развиты в резко подчиненных количествах.

Процессы отложения сульфидной минерализации

Проявлению сульфидной минерализации на месторождениях бора и олова магнезиально-скарновой формации предшествуют малоизученные процессы отложения фосфатов (апатита), арсенатов (свабита) и сульфатов (ангидрита), роль которых как индикаторов изменения рН высокотемпературных эндогенных растворов заслуживает изучения. Имеющиеся данные недостаточны для обобщений. Локально обильный апатит отмечен в левом борту руч. Магнетитового (уч. Висячий, обр. В-0339) в ассоциации с людвигитом. Свабит $\text{Ca}_5\text{FAs}_3\text{O}_{12}$, открытый в руднике Харстиг в Швеции, затем обнаружен в скарнах Лонгбана и Якобсберга в Швеции и Франклина в шт. Нью-Джерси, США, а позднее — в Гавасайском рудном поле в Киргизии [88] и на Ново-Фроловском месторождении на Урале, в Солонко в Бурятии и Саяк в Казахстане [123]. Ангидрит, как более поздний минерал по отношению к людвигиту, обнаружен в магнетитовых рудах Таежного месторождения в Южной Якутии [199] и в скарнах, в том числе и ритмично-полосчатых (например, на месторождении Кристмас, шт. Аризона, США [274]). Генетическая позиция ангидрита в ритмично-полосчатых скарнах месторождения Кристмас рассматривается Л.И. Шабыниным [200] как эквивалентная позиция флюорита, возникающего при грейзенизации скарнов долгоживущих зон дробления доло-

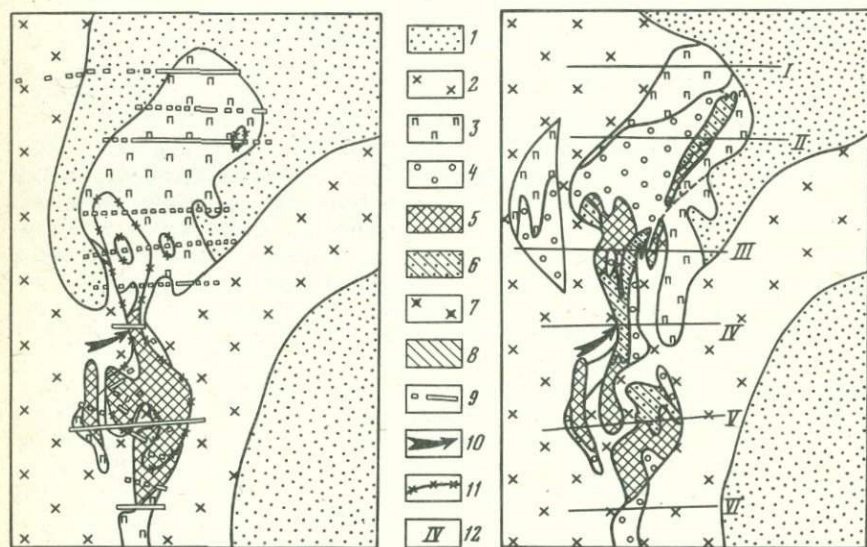


Рис. 35. Схематический план Западного месторождения Быстринского рудного поля, Восточное Забайкалье (1956 г.)

1 — песчано-сланцевые породы и роговики, 2 — гердинские гранодиориты, 3 — диопсидовые и салитовые скарны, 4 — серпентинизированные кальцит-форстеритовые и форстеритовые скарны, 5 — магнетитовые руды, 6 — ссайбелиитизированные магниолюдвигитовые руды, 7 — киммерийские пострудные диоритовые порфириды, 8 — гипергенно карбонатизированные ссайбелиит-людвигитовые руды, 9 — шурфы и каналы, 10 — обнажение людвигитовых руд, известное до проведения геохимических поисков; 11 — контур установленного поисками оруденения, 12 — номера геологических разрезов

Рис. 36. Схематический план Западного месторождения по окончании разведочных работ. Условные обозначения те же, что и на рис. 35

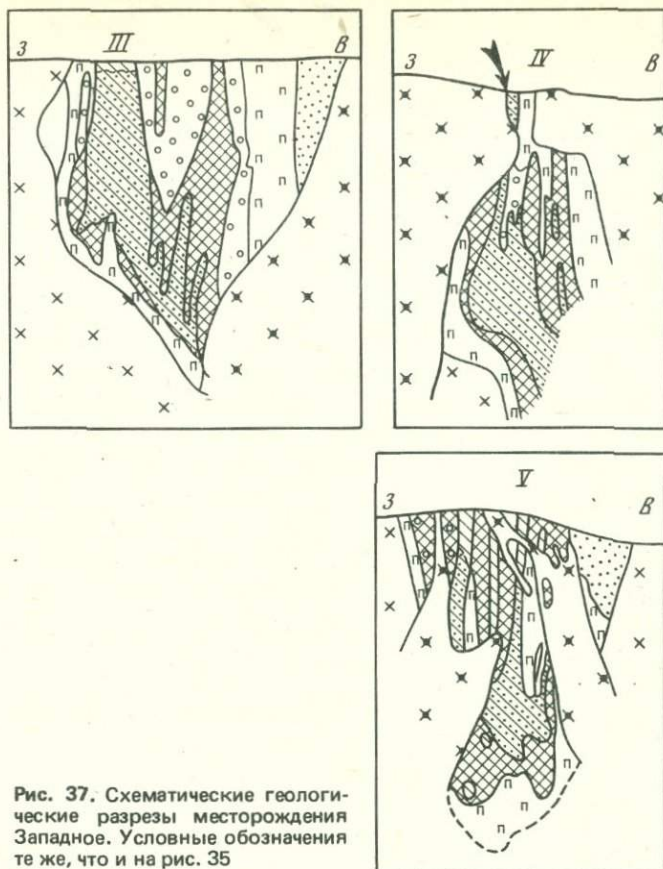


Рис. 37. Схематические геологические разрезы месторождения Западное. Условные обозначения те же, что и на рис. 35

митов [12]; ангидрит предшествует сульфидной минерализации (пирит, пирротин, халькопирит, борнит, кубанит, сфалерит при подчиненном развитии молибденита, галенита, халькозина, ковеллина, куприта и самородной меди). Запасы меди на этом месторождении оцениваются в 20 млн. т.

Не исключено, что возникновение шеелитовой, норденшильдитовой, свабитовой и ангидритовой минерализации подобно по условиям их генезиса, занимая промежуточное положение между ранней щелочной и кислотной стадиями эндогенного процесса и составляя часть общего цикла эволюционного изменения минеральных форм нахождения петрогенных и рудных элементов в ходе формирования месторождений.

Геохимическое значение сульфидов определяется отражением иных по отношению к ранее рассмотренным условий рудообразования с возникновением новых минеральных форм нахождения железа, олова и других элементов. Изменяются не только химическая активность сульфатной и сульфидной серы, но и Eh на фоне понижения температуры гидротермальных растворов. Окислительно-восстановительные реакции с участием кислорода и серы приобретают ведущее значение, а возникающие сульфиды в отличие от кислородных соединений характеризуются прочными ковалентными, а не ионными связями металлов и серы. В отличие от

минеральных ассоциаций высокотемпературного этапа, где отчетливо проявлена корреляция состава боратов с сосуществующими минералами [2, 24], новообразования сульфидов в боратных рудах не являются равновесными с магнезиолюдвигитом [1, 2, 15, 21]. Наблюдаемые реакционные отношения, рассматриваемые в этом разделе исследования, имеют большое прикладное значение: магнезиолюдвигитовые руды, содержащие сульфиды двухвалентного железа, испытывают интенсивное изменение, сопровождаемое освобождением и выносом бора, и частично или полностью утрачивают значение борного сырья. Примером этого являются убогие по содержанию бора скарноворудные тела пади Рудничной месторождения Железный кряж в Восточном Забайкалье и южный фланг Западного месторождения Быстринской группы того же региона (рис. 35—37); в меньшей мере, но постоянно изменение магнезиолюдвигита в ассоциации с пирротинном и некоторыми другими сульфидами проявлено на всех его месторождениях СССР и мира.

Распространенность сульфидов и их состав

Наиболее распространенные сульфиды на рассматриваемых месторождениях бора и олова — пирротин, халькопирит, арсенопирит и сфалерит, что не исключает проявления на иных магнезиально-скарновых месторождениях концентраций молибдена, галенита, золота, висмута и иных сульфидных концентраций металлов, в том числе и в промышленных масштабах. Подробное рассмотрение таких месторождений проведено Л.И. Шабыниным [200] и выходит за рамки настоящей работы. Локально отмечается появление станнина, изученное на участках Бэсси и Мэпл, бассейн Лост-Ривер, Аляска, США, пространственно разбросанное с бороловянными рудами, локализованное в топазовых породах, залегающих в доломитах; со станнином ассоциирует галенит. Наличие последнего отмечается на уч. Рид-Проспект горы Брукс, Аляска.

Сульфиды железа. В отличие от собственно известково-скарновых месторождений на магнезиально-скарновых месторождениях пирит редок, но весьма распространен пирротин при полном отсутствии троилита. Специальных исследований состава пирротина на обсуждаемых месторождениях не проводилось, но для месторождений магнетита в магнезиальных скарнах Сибири В.А. Вахрушевым отмечен пирротин с дефицитом железа, равным 12% ($\text{Fe}_{0,88}\text{S}$), что лишь немного отличается от максимально возможного (17%, [136]).

Экспериментальное исследование С.В. Козеренко [88] условий образования сульфидов железа в зависимости от температуры ($20\text{--}250^\circ\text{C}$), рН растворов (2,8—8,2) и отношения $\text{FeO}:\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (0,97—0,85) показало, что макинавит FeS стабилен до $140\text{--}150^\circ\text{C}$, а пирротин представлен гексагональной или моноклинной модификациями переменного состава, устойчивыми до 325°C . Характерно совпадение полей устойчивости пирротинив и пирита при температуре 150°C в изученном интервале рН растворов. При меньших температурах верхняя граница поля устойчивости пирротинив ограничена значениями 4,6 и 6,4 (20 и 100°C соответственно), тогда как при температурах 200 и 250° нижняя граница устойчивости пирротинив проходит по значению рН, равному 6,5. Приведенные данные характеризуют низкотемпературные (до 325°C) гексагональную и моноклинную модификации пирротина; сведения о рН рудоносных растворов, ответственных за отложение высокотемпературного гексагонального пирротина, отсутствуют. Синтезированный С.В. Козе-

ренко гексагональный пирротин имеет состав $Fe_{0,90}S$, а моноклинный — $Fe_{0,88}S$.

Следовательно, природные пирротины не отвечают составу FeS , а обнаруживают определенный дефицит железа при сохранении электро-нейтральности сульфида. Отсутствие данных позволяет предполагать возможность двух вариантов состава пирротинов: либо с присутствием в них трехвалентного железа, либо с наличием в них гангательной связи серы, подобной связи в пирите. Первое предопределяет частичное окисление железа, а второе — серы. С этих позиций любой состав пирротинов может быть выражен по-разному, а на примере $Fe_{0,88}S$ как $(Fe_{0,64}^{2+}Fe_{0,24}^{3+})_{0,88}S$ или $0,7FeS \cdot 0,3FeS_2$. Допущение присутствия в пирротине трехвалентного железа позволяет сравнить его с магнезиально-железистыми боратами и магнетитом по степени окисления железа. Величины отношения $Fe^{2+} : Fe^{3+}$ в этом случае отвечают значениям: 2,66 — для пирротина, 2,00 — для крайне железистого вонсенита и 0,50 — для нормативного магнетита, т.е. степень окисления железа в пирротинах является наименьшей.

Пирит $Fe^{2+}S_2$ имеет постоянный состав и относительно редок в ассоциации с магнезиальными минералами скарнов. Марказит устанавливается в качестве реакционного минерала в пирротин-магнезиолюдвигитовых рудах как следствие неравновесности этой минеральной ассоциации [177, 1, 2, 15, 21].

Сульфиды и сульфоарсениды железа и меди. Минералы такого состава широко представлены на месторождениях магнезиально-скарновой формации халькопиритом и арсенопиритом вплоть до их промышленных концентраций. Относительно редким является кубанит, ассоциирующий с магнезиолюдвигитом на горе Джамбо, шт. Вашингтон, США (по данным изучения коллекции В.А. Веннетта и Г.В. Торсена), и отмеченный Д. Перри [174] в медных рудах месторождения Кристмас в Аризоне, локализованных в ритмично-полосчатых магнезиальных скарнах зон дробления доломитов. Природные сульфидные системы сульфидов меди, железа и мышьяка рассмотрены В.В. Щербиной в аспекте окислительной роли серы [208]. В статье подчеркивается разное валентное состояние меди, железа и серы в сульфидах, подтвержденное ГР-спектроскопией для халькопирита [256] и допускаемое в других минералах.

С этих позиций, ранее приведенных в отношении пирротина, структурные формулы обсуждаемых минералов могут быть приведены как

$Cu^{1+}Fe^{3+}S_2$ или $Cu^{2+}Fe^{2+}S_2$ для халькопирита, $Fe^{3+} \begin{matrix} \swarrow As \\ \searrow S \end{matrix}$ для арсенопирита и $Cu^{1+}Fe^{2+}Fe^{3+}S_3$ для кубанита; в последнем отношении $Fe^{2+} : Fe^{3+} = 1$. Геохимическая значимость валентного состояния железа в сульфидах проявляется в возможности их сосуществования с окислами железа или боратами [15] и обсуждается в настоящей работе.

Сульфиды олова на рассматриваемых месторождениях представлены стanniном $Cu_2^{1+}Fe^{2+}Sn^{4+}S_4$ — структурным аналогом халькопирита. Методом ГР-спектроскопии [292] установлено четырехвалентное состояние олова в станине. Минерал широко распространен в скарновых месторождениях Юго-Восточной Азии и локально — в бассейне Лост-Ривер (Бэсси и Мэпл, кубическая модификация) и на горе Из, Аляска, США.

*Особенности локализации сульфидов в скарнах
и их карбонатном обрамлении*

Устанавливаются определенные тенденции развития железосодержащих сульфидов с замещением пироксеновых скарнов, магнетитовых руд и мраморов (кальцифиров), интенсивность которого обусловлена региональными и локальными особенностями, а также тектонической обстановкой на участках становления сульфидной минерализации. В отличие от интенсивной грейзеновой минерализации, сопровождаемой становлением оловянных руд, количественно незначительные сульфиды в долгоживущих зонах дробления доломитов отлагаются позднее и представлены вкрапленным арсенопиритом, халькопиритом и пирротинном. Примером этого являются ритмично-полосчатые грейзенизированные скарны Тихоокеанского рудного пояса и Карелии, рассмотренные в настоящей работе (см. табл. 4). Исключение составляет месторождение Кристмас в Аризоне, на котором большая часть медного оруденения локализована в ритмично-полосчатых магнетит-кальцит-форстеритовых скарнах, испытавших ранее замещение карбоната ангидритом с последующим отложением сульфидов и серпентинизацией форстерита; на месторождении бор- и оловосодержащие минералы отсутствуют [274].

Более интенсивное проявление сульфидной минерализации характеризует локальные зоны дробления и трещиноватости, тектоническая активность которых не прекратилась и на рассматриваемом этапе. Из изученных месторождений к таковым относятся Западное и некоторые другие месторождения Восточного Забайкалья. Пирротин-халькопиритовое оруденение формируется с замещением пироксена наложенных известковых скарнов, кальцита в гранатовых наложенных скарнах и форстерита в брекчированных и трещиноватых форстеритовых скарнах при сопутствующей серпентинизации магнийсодержащих силикатов [12,14]; в процесс замещения вовлекаются магнетит и магнезиолюдвигит, изменения которых рассматриваются позднее.

Крупные, в том числе промышленные концентрации сульфидов образуются с замещением столбо- и трубообразных скарнов диопсидового состава, возникших в зонах пересечения крупных разломов. Таковыми являются изучавшиеся автором месторождения Бейца-Бихор в Румынии и Холь-Тон в КНДР. Первичная метасоматическая зональность этих месторождений формировалась в первую фазу гранитизации доломитов и характеризуется отсутствием зоны форстеритовых скарнов [12, 16, 18]. Медные золотосодержащие руды сложного минерального состава почти полностью замещают диопсидовые скарны, частично испытавшие тремолитизацию, а прожилково-вкрапленное медное, золотое и полиметаллическое оруденение отмечено в кальцифирах и доломитах, развиваясь по карбонатам или выполняя трещины в них. Пирротин и халькопирит ассоциируют с магнезиолюдвигитом на контакте скарнов и кальцифиров. Определенное подобие по тектоническим условиям формирования обнаруживают трубообразные залежи полиметаллических руд с сульфидами олова и касситеритом, приуроченные к тектоническим нарушениям в доломитовых толщах; к ним относится Смирновское месторождение в Восточном Забайкалье, Сан-Антонио в Мексике, Капилья-Мариттима в Италии и другие. Касситерит-сульфидному оруденению предшествовало различное по интенсивности окварцевание доломитовых мраморов. Минеральный состав руд сложен: месторождение Сан-Антонио разрабатывалось на свинец, серебро, олово и ванадий при попутном извлечении цинка, меди и золота

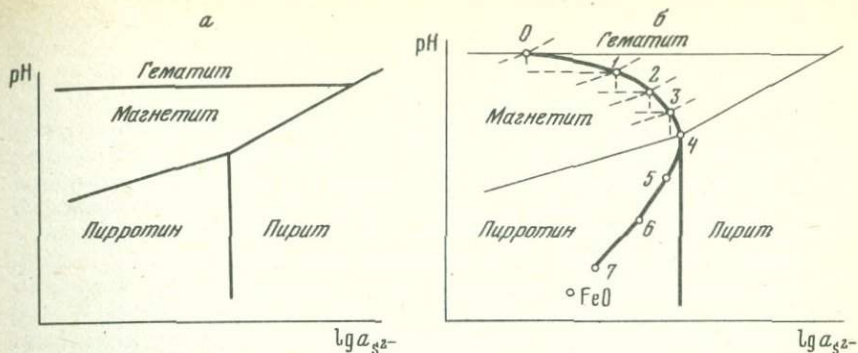


Рис. 38. Качественная диаграмма полей устойчивости гематита, магнетита, пирротина и пирита в зависимости от pH и химической активности сульфидного иона при постоянстве температуры и окислительного потенциала гидротермальных растворов (а) и она же, но учитывающая взаимодействие неравновесных с пирротиниом минералов серии магнезиоферрита — магнетита и боратов серии людовигита — вонсенита (б)

0 — безжелезистый магнезиолюдовигит, 1—4 — магнезиолюдовигиты с железистостью 6, 12, 18 и 25% соответственно, неравновесные с пирротиниом, 5—7 — людовигиты с железистостью 50 и 75% и вонсенит с железистостью 100%, равновесные с пирротиниом

[166]. В качестве борсодержащего минерала отмечен только турмалин в алюмосиликатных средах, что не исключает обнаружения магнийсодержащих боратов в карбонатном обрамлении.

На месторождениях, приуроченных к магнезиальным скармам, замещивших монолитные доломиты в непосредственных контактах с гранитами и характеризующихся проявлением усложненной зональности второй фазы гранитизации, сульфиды имеют различную распространенность. Наиболее представительна сульфидная (пирротиниовая и сфалеритовая) минерализация в пироксеновых скарнах (рудопоявление Идеал в Селеняхском кряже и другие в Полярной Якутии). Значительна пирротиниовая минерализация, развивающаяся с замещением апофорстеритовых магнетитовых руд, на месторождениях Восточного Забайкалья и Южной Якутии; вкрапленность сульфидов железа и сфалерита отмечается и в кальцифах ряда месторождений. Тем не менее на каждом из них известны рудные тела или их участки, не содержащие сульфидов. Относительно редким сульфидом на рассматриваемых месторождениях эндогенных боратов является пирит, а наиболее распространенным — пирротин.

В свете ранее рассмотренных особенностей химического состава магнетита и магнезиально-железистых боратов серии людовигита — вонсенита на месторождениях магнезиально-скарновой формации значительный интерес в научном и прикладном планах представляют отчетливое реакционное взаимодействие или равновесное сосуществование окислов и боратов с сульфидами железа [1, 2, 15, 21, 177]. Реакционные взаимоотношения окисных соединений с сульфидами устанавливаются для пирротина, кубанита и халькопирита, но наиболее изучены в отношении первого из них; изменения халькопирита имеют место либо отсутствуют.

Принимая во внимание известную диаграмму полей устойчивости окислов и сульфидов железа в предлагаемом А.А. Маркушевым [130] виде (рис. 38, а), можно полагать, что развитие сульфидов происходило при pH растворов, близких к нейтральным, и при умеренной химической активности серы, проявленной в непредставительности пирита.

*Взаимодействие или стабильность
магнезиально-железистых окислов
и боратов в ассоциации с сульфидами*

Учитывая реальную изменчивость минерального состава руд в месторождениях железа с подчиненной боратной минерализацией и собственно боратных месторождений магнезиально-скарновой формации ниже следует раздельное рассмотрение вопросов сосуществования окислов серии магнезиоферрита — магнетита и боратов серии людвигита — вонсенита с сульфидами железа и отмечаются их сходство и отличие.

Сульфидсодержащие магнетитовые руды широко распространены на изученных месторождениях Южной Якутии, Восточного Забайкалья, Горной Шории, Горного Алтая и многих других регионах. Отложение магнетита, как следует из изложенного ранее материала, имеет место от магматической стадии формирования скарнов до их преобразования в наложенные известковые скарны. Разновременные магнетиты отличны по степени их магнезиальности и приближаются к собственно магнетиту по мере уменьшения температуры постмагматических растворов. Этим определяется наблюдаемое проявление сульфидной минерализации в ассоциации со всеми разновидностями окислов серии магнезиоферрита — магнетита с проявлением отчетливых реакционных взаимоотношений или взаимным стабильным сосуществованием окислов и сульфидов.

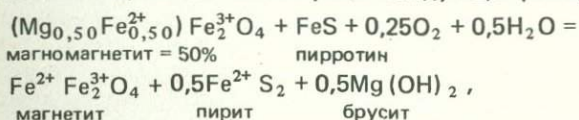
Образование пирротина с замещением магнетита тем более отчетливо, чем ближе состав последнего приближается к магнезиоферриту. Это характерно для апофорстеритовых магнетитовых руд, например месторождения Железный Кряж в Восточном Забайкалье. В случаях сохранения реликтов раннего магнийсодержащего ($f = 75\%$) магнетита в пирротине по контакту с сульфидом почти постоянно обнаруживаются новообразования дисульфидов железа. При полном замещении агрегаты пирротина наследуют зернистое строение, присущее исходным магнетитовым рудам, с появлением по интерстициям зерен сульфида новообразований антигорита и иных магнезиально-железистых хлоритов, фиксирующих магний замещенного магномагнетита. Последующая перекристаллизация частично или полностью стирает псевдоморфность пирротина и сопровождается перетолжением вторичных магнийсодержащих силикатов.

Замещение собственно железистых разновидностей магнетита, как это проявлено в пироксеновых скарнах Инского месторождения в Горном Алтае, отмечается реже. Они сохраняют морфологию их кристаллов в массе пирротина, заместившего пироксены, т.е. стабильны в этих условиях. Для этого случая почти полностью применима качественная диаграмма полей устойчивости гематита, магнетита, пирротина и пирита в зависимости от химических потенциалов кислорода и серы, рассматриваемая Д.С. Коржинским [94, с. 118], и ее видоизмененный вариант (см. рис. 38, а), приведенный А.А. Маракушевым [130] в координатах $pH - \lg a_{S^{2-}}$. Отметим, что в этом виде диаграмма не учитывает переменных составов магнетитов на месторождениях магнезиально-скарновой формации и несоответствия в целом состава пирротина составу троилита.

Это обусловило необходимость введения в уравнение смещенного равновесия, примененного А.А. Маракушевым, реальных составов минералов серии магнезиоферрита — магнетита с учетом осуществления в последних всех промежуточных значений отношения $FeO:Fe_2O_3$ между таковыми, отвечающими составам нормативных гематита и магнетита. Проведенное усложнение диаграммы (см. рис. 38, б), допускающее сосу-

ществование с пирротином разностей магнетита с железистостью 0, 25, 50, 75 и 100%, определяет изменение полей устойчивости пирротина, магнетита и пирита; точка сопряжения последних с уменьшением железистости магнетита перемещается по кривой вплоть до совмещения с полем гематита. На диаграмме эта зависимость в целом выражается кривой (точки 0—4), которая характеризует невозможность сосуществования равновесных пирротина и магнийсодержащего магнетита, при взаимодействии которых возникают реакционные нормативный магнетит и дисульфид железа, области стабильности которых изменяются, как показано на диаграмме. Точки 0 и 4 являются экстремальными. Видоизменение диаграммы проведено на основании реальных ассоциаций и взаимоотношений окисных и сульфидных соединений железа в рудах изученных месторождений и не отражает отмеченное перераспределение магния. Отклонение истинного состава пирротина от троилита, наиболее значительное в его моноклинных разностях, показано на усложненной диаграмме для его ассоциации с нормативным магнетитом и справедливо в отношении всей диаграммы, что подразумевается в каждом ином составе магнетита в интервале температур менее 325°С [88]. Из-за отсутствия однозначных данных предполагается возможным наличие в пирротине трехвалентного железа (горизонтальная полоса) и возможного присутствия гангательной связи серы (вертикальная полоса на рисунке).

Частный случай неравновесной ассоциации магномагнетита и пирротина, преобразуемой в ассоциацию нормативного магнетита, пирита и минералов магния, может быть выражен следующей реакцией:



подобной реакции гематит + пирротин → магнетит + пирит при идеализации состава пирротина. Аналогичные реакции других по магнезиальности разностей серии магнезиоферрита — магнетита отличаются изменением количества кислорода и серы, участвующих в реакциях. Магний фиксируется в новообразованиях силикатов, присутствует в виде вторичного брусита или, возможно, в виде его сульфатов, выносимых растворами из зоны реакции; сульфид магния в природе неизвестен. Уравнения смещенного равновесия, примененные при усложнении диаграммы, учитывают допускаемое А.А. Маракушевым прохождение реакций при отношении химической активности сульфидной и сульфатной серы, равном 10^8 .

Сульфидсодержащие боратные руды магнезиолюдвигитового, людвигитового и вонсенитового составов, в том числе и оловосодержащие, распространены и изучались при настоящем исследовании во многих месторождениях СССР и мира. Сульфиды, представленные пирротинном и реже халькопиритом и кубанитом, развиваются с замещением скарных силикатов и магнетита и цементируют магнезиально-железистые бораты или слагают секущие прожилки. Они известны в ассоциации с боратами различной железистости: от почти безжелезистого магнезиолюдвигита ($f \sim 5\%$) до крайнежелезистых разностей вонсенита ($f = 98\%$); при этом обнаруживаются как отчетливые реакционные взаимоотношения, так и независимые, стабильные их отношения.

На всех без исключения рудопроявлениях и месторождениях магнезиолюдвигита ($f = 0-25\%$) пространственное сонахождение последнего

с пирротинном, кубанитом и реже с халькопиритом фиксируется в появлении на контакте с сульфидом темной каймы с бронзовым оттенком по борату, но новообразованием магнетита по сульфидам, выраженной тем более отчетливо, чем меньше железистость магнезиолюдвигита. Этого явления не наблюдается в рудах пирротин-людвигитового и пирротин-вонсенитового составов ($f = 25-75$ и $75-100\%$ соответственно), в которых сульфиды и бораты сосуществуют без реакционных взаимоотношений (Табл. XVIII, 3). Более того, кристаллы вонсенита сохраняют свой облик и в матрице пирротина.

Проведенные исследования [1, 15, 21] показали, что пирротин в контакте с магнезиолюдвигитом замещается нормативным поздним магнетитом, в то время как по борату развивается агрегат анизотропного сульфида и брусита при отсутствии новообразований ссайбелиита и других боратов (Табл. XVIII, 4). По данным рентгенографического фазового анализа анизотропный сульфид диагностирован как марказит, что согласуется и с данными минераграфии. Кроме марказита, отмечается присутствие коломорфного дисульфида железа, но природа последнего, возможно, вторична, так как он обнаруживается в образцах сульфидосодержащих людвигитовых руд, залегающих на малой глубине от поверхности; он распространен в рудах пади Рудничной на месторождении Железный Кряж в Восточном Забайкалье. Новообразования марказита по магнезиолюдвигиту более характерны для глубоких горизонтов месторождений Западное в Восточном Забайкалье и Холь-Тон в КНДР вне проявления экзогенных процессов.

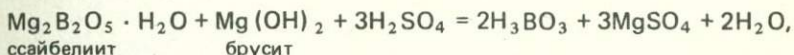
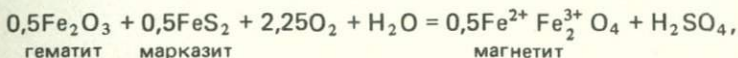
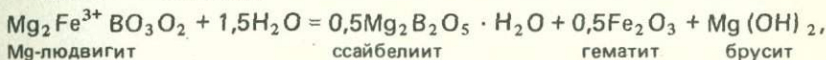
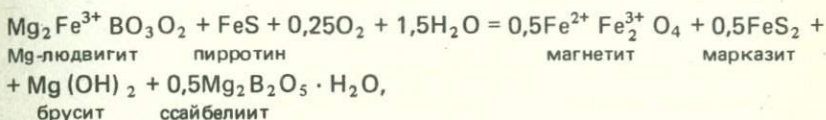
Химические анализы измененного бората из пирротинсодержащих руд месторождений Железный Кряж и Западное [117, 21] в Восточном Забайкалье полностью подтвердили данные минералогического исследования, в том числе и вынос бора из сферы реакции. Присутствие бора обнаруживается только при сохранении реликтов магнезиолюдвигита, которые в позднюю щелочную стадию эндогенного минералообразования испытывают ссайбелиитизацию с возникновением псевдоморфоз, характерных для бессульфидных магнезиолюдвигитовых руд [1]. В псевдоморфозах ссайбелиит количественно уступает новообразованиям магнетита и брусита при отсутствии гистерогенного гематита. Особенности процесса ссайбелиитизации ранних эндогенных боратов рассматриваются в следующем разделе настоящей работы, но в связи с неразрывностью процессов изменения сульфидсодержащих руд осветим некоторые их особенности в рамках рассматриваемых преобразований их состава.

Причину различия минерального состава таких псевдоморфоз от ссайбелиитизированных магнезиолюдвигитовых руд следует видеть в различии рН и химической активности кислорода в вызывающих эти изменения гидротермальных растворах. Вновь возрастающая роль сульфат-ионов при окислении сульфидов при переходе к поздней щелочной стадии обуславливает замещение ссайбелиита сульфатами магния, сопровождаемое частичным выносом бора за пределы рудных залежей. Не исключен и сопутствующий гидролиз сернокислого магния, что приводит к дополнительному образованию брусита в составе псевдоморфоз.

В результате рассматриваемых преобразований измененные пирротин-магнезиолюдвигитовые руды утрачивают свое промышленное значение в пределах сульфидных зон и рудных залежей, а конечные продукты их изменения представляют собой агрегат карбонат-магнетитового или магнетитового состава, превращаемый в зоне гипергенеза в рассыпчатый магнетитовый песок: "магнетитовые сыпучки", утратившие

первоначальный облик боратов [1], но являющиеся надежным поисковым признаком этого типа боратных руд. Учитывая локальный характер развития сульфидсодержащих магнезиолюдвигитовых руд на месторождениях в целом, данные о составе и особенностях конечных продуктов их изменения в зоне гипергенеза были успешно применены автором в качестве геохимических поисковых признаков при обнаружении Западного месторождения в 1956 г. и полностью подтверждены последующими геологоразведочными работами [1, 21], что отражено на рис. 35–37.

Эндеогенные изменения пирротин-магнезиолюдвигитовых руд могут быть представлены следующими сопряженными реакциями на частном примере безжелезистого магнезиолюдвигита:



конечным продуктом которых и является рыхлый агрегат магнетита. В приведенных реакциях допущением является формула нормативного пирротина, т.е. без трехвалентного железа.

Подобные реакции справедливы и в отношении пирротин-магнезиолюдвигитовых руд при всех иных величинах отношения $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ в борате в интервале 0–0,45. В рассматриваемых боратных рудах процессы их изменения проявлены более отчетливо по сравнению с ранее обсужденными изменениями магнезиоферрита и магнийсодержащего магнетита как следствие более сложных минеральных преобразований магнезиолюдвигита ($f = 0$ –25%). Как видно на рис. 38, кривая линия, разделяющая поля устойчивости пирротина и новообразующегося нормативного магнетита, полностью совпадает с таковой для магнийсодержащих магнетитов и характеризует неравновесность магнезиолюдвигит-пирротиновой ассоциации, возникающей при минимальной химической активности кислорода в гидротермальных растворах.

Отмеченный ранее большой диапазон изменения отношения $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ в минералах серии людвигита — вонсенита (0–1,8; см. табл. 12) позволяет продолжить кривую в область поля устойчивости пирротина. Расчет угла наклона линии равновесных с пирротинном составов людвигита ($f = 25$ –75%) и вонсенита ($f = 75$ –100%) проведен по уравнению смещенного равновесия, используемому А.А. Маракушевым [130], с допущением существования иоцита FeO . На этой части кривой бораты с железистостью 50, 75 и 100% занимают промежуточное положение, как показано на рис. 38. Усложненная диаграмма позволяет качественно отобразить наблюдаемое в природе отсутствие реакционных взаимоотношений людвигита и вонсенита с пирротинном [1, 15, 21] и согласуется с ранее сделанным выводом об отложении сульфидов в рассматриваемых месторождениях под воздействием нейтральных до слабокислых гидротермальных растворов [12].

Предлагаемые и обсужденные варианты усложненной диаграммы нельзя считать окончательными, так как до настоящего времени остается нерешенным вопрос о природе дефицита железа в пирротине. Приведенные диаграммы справедливы для ассоциаций магнитомагнетита или магнезиолюдвигита с гексагональным пирротинном. В зависимости от принятой точки зрения их ассоциации с моноклинным пирротинном на диаграммах отразятся либо в изменении наклона линии раздела полей существования пирротина и нормативного магнетита при наличии трехвалентного железа в сульфиде, либо линия, разделяющая поле пирротина и пирита, сместится с уменьшением поля пирита (при наличии в пирротине "гангательной" связи серы), что показано на диаграммах штрихами. В остальной диаграммы не изменятся.

Реакционные отношения магнезиолюдвигита с кубанитом, состав которого выражается формулой $Cu^{1+}Fe^{2+}Fe^{3+}S_3$, установлены в дунитах горы Ямбо, шт. Вашингтон, США, образцы которых переданы для изучения автору сотрудниками Геологической службы штата В.А.Г. Беннетом и Г.В. Торсенем, изучившими это своеобразное проявление магнезиолюдвигита и котоита [220]. Как и в случае с пирротинном, на контакте магнезиолюдвигита ($f = 5-10\%$) с кубанитом возникает отчетливая кайма дисульфида железа и новообразований магнетита.

Взаимоотношения халькопирита с магнезиолюдвигитом, изученные в рудах Западного месторождения в Восточном Забайкалье и месторождения Холь-Тон в КНДР, менее определены. Наблюдаются как равновесные их ассоциации, так и появление пирита на контакте этих минералов. В случаях отчетливо проявленного преобразования магнезиолюдвигита на удалении от последнего наблюдается пирротин-халькопиритовые агрегаты, а следовательно, не исключено инертное поведение халькопирита по отношению к магнезиолюдвигиту. Присутствие в халькопирите только трехвалентного железа [256] свидетельствует в пользу последнего. Тем не менее положение халькопирита на диаграмме Fe—Cu—S [208] позволяет предполагать наличие в природе халькопирита, содержащего и двухвалентное железо. Настоящее замечание не опровергает данных Кэя и его коллег, тем более что они согласуются с данными Смита и Цуккермана, обнаружившими в станнине не только четырехвалентное олово, но и двухвалентное железо при известной изоструктурности халькопирита и станнина; последующие исследования позволят более полно изучить пределы изменения валентности металлов в сложных сульфидах.

Изложенный в этом разделе материал позволяет рассматривать явления "грейзенизации" и следующее за ними отложение сульфидов в качестве важных этапов в становлении оруденения в магнезиальных скарнах, в целом составляющих среднетемпературный этап эндогенного минералообразования и ответственный за формирование касситеритового и полиметаллического оруденения (включая медное и станниновое). Интенсивность этих явлений имеет значительные региональные отличия и зависит от тектонической активности, сингенетичной этому этапу минералообразования.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ
ПОЗДНЕЙ ЩЕЛОЧНОЙ СТАДИИ

Процессы минералообразования поздней щелочной стадии завершают эндогенный этап формирования месторождений бора и олова, в значительной мере изменяя химический (минеральный) состав руд и вмещающих их пород и еще более затушевывая первичную магнезиально-скарновую природу этих месторождений.

Общей характерной чертой этих преобразований является гистерогенный характер возникающих полиминеральных псевдоморфоз по породообразующим и рудным минералам. Химическим составом псевдоморфоз, по крайней мере в начальных фазах рассматриваемой стадии, наследуется состав замещаемых минералов при возрастающей роли воды, входящей в состав новообразований. На конечных фазах эндогенного процесса возрастает роль явлений хлоритизации и карбонатизации при сохранении текстурных и структурных особенностей ранее возникших псевдоморфоз. Последнее представляется важным в научном и прикладном отношении, так как позволяет не только установить первоначальную природу замещенного минерала, но нередко и его состав [1, 2, 4, 5, 6, 10, 11, 13, 21, 22].

Сингенетичные изменения породообразующих минералов подчиняются тем же закономерностям, что проявлены в отношении подробно рассматриваемых позднее эндогенных боратов и станноборатов. Они выражаются в повсеместной интенсивной или полной бруситизации периклаза в гипабиссальных скарновых ореолах, в серпентинизации диопсида и форстерита в скарнах и кальцифирах и хлоритизации флогопита. Серпентинизированные салитовые разновидности пироксена содержат тонкую вкрапленность сингенетичного магнетита, вследствие чего породы приобретают темно-зеленую до черной окраску. Такие серпентиниты широко распространены как рудовмещающие магнетитовые тела на месторождениях Западное и Железный Кряж в Восточном Забайкалье. Им подобны серпентинизированные энстатитовые породы Таежного месторождения в Южной Якутии.

В отличие от них серпентиниты, замещающие на этих и многих других месторождениях форстерит в скарнах и кальцифирах, почти свободны от новообразований магнетита и характеризуются светло-зеленой или желтой окраской; это является практически важным диагностическим признаком различия измененных пород, вмещающих либо магнетитовое, либо боратное оруднение. Явления серпентинизации регионально интенсивны и в отношении клиногумитовых и хондродитовых скарнов, например, в пределах Питкярантского рудного поля в Карелии.

Преобразование салитовых и форстеритовых пород в серпентиниты происходит со значительным увеличением объема по отношению к объему исходных пород, следствием чего является появление микротектонических трещин скола и разрыва и зеркал сколжения, залеченных прожилками серпентина, асбеста и серлофита как следствие перетолжения избыточного вещества, которое прослеживается и в сопредельных породах, в частности в кальцифирах и доломитах.

Характерной чертой рассматриваемых апоскарновых серпентинитов является повышенное содержание в них бора [39], обусловленное как сингенетичностью процессов серпентинизации силикатов и ссайбелиитиза-

ции эндогенных боратов, так и подбором кристаллических структур антигорита и ссайбелиита. Этого не отмечалось в ранних магнезиальных силикатах, образующихся при становлении первичной скарновой зональности.

Повышенная бороносность характерна не только для серпентинитов скарноворудных полей с боратной минерализацией, но и для серпентинизированных основных и ультраосновных магматических пород [54, 39, 135, 51 и др.]. В.Л. Барсуковым и Г.Е. Курильчиковой этот факт объясняется возможностью нахождения бора в структуре минерала в составе цеолитных вод [39].

Более поздние исследования структуры ссайбелиита $Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O$ и сопоставление ее со структурой антигорита [165] установили совпадение (100) [010] ссайбелиита с (001) [100] антигорита, что обеспечивает возможность образования и смешаннослоистых структур обоих минералов. Действительно, параметр b_0 элементарной ячейки ссайбелиита, равный 10,42 Å, почти тождествен удвоенному параметру a_0 антигорита (10,60 Å), а утроенное значение параметра c_0 ссайбелиита (9,42 Å) близко к величине параметра b_0 антигорита (9,20 Å). Указанные точки зрения о причинах бороносности серпентинитов не исключают возможности их одновременного проявления и заслуживают более полного ее изучения. Актуальность решения этого вопроса определяется обнаружением в Северной Америке, КНДР и Марокко масс серпентина и асбеста с весьма интенсивным ссайбелиитовым оруденением, в которых борат выполняет трещины в породе вплоть до образования асбестоподобных масс, не обнаруживающих связи с процессами преобразования ранних эндогенных боратов магния. Месторождения ссайбелиита этого типа на территории СССР еще не установлены. Приведенные данные основаны на ознакомлении с фондовыми коллекциями Смитсониевского института (г. Вашингтон, США) и Горного бюро в Сан-Франциско из месторождения близ оз. Дуглас в Канаде [239] и в Калифорнии. Детальное описание этого типа боратных месторождений выходит за рамки настоящей работы.

Сингенетично серпентинизации локально интенсивно проявляется и хлоритизация алюминийсодержащих ранних и наложенных силикатов; фассаита, салита, флогопита и роговых обманок с образованием частичных или полных псевдоморфоз по этим минералам. Состав образующихся хлоритов обнаруживает преемственность состава замещаемых минералов, отчетливо выраженных в изменении железистости, соизмеримой с таковой для исходных силикатов; состав хлоритов варьирует от магнезиальных антигорита и лейхтенбергита до высокожелезистых пенниннов. При гистерогенном преобразовании в позднюю щелочную стадию не остаются неизменными и шпинели, превращаемые в гидроталькит и магнетит; количество последнего коррелируется с составом замещенного минерала. Полную преемственность состава разножелезистого периклаза обнаруживают и бруситовые псевдоморфозы, содержащие переменные количества новообразованного магнетита; количество последнего обусловлена бесцветная или слабо- и темно-зеленая окраска псевдоморфоз.

Заключительные фазы поздней щелочной стадии характеризуются проявлением карбонатизации силикатов, наиболее отчетливой в отношении клиногумита на проявлении Кид в хр. Тас-Хаяхта, везувиана в скарнах горы Брукс на Аляске, аксинита, данбурита и датолита в этом же регионе и некоторых других месторождениях.

Рассмотренные изменения породообразующих минералов рудовме-

щающих скарнов в целом сингенетичны гистерогенному разложению эндогенных боратов и станноборатов и обусловлены эволюционным изменением pH и температуры гидротермальных растворов на заключительном этапе эндогенного минералообразования; они прослеживаются и в замещении ссайбелиита серпентином, хлоритом и карбонатом. Процесс карбонатизации частично является и экзогенным процессом [1, 58].

Гистерогенные замещения эндогенных боратов

Интенсивность проявления гистерогенных превращений эндогенных боратов обнаруживает две отчетливые тенденции. Одна из них определяется длительностью сохранения благоприятных условий прохождения этого процесса, что выражается в практически полном изменении боратов в месторождениях абиссальной фации, но сохранении почти неизменными идентичных по составу боратов на месторождениях фации малых и наименьших глубин. Второй тенденцией является неодинаковая устойчивость различных минеральных видов и разновидностей боратов как химических соединений. Применительно к настоящему исследованию следует отметить, что наименее устойчивым магнезиальным боратом является метаборат магния, более устойчивым пироборат (суанит), еще более — ортоборат (котоит). Среди магнезиально-железистых боратов устойчивость возрастает от магнезиолюдвигита к людвигиту и вонсениту. Сахаит и харкерит по устойчивости уступают пироборатам. В природе отсутствуют проявления и месторождения, где бы не были отмечены различные по интенсивности гистерогенные преобразования боратов.

Отчетливая преемственность химического состава боратов и их кристаллографических особенностей как индивидуального кристалла, так и текстур агрегатов последних суммарным минеральным составом новообразований определяет и научную значимость изучения последних, и прикладное значение установленных закономерностей для оценки промышленной ценности боратных руд магнезиально-скарновых месторождений при их поиске, оценке и разведке, включая установление оптимальных схем технологии обогащения и переработки руд [1, 2, 4, 21, 22, 44, 156].

Постоянное и преобладающее присутствие в качестве гистерогенного продукта разложения ранних магнийсодержащих боратов, включая магнезиально-железистые бораты и магнезиально-кальциевые карбонатобораты и карбонатосиликатобораты, ссайбелиита, аналогом которого в месторождениях осадочного генезиса является ашарит, позволяет рассматривать явление гистерогенного разложения обсуждаемых боратов как процесс их ссайбелиитизации. В регионах, где широко проявлены марганецсодержащие бораты, например на месторождении Солонго в Бурятии, гистерогенные разложения сопровождаются появлением промежуточных разновидностей минералов серии ссайбелиита — суссексита. Известен и кальциевый аналог ссайбелиита — сибирскит, который на месторождениях Солонго в Бурятии и Ново-Фроловском на Урале сопровождается различными по содержанию воды и структуре кальциевыми низкотемпературными боратами. Одновременное присутствие ссайбелиита и сибирскита отмечается в псевдоморфозах по сахаиту. Исследованию марганец- и кальцийсодержащих боратов посвящены многие статьи С.В. Малинко и А.Е. Лисицына, частично приведенные в библиографии настоящей работы.

Необходимо отметить, что процессы ссайбелиитизации эндогенных боратов происходят в широком диапазоне температур [38, 4, 6, 11, 21, 146].

Так, на месторождениях КНР, характеризующихся отсутствием кислотной стадии метасоматизма, известны ранние ссайбелииты, которым, по нашему мнению, соответствует метабортная природа и которые предшествуют развитию лудвигита [260, 307, 308, 200]. Вне проявления стадии кислотного выщелачивания в скарновородных залежах хр. Тас-Хаятах и Селенняхского кража в Якутии распространены псевдоморфозы ссайбелиита по суаниту и котоиту (при отсутствии разложения лудвигита и магнезиолудвигита), установленные и в скарновородных залежах месторождений Броссо в Италии, Бейца-Бихор в Румынии и горы Брукс на Аляске в США [4, 6, 10, 11, 13, 21].

Начало процесса ссайбелиитизации магнезиолудвигита может быть сингенетично отложению пирротина, что следует из данных, изложенных в предыдущем разделе, но максимальная интенсивность разложения соответствует минералообразованию поздней щелочной стадии.

Почти полностью отсутствуют убедительные доказательства ссайбелиитизации гидроксофтороборатов серии флюоборита — ночерита, за исключением метастабильности их высокогидроксильных разностей [12], рассмотренной при характеристике состава и генезиса фтороборатов.

Геохимическая общность процессов ссайбелиитизации эндогенных боратов определяет отсутствие возможности однозначного разделения по температуре проявления поздней щелочной стадии для рассматриваемых месторождений в целом. Региональные и локальные особенности формирования боратных месторождений магнезиально-скарновой формации изменяют прохождение процесса эволюционного изменения минеральных форм нахождения петрогенных и рудных элементов в зависимости от интенсивных физико-химических факторов, определяющих рудообразование, не отрицая их однозначной направленности по мере уменьшения температуры гидротермальных растворов. Следовательно, по особенностям проявления поздняя щелочная стадия не отличается от ранее рассмотренных магматической стадии и постмагматической ранней щелочной и кислотной стадий, температурные границы которых в конкретных случаях варьируют в значительных пределах. Тем не менее каждая из стадий характеризуется возникновением типоморфных минеральных (и в особенности рудных) парагенезисов.

Ссайбелиит, его химический состав и разновидности

На рассматриваемых месторождениях ссайбелиит и особенно его ранние генерации наиболее близко соответствуют составу конечных магнезиальных разностей при общей формуле $(\text{Mg}, \text{Mn}^{2+})_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Минерал впервые был диагностирован К.Ф. Петерсом [63] на месторождении Бейца-Бихор в Румынии, а ныне является наиболее распространенным боратом в контактово-метасоматических и осадочных месторождениях; не редки его концентрации в серпентинитах Северной Кореи, Канады и Калифорнии. Исследование ссайбелиита магнезиально-скарновых месторождений показало его принадлежность к разностям с содержанием 97—91% магнезиевого минала, 2—8% железистого минала и 0—1% марганцовистого минала [21, 192, 156, 204] с ромбической и моноклинной сингонией монокристаллов.

В регионах развития марганцевой минерализации марганцовистость ссайбелиитов возрастает до 20% на месторождении Солонго в Бурятии [117, 118] и 31% в Мичигане, США [249], а во Франклине в шт. Нью-Джерси, США, достигает 52 и даже 75% [63, 246]. Высокомарганцовистые

$x [V_2O_4(OH)](OH)$ для разностей ссайбелиит — суссекситового состава, но $Ca_2 [V_2O_4(OH)](OH)$ — для сибирскита, что находится в согласии с их физическими свойствами (форма выделения, спайность, двойникование, оптические параметры и пр.) и термическими характеристиками [204, 21].

Прецизионное изучение показало, что сдвойникованный по (100) кристалл ссайбелиита принадлежит к пространственной группе $P2_1/a$: $a_0 = 12,577$, $b_0 = 10,393$, $c_0 = 3,139 \text{ \AA}$, $\beta = 95,88^\circ$, $Z = 4$ структурным формулам. Две неэквивалентные цепочки кислородных октаэдров, окружающих магний, соединяются под острым углом с образованием плоскостей, параллельных (100), между которыми размещены пироборатные радикалы. Каждая октаэдрическая цепочка обладает псевдосимметрией второго порядка, параллельной оси c , чем и определяется возможность полиморфных вариаций структуры рассматриваемых боратов. При этом происходит изменение не только параметров элементарной ячейки минерала, но изменятся и его принадлежности к пространственной группе: 1) $a_0 = 12,511$, $b_0 = 10,393$, $c_0 = 3,139 \text{ \AA}$ при $P 2_1 2_1 2_1$, 2) $a_0 = 25,022$, $b_0 = 10,393$, $c_0 = 3,139 \text{ \AA}$, $\gamma = 90,00^\circ$ при $P 2_1/a$, что соответствует ромбической сингонии [300].

В природных ссайбелиитах обнаруживаются повышенные содержания H_2O , отражающиеся в уменьшении показателей преломления и двупреломления и характеризующие поздние генерации гистерогенного и прожилкового ссайбелиита. Исследование природных и синтезированных его разностей [61, 146] устанавливает как возможность замещения в радикале части $[VO_3]^{3-}$ тремя гидроксильными группами, так и возможность наличия в ссайбелиитах адсорбированной H_2O , не отражающихся на изменении рентгенограмм. В природных минералах избыток гидроксильных групп достигает значения 0,23, а адсорбированной воды — 0,04; в синтезированных разностях эти значения составляют до 0,18 и 0,97 соответственно и отчетливо фиксируются изменением ИК-спектров поглощения [146].

Наиболее полное описание оптических диагностических свойств ссайбелиита приведено Л.И. Шабыниным [192, 204, 217], а в отношении изоморфных серий ссайбелиита — суссексита — в ряде монографических изданий [21, 156, 146]; вариации состава сибирскита и изменения его свойств изучены в меньшей мере [53, 217, 21, 22].

Гистерогенные замещения ранних боратов магния

Наименее сложными представляются процессы гистерогенного преобразования ранних магнезиальных боратов, почти повсеместно выражающиеся в их ссайбелиитизации при подчиненном или локальном проявлении их бруситизации. В качестве ранних боратов магния рассматриваются, возможно, возникавший, но неустойчивый метаборат магния и повсеместно распространенный суанит, а также котоит и флюоборит.

Гистерогенное разложение метабората магния

Как отмечалось ранее, в рудах абиссальных скарновых месторождений Сино-Корейского щита фиксируется определяющая роль суанита и таблитчатой разности ссайбелиита в боратных рудах [200, с. 85] при последующем замещении этих боратов призматическим и микроволокнистым ссайбелиитом. Минеральная природа таблитчатого ссайбелиита не установлена [307, 308, 199, 200]. Исследование минерального состава суанитсодержащих руд других регионов от абиссальных до гипабиссальных их проявле-

никает в ходе ранней щелочной стадии в условиях стабильности людвигита, тогда как поздний ссайбелиит является продуктом поздней щелочной стадии эндогенного минералообразования.

Псевдоморфозы ссайбелиита по суаниту являются важным диагностическим признаком установления природы боратных руд с высоким содержанием бора. Изучение таких руд на Таежном месторождении в Якутии и на Темир-Тау в Горной Шории позволили Л.И. Шабынину установить наличие там апосуанитовых псевдоморфоз ссайбелиита [207, 200]. По этому признаку аналогичная природа установлена для людвигит-ссайбелиитовых агрегатов Западного месторождения в Забайкалье и Броссо в Италии [10, 11].

Более того, с этих позиций оказалось возможным подойти и к установлению природы "оолитовых" котоитовых мраморов Бейца-Бихор в Румынии (табл. XX, 3) [63, 309]. Изучение минерального состава и специфических особенностей гипергенного изменения "оолитовых" котоитовых мраморов этого месторождения [21] показало явное несоответствие развитого в "оолитах" людвигита, железистость которого превышает 25%, с котоитом, присутствующим в виде обильной вкрапленности в остальной части мрамора [23]: железистость магнезиально-железистых боратов в ассоциации с котоитом не превышает 25% (см. рис. 30). Исследование показало, что в составе "оолитов" Бейца-Бихор людвигит без видимых реакционных отношений сосуществует с ссайбелиитом при отсутствии замещения сопредельного котоита ссайбелиитом, но такое замещение котоита проявлено при ссайбелиитизации людвигита. Избирательное замещение суанита людвигитом ($f > 25\%$) при отсутствии такового в отношении котоита отчетливо наблюдается в суанит-котоитовых мраморах уч. Кид в хр. Тас-Хаяхта; на этом проявлении крупные радиально-лучистые агрегаты суанита развиваются в котоитовых мраморах, испытывая частичное или полное замещение людвигитом и проявляя текстурное подобие с котоитовыми "оолитовыми" мраморами Бейца-Бихор. Сопоставление интенсивности ссайбелиитизации суанита и котоита на всех местонахождениях этих минералов свидетельствует о меньшей устойчивости суанита в сравнении с котоитом.

Таким образом, представляется реальным рассматривать первичную природу "оолитовых" мраморов месторождения Бейца-Бихор в Румынии как суанит-котоитовую с последующим проявлением частичного замещения суанита людвигитом, а затем и поздним ссайбелиитом-III (призматического ссайбелиита-II в изученном материале не обнаружено).

Необходимо отметить, что на всех проявлениях и месторождениях суанита в пределах развития в скарнах этого типа оруденения отсутствуют отчетливые признаки грейзенизации или отложения сульфидов, т.е. кислотной стадии минералообразования, а проявлены только его ранняя и поздняя щелочная стадии, разграничиваемые локальным появлением малофтористого флюоборита, например, в Бейца-Бихор в Румынии, в Холь-Тоне, КНДР, на Озерном в Якутии и др. Изложенный материал со всей определенностью позволяет рассматривать процесс ссайбелиитизации как типоморфный процесс, осуществляемый и в абиссальных, и в гипабиссальных условиях. При этом отчетливо проявляется инертное поведение бора, содержание в рудах которого остается неизменным. В прикладном плане проявление интенсивной и даже полной ссайбелиитизации суанита не изменяет высоких технологических качеств таких руд.

Крайне ограничено оказывается возможным наблюдать псевдоморфозы по "суаниту", сложенные бруситом (табл. XX, 4), отмеченные и 13. Зак. 1332

в абиссальных месторождениях [206]. Относительная редкость таких псевдоморфоз заслуживает внимания, потому что новообразования брусита в контуре котоита, рассматриваемого позднее, не являются редкостью, но характеризуют определенный этап изменения ранних эндогенных боратов в целом. Изучение положения брусита в составе псевдоморфоз по суаниту позволяет говорить о его более позднем развитии по отношению и к ссайбелииту-II, и к ссайбелииту-III, так как бруситом наследуется ориентация последних при последовательной ссайбелиитизации суанита.

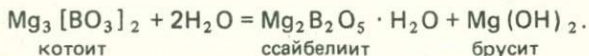
Заключительные фазы поздней щелочной стадии выражаются в локальном замещении ссайбелиита карбонатом при сохранении текстурных особенностей агрегатов суанита, например, на месторождении Аргыш-Таг в Горной Шории (Табл. XXI, 1), но утрачивающих их при карбонатизации афанитовых масс апосуанитового позднего ссайбелиита, как это имеет место на некоторых проявлениях хр. Тас-Хаяхта в Якутии. Принимая во внимание бессульфидный состав суанитосодержащих руд, нельзя исключить возможности продолжения процесса карбонатизации ссайбелиита и в гипергенных условиях [58, 1, 21].

Гистерогенное разложение котоита

Котоит широко распространен в месторождениях бора гипабиссальной фации и обнаруживает большую устойчивость в отношении процесса ссайбелиитизации по сравнению с суанитом. Экспериментально установлено, что поле существования котоита ограничено температурой 450–300°C и давлением CO₂ 100–110 атм при 400°C [4, 6, 11, 21], что позволяет рассматривать его как абиссофобный минерал. Его ограниченная распространенность на месторождениях малых глубин обусловлена интенсивным замещением боркарбонатами — сахаитом и в меньшей мере — боркаритом [6, 21, 22].

Особенности состава продуктов гистерогенного изменения котоита изучались на его проявлениях в хр. Тас-Хаяхта (участки Моральный, Ага, Лю-Лю, Докучан, Кид, Снежный), Селенняхского кряжа (Озерное, Идеал, Ваданей, Эфкачан, Молодежное, Аранасское), на месторождениях Бейца-Бихор в Румынии и Холь-Тон в КНДР и в скарновом ореоле горы Брукс на Аляске, США. Частично привлечены материалы изучения коллекций Т. Ватанабе (Нейчи, Япония), Ким Мин Себа (Тальчон, КНДР), М.А. Богомолова (Гбаргей, Афганистан), В. Беннетта и Дж. Торсена (Ямбо, шт. Вашингтон, США) и Смитсониевского института (Крестмор, Калифорния, США).

Почти во всех местонахождениях котоита с различной интенсивностью проявлены его ссайбелиитизация и бруситизация:



Изменение котоита хотя и сопровождается в целом указанными новообразованиями, но в большинстве изученных случаев ссайбелиит и брусит оказываются разобщенными во времени и пространстве, а возникающие псевдоморфозы имеют преимущественно или ссайбелиитовый, или бруситовый состав (Табл. XXI, 2, 3). Сопоставление процессов преобразования котоитовых мраморов в сахаитовые породы и в боркарит с процессом гистерогенного замещения свидетельствует о раннем проявлении первых и подверженности сахаита и боркарита процессам ссайбелиитизации, что

рассматривается позднее. В отличие от суанитсодержащих пород в котоитовых мраморах и замещающих их сахаитовых породах (при наличии реликтов неизмененного котоита) локально обнаруживается редкая вкрапленность пирротина и сфалерита, а в близлежащих магнезиолюдвигитовых рудах проявлено их преобразование в среднефтористый флюоборит и магнетит; т.е. более отчетливо выражено минералообразование кислотной стадии, предшествующее ссайбелиитизации котоита.

Призматический ссайбелиит-II, характерный продукт раннего замещения суанита, редок как новообразование по котоиту. Почти повсеместно котоит преобразуется в мелкочешуйчатый или волокнистый ссайбелиит-III, сингенетичный ссайбелииту по магнезиолюдвигиту. Начальные стадии ссайбелиитизации котоита проявлены в замещении периферии кристаллов или по трещинам в них и фиксируются наиболее часто. При полном замещении ссайбелиит наследует формы кристаллов в мраморе или их реликтов в сахаите.

Согласно приведенной реакции замещения котоита, учитывающей полную преемственность и бора, и магнезия минерала новообразованиями, псевдоморфозы ссайбелиита требуют для их возникновения дополнительного источника бора. В качестве такового могут служить магнезиолюдвигитовые руды, испытывающие сингенетичную ссайбелиитизацию, продукты которой, как будет показано позже, по объему превышают исходный объем магнезиально-железистых боратов. Вторым источником дополнительного бора является процесс флюоборитизации людвигита. Кроме возможного перераспределения бора в пределах конкретного участка залежи, нельзя исключать и поступления бора в составе гидротермальных растворов, так как фактический материал свидетельствует о практическом отсутствии сингенетичных ссайбелиита и брусита по котоиту.

На многих проявлениях котоита оказывается возможным видеть пetchатое развитие ссайбелиита по периферии и трещинам его кристаллов, в то время как основная часть зерен бората сложена бруситом. При этом наблюдается развитие игольчатого ссайбелиита вне контуров котоита, замещающего сопредельные зерна карбоната. Интерпретация последовательности формирования таких псевдоморфоз по котоиту может быть различной, так как не исключается более раннее возникновение брусита и позднее отложение ссайбелиита. Проведенное изучение рудопроявлений котоита в целом позволяет рассматривать появление брусита как более позднего типа замещения котоита. Учитывая отчетливое проявление кислотной стадии на обсуждаемых рудных залежах, отложение брусита фиксирует максимальную щелочность растворов на рассматриваемой стадии эндогенного минералообразования. Наблюдаемое при этом развитие позднего ссайбелиита по карбонату свидетельствует о его несоответствии составу кальцита.

Процессы гистерогенного разложения котоита, подобно таковым в отношении суанита, не изменяют валового содержания бора в рудах.

Гистерогенные замещения магнезиально-железистых боратов

Изменения магнезиально-железистых боратов на заключительном этапе эндогенного процесса обнаруживают те же закономерности, что отмечены в отношении боратов магнезия, но более сложный их химический состав определяет отчетливую полиминеральность возникающих псевдоморфоз. Магнезиально-железистые бораты с общей формулой $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_2 \text{X}$

$x(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Ti}_{0,5}^{4+}, \text{Mg}_{0,5}, \text{Sn}_{0,5}^{4+}, \text{Mg}_{0,5}) \cdot [\text{BO}_3]_2\text{O}_2$ на рассматриваемых месторождениях представлены двумя изоморфными сериями: орторомбической людвигита — вонсенита и моноклинной гулсита — пайгеита. В отличие от моноклинных боратов, установленных в настоящее время только в США и на Северо-Востоке СССР [257–259, 12, 13, 17, 19], их ромбические аналоги являются самыми распространенными безводными эндогенными боратами на магнезиально-скарновых месторождениях мира. Различием по распространенности обусловлена большая изученность эндогенных изменений боратов серии людвигита — вонсенита и их разновидностей по сравнению с моноклинными боратами.

Гистерогенное разложение боратов серии людвигита — вонсенита

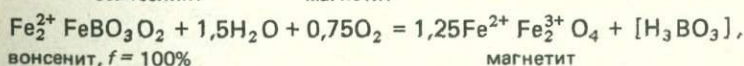
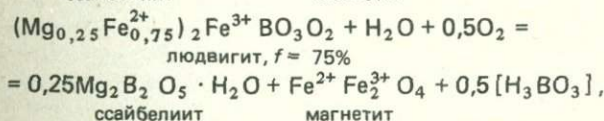
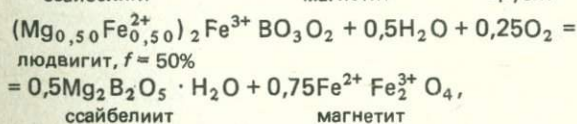
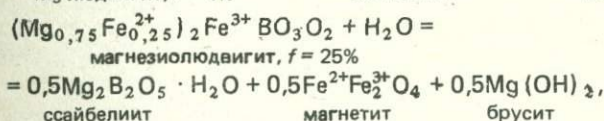
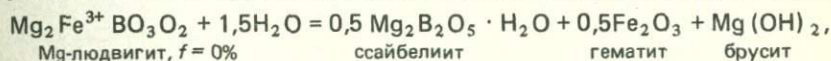
Степень гистерогенного замещения этих боратов варьирует в широких пределах, обнаруживая генетические и региональные зависимости. Так, в месторождениях абиссальной фации людвигиты изменены почти полностью, что характерно и для большинства его месторождений беспериклазовой и периклазовой фаций глубинности. Малоизмененные людвигиты характеризуют фации малых и наименьших глубин, включая его приповерхностные проявления. В людвигитовых залежах, образованных с замещением скарнов, отчетливо проявлены минеральные ассоциации, типоморфные для кислотной стадии эволюционного постмагматического процесса, выраженные процессами известково-скарнового наложения, грейзенизации и отложения сульфидов. Устанавливается тенденция уменьшения степени гистерогенного разложения этих боратов с увеличением их железистости на конкретных месторождениях, чем определяется изложение материалов исследования для подгрупп магнезиолюдвигита, людвигита и вонсенита.

В основу рассмотрения положены данные изучения изменения магнезиолюдвигита из месторождений Восточного Забайкалья, Средней Азии, хр. Тас-Хаяхта и Селенняхского кряжа в Якутии, Румынии, Италии, КНДР, Аляски и других регионов США и Шотландии, людвигита из месторождений Южной Якутии, хр. Тас-Хаяхта и Селенняхского кряжа Северной Якутии, Горной Шории, хр. Джугджур, ГДР, Италии и США и вонсенита из рудопроявлений Горного Алтая, хр. Тас-Хаяхта и Селенняхского кряжа, Италии, Испании и США.

Процесс гистерогенного разложения рассматриваемых боратов на ранних фазах его проявления является в целом процессом их ссайбелиитизации при отчетливом образовании ссайбелиита и сингенетичных ему минералов в позднюю щелочную стадию. В продуктах замещения отсутствуют ранние генерации таблитчатого и призматического ссайбелиита, отмечаемые при изменении боратов магния. Преимущественное распространение получает мелкочешуйчатый поздний ссайбелиит, в том числе и с меньшими чем обычно показателями двупреломления. Возможно, последние принадлежат к высокогидроксильным разностям; таковые наиболее часто отмечаются в ссайбелиитизированном магнезиолюдвигите Западного месторождения в Восточном Забайкалье и в виде поздних прожилков в ссайбелиитизированном магнезиолюдвигите уч. Моральный и других в хр. Тас-Хаяхта. Тесные страстания ссайбелиита с другими сингенетичными минералами не позволяют выделить достаточного для химического анализа количества этого бората.

Экспериментальные исследования [61] показали, что разности гидроксилссайбелиитового состава устойчивы на фоне уменьшения концентрации бора в растворе, а поле их устойчивости располагается между нормативными ссайбелиитом и бруситом и при температуре около 300°C сопредельно с полем котоита. Исследование природного ссайбелиита из поздних прожилков определило его состав как $(Mg_{0,96}Fe_{0,04}^{2+})_2 \cdot (Bo_{0,885}OH_{0,345})_2O_5 \cdot 1,04H_2O$, степень замещения бора гидроксидом составляет 23% при избытке H_2O 4%. Авторами [61] высказывается предположение, что ссайбелиит с аномально низкими показателями преломления, обнаруженный Л.И. Шабыниным в прорастании с бруситом на абиссальном месторождении [204], вероятно, является гидроксилссайбелиитом.

Ссайбелиитизация магниезально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита сопровождается образованием полиминеральных псевдоморфоз, в составе которых почти постоянно фиксируется переменное количество ссайбелиита и магнетита и закономерное присутствие гематита и брусита. Состав и количественное соотношение вторичных минералов строго подчиняются количественному отношению элементов, слагающих конкретные разности магниезиолюдвигита, людвигита и вонсенита [1, 2, 21]. Это позволяет отразить изменение боратов сопряженными реакциями



количественное изменение продуктов которых представлено на рис. 39. Приведенные реакции учитывают подтвержденные микроскопическим и рентгенометрическим изучением данные о магниезальном составе ссайбелиита, но не учитывают возможного присутствия его гидроксилсодержащих разностей, известных как в эндогенных, так и осадочных месторождениях [146, с. 56]. На рис. 39 показано не только количественное соотношение возникающих при ссайбелиитизации минералов в псевдоморфозах, но и соотношение их объемов с учетом образования дополнительных количеств магнетита как следствия неустойчивости избыточного FeO (иоцита), отмечаемого в составе боратов с железистостью более 25% (в людвигите и в вонсените). Отчетливое различие составов псевдоморфоз определяет необходимость отдельного рассмотрения минералов подгрупп магниезиолюдвигита ($f = 0-25\%$), людвигита ($f = 25-75\%$) и вонсенита ($f = 75-100\%$) и их разностей, содержащих алюминий.

В зависимости от степени гидроксильности ссайбелиита его количество будет возрастать пропорционально уменьшению количества брусита. Данные валового химического анализа обсуждаемых псевдоморфоз постоянно свидетельствуют о большем содержании магния в них, чем это необходимо для нормативного состава ссайбелиита (табл. 27).

При наличии пирротина в магнезиолюдвиговых рудах отчетливо и повсеместно проявлено его вовлечение в процесс гистерогенного изменения магнезиально-железистых боратов, что является следствием запрещенности ассоциации пирротина с гематитом [1, 2, 21], вместо которой возникает ассоциация магнетита и дисульфида железа (марказита).

Бессульфидные ссайбелиитизированные руды полностью сохраняют морфологические особенности исходных магнезиолюдвиговых руд с сохранением неизмененного валового содержания бора при условии, что не происходит позднего замещения ссайбелиита, локально проявленного на всех месторождениях и в эндогенных, и в гипергенных условиях. В отличие от бессульфидных руд их сульфидсодержащие разности в процессе разложения утрачивают свой первоначальный облик, одновременно обесцениваясь как боратное сырье, что подробно рассмотрено ранее. Тем не менее продукты изменения магнезиолюдвига в обоих типах руд являются прямыми поисковыми признаками при их геохимических поисках [21].

Магнезиолюдвигомы локально содержат значительные количества алюминия, степень замещения которым трехвалентного железа бората достигает 41% (см. рис. 14). Характерными продуктами ссайбелиитизации таких разностей магнезиолюдвига, изученных на проявлениях хр. Тас-Хаяхта в Якутии, являются псевдоморфозы, состоящие из гидроталькита, ссайбелиита и магнетита при отсутствии гематита, т.е. и в этом случае устанавливается отчетливая преемственность состава замещенного бората составом псевдоморфоз. Данные о ссайбелиитизации высокотитановых разностей людвига [90] отсутствуют из-за непроявленности процесса; в качестве продукта изменения указывается брусит.

Новообразования ссайбелиита в измененных магнезиолюдвиговых рудах на заключительных фазах поздней щелочной стадии испытывают значительные преобразования; некоторые из них в отношении сульфидсодержащих руд были рассмотрены ранее. В бессульфидных их разностях регионально незначительно или весьма интенсивно проявлены процессы бруситизации, серпентинизации, хлоритизации и карбонатизации ссайбелиита. Это в отдельности и в целом определяет уменьшение содержания бора в рудах, лишь частично фиксирующегося в составе пренит-цеолит-датолитовых прожилков во вмещающих породах, единичные находки которых отмечены на месторождениях Железный краж и Западное в Восточном Забайкалье [1]. Необходимо отметить, что даже при интенсивном и полном замещении ссайбелиита новообразованные минералы наследуют особенности псевдоморфоз и текстуры исходных магнезиолюдвиговых руд — отчетливого их поискового признака [1, 2, 21].

Явления серпентинизации гистерогенного ссайбелиита проявлены на многих забайкальских месторождениях, но только на Западном приобретают отчетливый характер (Табл. XXI, 4). Химические анализы сопредельных руд (см. табл. 27) устанавливают их сопоставимость в отношении содержания титана, алюминия, трех- и двухвалентного железа и магния, но почти исключают друг друга количества кремния и бора. Последующая карбонатизация реликтовых ссайбелиита способствует полному отсутствию бора в таких новообразованиях, сохраняющих лишь структуру и текстуру исходных руд.

Таблица 27

Химические анализы ссайбелиитизированной магнезиолюдвигитовой руды и продуктов ее серпентинизации (обр. ЗС-35-0147)

Компоненты	Ссайбелиитизированный Mg-людвигит, $f \sim 20\%$	Продукты его серпентинизации
SiO ₂	3,67	21,26
TiO ₂	0,34	0,34
Al ₂ O ₃	2,21	2,99
Fe ₂ O ₃	29,48	22,90
FeO	14,62	15,48
MnO	0,06	0,06
MgO	25,47	23,45
CaO	0,21	0,40
B ₂ O ₃	14,46	2,90
H ₂ O ⁺	6,48	8,64
H ₂ O ⁻	0,20	0,57
CO ₂	0,42	0,42
Сумма	99,62	99,41
Магнетит	22	16
Гематит	5	3
Ссайбелиит	55	8
Брусит	8	—
Гидроталькит	5	—
Антигорит	15	70
Хлорит (Al-сод.)	—	3
Суммарный объем	100	100

Анализы проведены И.Л. Плужниковой, ГЕОХИ АН СССР.

На магнезиально-скарновых месторождениях бора почти не наблюдается процессов окисления (гематитизации) магнетита. При редких их проявлениях устанавливается тенденция приуроченности к поздним прожилкам с новообразованиями карбонатов, но затухания окисления на удалении от них на расстояние 5–10 см, например, на Западном месторождении. Этого не отмечалось на изученных месторождениях абиссальной фации и месторождениях малых глубин. Более отчетливый характер окисления магнезиолюдвигита получает в приповерхностных его проявлениях — на месторождениях Корколле и Фоссо ди Сан-Витторино в Италии [217, 244, 10]. Конечным продуктом окисления магнезиолюдвигита ($f = 9\%$) является маггемит, но на месторождении Фоссо ди Сан-Витторино М. Федерико обнаружила проявление полного окисления двухвалентного железа в борате без изменения параметров элементарной ячейки минерала, приобретающим при этом красный цвет и магнитность.

Л ю д в и г и т. Ссайбелиитизация магнезиально-железистых боратов этой подгруппы проявлена повсеместно, но наиболее интенсивно на Таежном месторождении в Якутии, Темир-Тау, Аргыш-Таг и Каз в Горной Шории, на некоторых проявлениях в хр. Тас-Хаяхта в Якутии, на месторождении Броссо в Италии и в карьере Нью-Сити, Риверсайд, в Калифорнии. Во всех изученных регионах изменения людвигита фиксируются образованием полиминеральных псевдоморфоз, состоящих из каркаса мелко-

зернистого магнетита, интерстиции в котором выполнены ссайбелиитом. Соотношения ссайбелиита и магнетита изменяются в зависимости от состава (железистости) замещаемого людвигита. Появление новообразований брусита характеризует только умеренно железистые разности бората ($f = 25-50\%$), например из Темир-Тау. В людвигитовых рудах большей железистости (Аргыш-Таг, Нью-Сити и др.) новообразования ссайбелиита количественно уступают магнетиту. Отмечаемое при этом (см. рис. 39) частичное перераспределение бора фиксируется новообразованиями ссайбелиита в сопредельных серпентинизированных форстеритовых скарнах, бруситизированных периклазовых мраморах и доломитах (Аргыш-Таг и Верхний Учulen). На месторождениях Горной Шории локально проявлена бруситизация и карбонатизация ссайбелиита, а в хр. Джугджур — его хлоритизация с образованием безборных псевдоморфоз.

В отличие от процессов гистерогенного замещения магнезиолюдвигитовых сульфидосодержащих руд при изменении пирротинсодержащих людвигитовых руд сульфиды в последних остаются неизменными (Табл. XVIII, 3), а морфология псевдоморфоз аналогична таковой для ссайбелиитизированных магнезиолюдвигитовых бессульфидных руд (Табл. XXII, 1).

Локальное окисление вторичного магнетита отмечено только на месторождении Броссо в Италии при сохранении текстур руд.

В о н с е н и т. Несмотря на значительную распространенность магнезиально-железистых боратов этой подгруппы на Инском месторождении в Горном Алтае, в хр. Тас-Хаяхта, в ореолах гор Брукс и Из на Аляске, США, и в других регионах мира, процессы его ссайбелиитизации локально отмечены в первых двух проявлениях, полностью отсутствуя на Аляске, в Италии (Броссо) и Испании (Монки).

Вонсениты замещаются пористым магнетитом с незначительным количеством ссайбелиита, испытывающим почти полное замещение карбонатом в изученных образцах. На уч. Моральном в хр. Тас-Хаяхта наличие в рудах сульфидов обусловило полное растворение магнезийсодержащих минералов кислыми растворами в зоне гипергенеза. Природа новообразований фиксируется сохранением текстурных особенностей руд (Табл. XII, 2).

Локальное окисление вонсенита при сохранении облика его кристаллов отмечено только в Чимино, Оза и Туоро в Италии, где он преобразован в гематит [10].

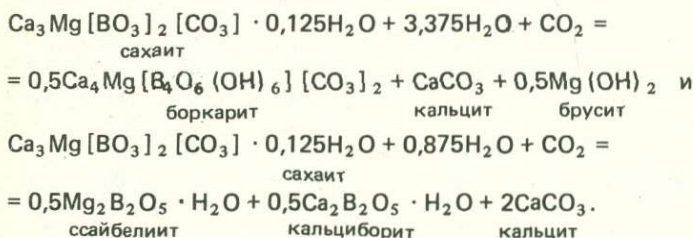
Гистерогенные замещения карбонатоборатов и карбонатоборатсиликатов

Различная степень гидротермального изменения минералов серии сахита — харкерита отмечается всеми исследователями [302, 152, 154, 160, 22 и др.]. Установленное широкое распространение этого типа оруденения не только в хр. Тас-Хаяхта в Якутии, но и в Селенняхском крае этого региона и на месторождении Солонго в Бурятии, а также находки этих минералов на месторождениях Юлия-Свинцовая в Хакасии и Саяк-IV в Казахстане и горах Альбани в Италии [118, 120, 123, 22, 218, 219] позволяют с большей детальностью осветить особенности гистерогенных преобразований обсуждаемых боратов в зависимости от их состава. Это представляется необходимым, так как в некоторых скарноворудных зонах хр. Тас-Хаяхта (участки Моральный, Докучан и др.) и Селенняхского края (месторождение Чыыбагалаах) в Якутии, на месторождении Юлия-

Свинцовая и на скарновых проявлениях США локально или повсеместно отсутствуют даже реликты неизмененных карбонатоборатов, и установление их минеральной принадлежности к сахаиту или харкериту возможно только по продуктам изменения. С этой целью было проведено сопоставление данных об изменении минералов серии сахаита — харкерита на глубоких горизонтах месторождений Бурятии и Хакассии, где роль экзогенных агентов незначительна, с данными, полученными при изучении псевдоморфоз по сахаиту и харкериту, отобранных из естественных обнажений на всех других их проявлениях; это позволило выявить различия эндогенных и экзогенных продуктов преобразования изучаемой серии минералов [22]. Объективным подтверждением наших выводов явились данные изучения поведения стабильных изотопов углерода и кислорода в минералах серии сахаита — харкерита и продуктах их изменения [183].

Сахаитовые (бессиликатные) разности карбонатоборатов известны только в Якутии, где они развиваются в кальцифировом и карбонатном обрамлении магниальных скарнов. Изучение всех проявлений сахаита выявило два типа псевдоморфоз: с образованием боркарита и прожилкового ольшанскита или кальцит-ссайбелиит-сибирскит-бруситового состава.

Продукты эндогенного изменения сахаита на месторождениях Северо-Востока СССР представлены псевдоморфными агрегатами светло-серого и зеленовато-серого цвета, состоящими в основном из кальцита при подчиненной роли ссайбелиита, боркарита и брусита. Этот процесс без учета повсеместно проявленного в природе частичного выноса бора в оптимальном случае может быть выражен как



Среди новообразований по сахаиту на месторождениях Якутии не обнаружен кальциборит, но распространен ольшанскит, находки которого известны только в этом регионе [46, 22]. Согласно данным С.В. Малинко по изучению сахаитовых руд Солонго в Бурятии, продукты замещения сахаита на этом месторождении представлены всеми минералами, приведенными в реакциях, но в Солонго не обнаружен ольшанскит.

Продукты изменения наследуют форму кристаллов сахаита и его агрегатов. Их химический состав наиболее близко отвечает составу замещаемого карбонатобората по содержанию магния, кальция и частично бора, но содержит больше количества H_2O и CO_2 , что отражено и приведенными реакциями (табл. 28). Данные химического анализа и реальный состав псевдоморфоз, объем которых на 11–19% меньше необходимого для вмещения всех продуктов реакций, свидетельствуют о возможном сохранении морфологии замещенного сахаита при частичном переотложении бора, магния и кальция, фиксируемых прожилковыми боркаритом, ссайбелиитом и ольшанскитом (Табл. XIV, 4, XXIII, 3).

Последующее проявление процессов бруситизации и карбонатизации

Таблица 29

Изменение соотношений стабильных изотопов углерода и кислорода в процессах эндогенного и экзогенного замещения карбонатоборатов: сахаита, харкерита и боркарита

Номер п/п	Минерал или продукты его замещения	Регион, месторождение	$-\delta^{13}\text{C}$, ‰	$+\delta^{18}\text{O}$, ‰	Номер образца
1	2	3	4	5	6
Карбонатобораты и продукты их экзогенного изменения					
1	Харкерит	Докучан, хр. Тас-Хаяхтах	15,3	17,9	B-01331
2	Сахаит	Олд-Ребел, Юта	14,8	16,8	AC-0126
3	То же	Докучан, хр. Тас-Хаяхтах	13,1	3,4	B-01167
4	"	Эфкачан, Селенняхский кряж	12,6	14,3	B-0760
5	"	Докучан, хр. Тас-Хаяхтах	12,5	19,4	B-01327
6	Боркарит	Снежное, хр. Тас-Хаяхтах	12,3	17,0	B-0697
7	Сахвит	Докучан, хр. Тас-Хаяхтах	12,3	16,0	B-01163
8	То же	Чыыбагалаах, Селенняхский кряж	12,2	3,4	B-0912
9	"	Эфкачан, Селенняхский кряж	11,9	10,4	B-0793
10	Харкерит	Докучан, хр. Тас-Хаяхтах	11,8	9,1	B-01238
11	Сахаит	То же	11,0	16,7	B-01161
12	Харкерит	Лагерный, хр. Тас-Хаяхтах	11,0	8,6	B-0978
13	Сахаит	Моральный, хр. Тас-Хаяхтах	10,5	16,8	B-01297
Эндогенные псевдоморфозы боратов и карбонатов по карбонатоборатам и продукты их экзогенного изменения					
14	По сахаиту	Керел, хр. Тас-Хаяхтах	10,3	15,4	B-0559
15	То же	Докучан, хр. Тас-Хаяхтах	10,1	12,0	B-01326
15	По харкериту	Лю-Лю, хр. Тас-Хаяхтах	9,3	17,7	B-0983
Псевдоморфозы по карбонатоборатам с эндогенно карбонатизируемыми вторичными боратами и продукты их экзогенного изменения					
17	По харкериту	Моральный, хр. Тас-Хаяхтах	6,9	7,7	B-01111
18	То же	То же	6,9	8,6	B-01108
19	То же	"	6,9	3,5	B-0959
20	По сахаиту	Снежное, хр. Тас-Хаяхтах	6,9	7,5	B-0680
21	То же	Эфкачан, Селенняхский кряж	6,9	13,8	B-0791
22	"	Лю-Лю, хр. Тас-Хаяхтах	6,6	16,4	B-0969

Таблица 29 (окончание)

1	2	3	4	5	6
23	По сахайту	Моральный, хр. Тас-Хаяхта	6,0	8,6	В-1060
24	То же	Нью-Сити, Калифорния	5,7	—	АС-061
25	"	Вест-Спринг, Юта	5,1	13,1	АС-0103
26	"	Моральный, хр. Тас-Хаяхта	5,1	15,3	В-01055
27	"	Снежное, хр. Тас-Хаяхта	4,9	17,0	В-0681
28	"	Вест-Спринг, Юта	4,8	13,0	АС-0102
29	По харкериту	Лагерный, хр. Тас-Хаяхта	4,5	12,9	В-0999
30	По сахайту	Докучан, хр. Тас-Хаяхта	4,0	19,0	В-01327
31	То же	Моральный, хр. Тас-Хаяхта	3,1	10,4	В-0959
32	По харкериту	То же	3,0	14,7	В-0623
Исходные для замещения карбонатоборатами мраморы и кальцифиров					
33	Кальцифир	Моральный, хр. Тас-Хаяхта	3,2	7,5	В-0629
34	Доломит	Итеньюргинское, Чу-котка	1,5	10,3	ВЧ-0212
35	Кальцифир	Моральный, хр. Тас-Хаяхта	1,3	17,7	В-0621

Примечание. Максимальные значения $+δ^{18}O$, ‰ характеризуют неизменные карбонатобораты и продукты их только эндогенного замещения, а промежуточные и низкие значения — степень проявления экзогенной карбонатизации и карбонатоборатов, и новообразований вторичных боратов. Степень эндогенной карбонатизации карбонатоборатов и вторичных боратов характеризуют значения $-δ^{13}C$, ‰. Анализировались образцы из коллекции автора; номера анализов указаны на рис. 40.

характеризуются высокими значениями $-δ^{13}C$ и $+δ^{18}O$ ‰, несоизмеримыми с таковыми для кальцитов в магнезиальных скарпах и кальцифиров, а тем более для замещаемых ими карбонатных пород. Изучение частично измененных сахайта и харкерита, борсодержащих эндогенных псевдоморфоз и разностей последних, утративших бороносность, а также продуктов гипергенного изменения карбонатоборатов и борсодержащих псевдоморфоз выявило общую и независимую от региона закономерность изменения значений $-δ^{13}C$ в эндогенном процессе, но $+δ^{18}O$ — в гипергенном. Если карбонатобораты и образовавшиеся по ним псевдоморфозы испытывают и эндогенное, и экзогенное замещение, то интенсивность каждого из них фиксируется в величинах $-δ^{13}C$ и $+δ^{18}O$. Полученные данные, приведенные в таблице и отраженные на графике, позволяют по значениям $-δ^{13}C$ выделить области, характеризующие неизменные или незначительно измененные в гидротермальных условиях карбонатобораты (от 15,3 до 10,5 ‰), псевдоморфозы по карбонатоборатам с новообразованными вторичными эндогенными боратами, сохраняющими или частично утратившими их бороносность (от 10,5 до 7,5 ‰), псевдомор-

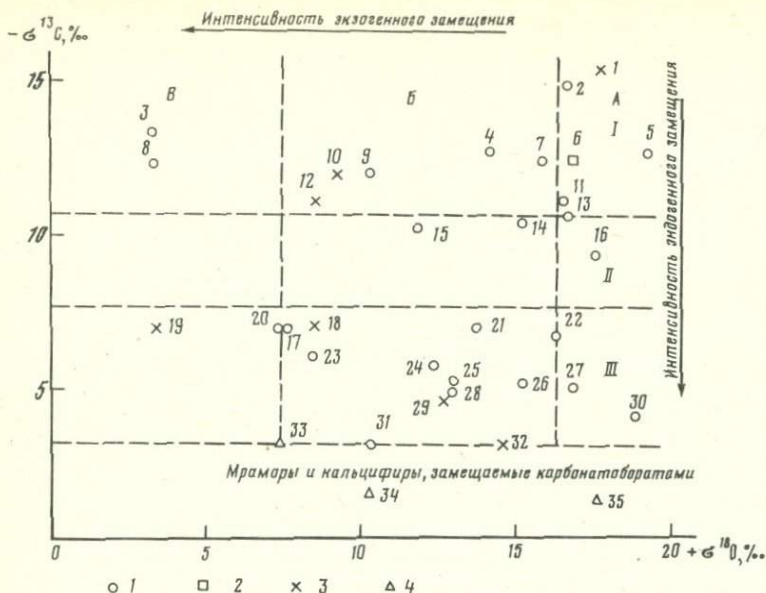


Рис. 40. Изменение соотношений стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатоборатах, отражающее интенсивность их эндогенного или экзогенного преобразования

1 — сахайт, 2 — боркарит, 3 — харкерит, 4 — мраморы и кальцифиры, замещаемые карбонатоборатами. Горизонтальные поля характеризуют: I — эндогенно-неизменные или малоизмененные карбонатобораты, II — псевдоморфозы по карбонатоборатам с новообразованием вторичных боратов, III — псевдоморфозы по карбонатоборатам, частично или полностью утратившие бороносность вследствие эндогенной карбонатизации вторичных боратов; вертикальные поля отражают: А — экзогенно-неизменные или малоизмененные карбонатобораты и продукты их эндогенного преобразования, Б — частично или полностью гипергенно-измененные карбонатобораты и новообразованные бораты в псевдоморфозах по ним, В — продукты их гипергенеза в условиях многолетней мерзлоты

фозы, значительно или полностью утратившие их бороносность на эндогенном этапе минералообразования и не представляющие промышленной ценности в отношении бора ($7,5$ до $3,0^0/00$). Исходные для замещения карбонатоборатами кальцифиры и мраморы имеют значения $-\delta^{13}\text{C}$ от $1,3$ до $3,2^0/00$ и не могут быть отождествлены с карбонатоборатными рудами и продуктами их изменения. Карбонатобораты серии сахайта — харкерита и боркарит, не испытывавшие экзогенных изменений, а также эндогенные псевдоморфозы по этим минералам имеют высокие значения $+\delta^{18}\text{O}$ (от $19,5$ до $17^0/00$). Влияние агентов гипергенеза уменьшает долю тяжелого кислорода до $7,5^0/00$ при полном замещении карбонатоборатов и вторичных боратов, а в условиях многолетней мерзлоты даже до $3,5^0/00$. Как следствие установленных закономерностей оказывается возможным на основании изучения изотопных соотношений ^{12}C и ^{13}C и ^{16}O и ^{18}O в ступенчатых пробах, отобранных в естественных обнажениях или в процессе геологоразведочных работ, оценить степень эндогенного или экзогенного изменения сахайт- или харкеритсодержащих руд на глубине при одновременной отбраковке проб, ошибочно отнесенных к карбонатобо-

ратным рудам. Учитывая общую направленность гистерогенного изменения боратов, ассоциирующих с карбонатоборатами и являющихся типоморфными рудными минералами в магнезиальных скарнах, изотопный метод оценки интенсивностей эндогенного и экзогенного процесса применим и ко всем разностям сахайтсодержащих боратных руд, что рассматривается в заключительной части монографии, посвященной прикладному значению выявленных геохимических закономерностей.

Гистерогенные изменения оловосодержащих боратов

Эндогенные гистерогенные преобразования оловосодержащих магнезиально-железистых боратов серии гулсита — пайгеита и норденшильдита почти не изучены. Это объясняется как незначительным изменением этих боратов на месторождениях в хр. Тас-Хаяхта и на Селенняхском кряже в Якутии, на Чукотке и на Аляске, так и тем, что продукты изменения эндогенного этапа маскируются гипергенными новообразованиями [13, 19].

Магнезиогулсит Итеньюргинского проявления Восточной Чукотки не подвергается низкотемпературным изменениям, а в контактовых ореолах горы Брукс на Аляске локально проявлена "струйчатая" ссаибелиитизация по сети трещин, аналогичная широко распространенной ссаибелиитизации магнезиолюдвигита. Разности гулсового состава, как отмечалось А. Кнопфом и В.Т. Шалпером [257, 258], нередко замещаются магнетитом; диагностика других новообразований затруднена развитием экзогенных гидроокислов железа. Исследованиями Г. Фауста [242] в измененном гулсите, представленном гетит-гематит-маггемитовым агрегатом, обнаружен станнат магния — шoenфлайсеит $MgSn^{4+}(OH)_6$. К настоящему времени известны разные по составу станнаты: железистый аналог установлен как продукт изменения касситерита в Малайзии [242], марганцевый, названный виккманитом, — на месторождении Лонгбан в Швеции [268], его тетрагональная, а не кубическая разновидность обнаружена в Северной Каролине, США [317], кальциевый аналог — бердит — найден в Марокко и промежуточные по составу разности серии шoenфлайсеит — виккманит в образцах из Питкьярантского рудного поля в Карелии [272]; в качестве вторичных минералов, замещающих станнин, медные и другие станнаты обнаружены в Средней Азии [133]. В контактовом ореоле горы Брукс на Аляске найдены псевдоморфозы шoenфлайсеита по уплощенно-призматическому минералу в тесной ассоциации с измененным гулситом; морфология псевдоморфоз позволяет предполагать их гулситовую природу, но не исключено их возникновение и по норденшильдиту. Отмечено частичное преобразование станната магния во варпамовит. Виккманит является единственным минералом олова в Лонгбане [268], но не исключено, что присутствие в пинакиолите 0,07% олова (данные автора и Н.П. Ильина) обуславливает появление марганцовистого станната при разложении этого моноклинного бората.

На уч. Моральном в хр. Тас-Хаяхта и в скарноворудных ореолах горы Брукс и Из на Аляске отчетливо проявлено образование касситерит-магнетитовых с кальцитом псевдоморфоз по высокожелезистым разностям пайгеита. Отсутствие поздних боратов в составе псевдоморфоз обнаруживает общность с составом продуктов изменения вонсенита (ромбического аналога моноклинного пайгеита), подвергшихся карбонатизации.

Еще большую устойчивость при низкотемпературном минералообразовании обнаруживает норденшильдит в борооловянных рудах Аляски, который очень редко изменяется в касситерит-кальцитовый агрегат. Локально проявленные его изменения отмечены на месторождении Уч-кошкон в Киргизии [134], где они выражены возникновением касситерит-датолит-кальцитовых псевдоморфоз. И.Я. Некрасовым [144] указывается на преобразование норденшильдита в псевдоморфозы гематита, касситерита и кальцита.

Сопутствующие раннему касситериту аксинит, данбурит и редко датолит испытывают некоторую карбонатизацию. Так, в скарноворудных зонах Лост-Ривер обнаруживаются псевдоморфозы кварца и кальцита по данбуриту, подобные таковым на месторождении Большой Каньон Магаданской области. В ореолах горы Из на Аляске отмечаются карбонатизированные аксиниты, в псевдоморфозах по которым развивается и хлорит.

Магнетит, турмалин, касситерит и станнит на изученных месторождениях не изменяются в ходе заключительного этапа эндогенного минералообразования, равно как и большинство распространенных сульфидов: арсенопирит, халькопирит, пирротин (кроме его ассоциаций с магнезиолюдвигитом), галенит и сфалерит.

ГИПЕРГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ БОРА И ОЛОВА

Поверхностные процессы характеризуются сложным сочетанием химического и физического выветривания, изменения интенсивности которых широко варьируют даже в пределах рудных зон и месторождений. Экзогенные изменения по-разному проявляются в отношении интрузивных пород, скарнов, их карбонатного обрамления и исходных карбонатных пород, чем, в частности, определяется развитие отрицательных форм рельефа на месте контактовых зон. Гипергенным преобразованиям подвергаются все минеральные типы боратного и борооловянного оруденения, рассмотренные в настоящей работе, что обуславливает дополнительные трудности при проведении геохимических поисков и оценке перспективности рудных зон в отношении конкретных типов руд бора и олова. Многие эндогенные минералы бора неустойчивы в зоне гипергенеза, а высокая миграционная способность бора, легко образующего растворимые соединения, определяет малую эффективность гидрохимических методов поисков залежей эндогенных боратов. Минеральные формы нахождения олова в продуктах гипергенеза ограничены: ими могут быть малоизвестные станнаты олова и экзогенный касситерит. И те и другие не обнаруживаются при широко распространенном шлиховом опробовании.

Именно поэтому в настоящей работе значительное внимание уделяется особенностям гипергенного изменения конкретных минеральных форм нахождения бора и олова, концентрации которых определяют промышленную ценность месторождений или непосредственно сопутствуют таковой. Неравномерность распределения месторождений бора и олова всех минеральных типов по разным климатическим зонам и изменения минерального состава вмещающих пород и руд оставляют открытыми многие вопросы геохимии процессов гипергенеза не только борооловянных месторождений. Излагаемый далее материал характеризует лишь отдельные страницы геохимии бора и олова на экзогенном этапе изменения руд этих элементов на месторождениях магнезиально-скарновой формации.

Глава 6

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА МИНЕРАЛОБРАЗОВАНИЯ В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

Интенсивность гипергенных изменений эндогенных боратов, карбонатоборатов, карбонатоборатсиликатов, боросиликатов, бороалюмосиликатов и оловосодержащих минералов зависит от локальных и региональных факторов, роль которых принималась во внимание при изучении всех исследованных месторождений в научном и прикладном аспектах [1, 21, 22, 13]. Отмечено, что даже в пределах одной скарноворудной зоны степень гипергенного изменения различна не только в отношении кон-

кредной минеральной серии, но и в отношении отдельных минеральных разновидностей. Активизации экзогенных изменений способствует наличие или отсутствие сульфидов и различие степени трещиноватости руд и пород. Изложение материала о гипергенных процессах ограничено рассмотрением изменения боратных и борооловянных руд различных минеральных типов, характерных для магнезиально-скарновых по природе месторождений и мало освещенных в известных исследованиях С.С. Смирнова [174], Е.А. Радкевич [166], С.Р. Крайнова [97] и других монографических изданиях.

Данные, положенные в основу рассмотрения процессов гипергенного изменения боратных и борооловянных руд, получены при изучении месторождений Восточного Забайкалья, Горной Шории, Горного Алтая, Средней Азии, Дальнего Востока, Южной и Полярной Якутии, Чукотки, Карелии, Румынии, Болгарии, ГДР, КНДР, Шотландии, Италии, Аляски и других регионов США, весьма различных по интенсивности локальных и региональных факторов и минеральному составу оруденения. При сопоставлении материала вскрываются общие закономерности проявления гипергенеза, прикладное значение которых нельзя недооценивать.

Материал, изложенный в работе, систематизирует региональные особенности климатических условий от арктических областей Северо-Востока СССР и Аляски до пустынь Средней Азии и штатов Юта и Калифорния, от горно-таежного и равнинного ландшафтов Забайкалья, Горной Шории, Горного Алтая и Карелии до субтропиков Калифорнии, включая молодые горные системы хр. Черского, Тянь-Шаня, Каскадных и Скалистых гор. В каждом случае устанавливается значительная роль локальных факторов: минерального состава эндогенного оруденения, наличия или отсутствия в рудах сульфидов, структурных и текстурных особенностей руд и степени их трещиноватости, относительная роль физического и химического выветривания и положение рудных зон и тел в микрорельефе изучаемого региона, принимаемых во внимание при рассмотрении экзогенных изменений ведущих минеральных типов оруденения в формации магнезиальных скарнов. Необходимо отметить, что гипергенным изменениям в большинстве случаев подвергаются не только бораты как таковые, а совокупность продуктов их эндогенного преобразования или только последние, что особенно важно в прикладном аспекте.

Гипергенные изменения магнезиальных боратов

Интенсивность экзогенного преобразования этих минералов различна в пределах конкретного месторождения; при всех прочих равных условиях устойчивость уменьшается в ряду: флюоборит, котоит, суанит, ссайбелиит — чем более проявлена ссайбелиитизация этих боратов, тем меньше вероятность их обнаружения в естественных обнажениях в областях преобладания химического выветривания. Эта тенденция сохраняется и в регионах с высокой активностью эрозионных процессов. Так, на месторождениях хр. Тас-Хаяхта и Селенняхского кряжа в Якутии флюоборит сохраняет морфологию его агрегатов, лишь незначительно утрачивая блеск. Аналогичное его изменение обнаруживается и на месторождении Хоуп в Калифорнии, США (Табл. VIII, 3), где агрегаты флюоборита лишь тускнеют с поверхности. Лишь на проявлении Карагайлы-Актас в Казахстане, где локально отмечается его бруситизация, появляются тонкие корочки гидромагнезита — продукта изменения брусита.

В зоне гипергенеза котоит более устойчив, чем карбонатная часть породы: при химическом изменении кальцита в процессе взаимодействия с грунтовыми водами и атмосферными осадками котоит и сопутствующие ему магнезиальные силикаты и магнезиолюдвигит выступают на поверхности этих пород. В тех же случаях, где экзогенному преобразованию подвергаются породы с ссайбелиитизированным котоитом, на месте последнего образуются пустоты (Табл. XX, 3), наследующие очертания котоитовых зерен.

Агрегаты суанита, не испытавшие хотя бы частичной ссайбелиитизации, на изученных месторождениях не отмечены. В зоне гипергенеза суанитсодержащие мраморы и скарны обнаруживают образование на их поверхности углублений (Табл. XXIII, 1) или каверн, форма которых соответствует измененным кристаллам или агрегатам суанита; реликты суанита покрыты новообразованиями гидромагнезита, окрашенными гидроокислами железа в желтовато-бурые тона. Ассоциирующие с суанитом котоит и людвигит не испытывают интенсивного изменения.

В условиях Полярной Якутии на поверхности людвигитовых руд с ссайбелиитизированным суанитом в участках, защищенных от механических воздействий, почти повсеместно образуются натски и корки гипергенных боратов (Табл. XXIII, 2), представленных, как установлено Н.Н. Перцевым [165], сонахождением иньоита и индерита. В приведенной статье их возникновение не связывается с гипергенезом ссайбелиита. Проведенные при выполнении настоящей работы исследования показали, что гипергенные бораты образуются при изменении только бессульфидных ссайбелиитизированных руд и вне контакта последних с грунтовыми водами. Установлено, что рН текучих вод Полярной Якутии составляет 5,5, но увеличивается до 5,7—6,3 при их медленном просачивании через рудную массу. Наблюдения свидетельствуют, что корки и натски экзогенных боратов образуются на поверхностях обломков и масс руд при испарении борсодержащих просачивающихся вод, а следовательно, при их значительном насыщении бором, кальцием и магнием, т.е. фактически из концентрированных растворов. Присутствие значительных количеств бора препятствует отложению карбонатов, возникновение которых имеет место при соприкосновении с грунтовыми водами, где не возникает необходимых концентраций бора для отложения боратов. Процесс отложения иньоита и индерита интенсифицируется в летнее время, а морозное выветривание обуславливает постоянное обновление наростов, обрушенная часть которых растворяется грунтовыми водами. Сказанное не противоречит данным М.Г. Валяшко и К.Г. Годе [49] об образовании индерита и иньоита из растворов при рН 7,4—9,2 и 7,4—9,5 соответственно при температуре 25°С. Отсутствие ссайбелиитизированных руд на Чукотке и на Аляске и положение таковых в зонах обильного водотока на водоразделе рек Лост- и Минт-Ривер на горе Брукс определяют отсутствие новообразований боратов в этих регионах [9, 13], а тем более в горно-таежных условиях и в зонах аридного климата.

Гипергенные изменения карбонатоборатов и карбонатоборатсиликатов

Значительные массы пород, сложенных сахаитом и харкеритом и подверженные воздействию гипергенных агентов, известны только в хр. Тас-Хаяхта [21, 160] и на Селенняхском кряже [22].

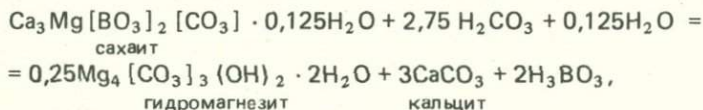
И сахаит, и харкерит не являются устойчивыми в зоне гипергенеза в большей мере, чем магнезиальные бораты, а тем более чем магнезиально-железистые бораты и силикаты, выступающие над поверхностью выветривания сложенных ими пород. Более того, сахаит и харкерит отчетливо различаются и по морфологии поверхности выветривания их "сливных" масс [22], что позволяет, помимо иных признаков (минеральных ассоциаций), диагностировать минеральную принадлежность гипергенных продуктов их изменения и использовать как поисковый признак этого типа боропроявлений [13] (табл. XXIII 3).

В изученных регионах Якутии коренные обнажения сахаитовых пород расположены на крутых склонах или водоразделах, но отмечаются их нахождение и в отрицательных формах рельефа, например, на уч. Чыыбагалаах в Селенняхском кряже и уч. Докучан в хр. Тас-Хаяхта. В первом случае физическое разрушение преобладает над химическим изменением, во втором наблюдается обратное. Во всех скальных обнажениях сахаитовые породы покрыты тонкой корочкой гипергенных карбонатов, среди которых отмечены кальцит и гидромагнезит, окрашенные гидроокислами железа за счет частичного изменения вкрапленного магнезиолюдвига. На поверхностях обломков, подверженных воздействию поверхностных вод и атмосферных осадков, скорость замещения плотных сахаитовых масс не превышает 1–2 мм в год без изменения топографии сколов, что следует из наблюдений изменения сколов, проведенных на уч. Эфкачан в 1966 и 1967 гг. Аналогичные данные следуют из изучения контрольных сколов на уч. Докучан, хр. Тас-Хаяхта.

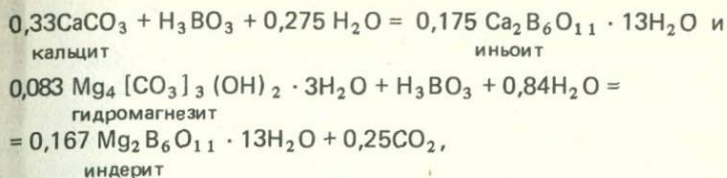
В скальных обнажениях южных склонов долин, защищенных от механических воздействий и вне контакта с текучими и грунтовыми водами, обильны натечные и почкообразные новообразования индерита $Mg_2V_6O_{11} \cdot 13H_2O$ и иньоита $Ca_2V_6O_{11} \cdot 13H_2O$, состав которых и механизм образования тождественны с гипергенными боратами, возникающими на поверхности ссайбелиитсодержащих руд. И в этом случае гипергенные бораты не наблюдаются при изменении сульфидсодержащих сахаитовых пород, например, на уч. Докучан, где локально обильны пирротин и сфалерит.

В отрицательных формах рельефа, будучи защищенными от механического разрушения, но подвергаясь действию грунтовых вод, сахаитовые породы обрастают пористым кальцитом и гидромагнезитом (проявление Снежное), нередко с возникновением ящичных и сотовых структур (уч. Докучан), содержащих реликтовый сахаит или полностью утрачивающих его (уч. Чыыбагалаах).

На основании сказанного, реакции гипергенного изменения сахаита представляются следующими:

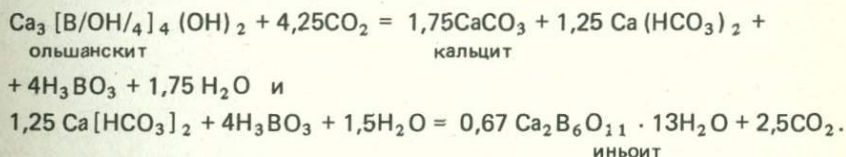


проходящими в присутствии текучих вод при частичном растворении-кальцита, и



которыми обуславливаются новообразования гипергенных боратов на поверхности сахаита.

Приведенные реакции не учитывают степени эндогенного преобразования сахаита, испытывающего воздействие гипергенных агентов, что необходимо принимать во внимание при установлении природы экзогенных минералов. На рисунке (табл. XXIV, 1) показаны новообразования иньбита и индерита, развитые по направлению прожилков боркарита и ольшанскита в сахаите; поверхность гипергенно-измененного сахаита ровная и покрыта экзогенными карбонатами. Это свидетельствует, что боркарит, и особенно ольшанскит, являются менее стойкими, чем сахаит в зоне гипергенеза. Сочетание процессов экзогенной карбонатизации ольшанскита и частичного растворения его с последующим испарением раствора и увеличения концентрации бора обеспечивает почти полную преемственность состава бората гипергенными минералами:



В условиях постоянного взаимодействия с грунтовыми водами боркарит и ольшанскит карбонатизируются или растворяются без новообразования экзогенных боратов.

В отличие от сахаита выветривание харкеритовых пород происходит с отчетливым преобразованием рельефа их поверхности (Табл. XXIII, 3) при незначительной толщине гипергенных карбонатов (1–3 мм), что установлено на всех его проявлениях в хр. Тас-Хаяхта [21, 22]. Это обусловлено меньшей механической прочностью агрегатов харкерита и интенсивным эндогенным изменением, главным образом карбонатизацией. В отличие от сахаита в обнажениях харкеритовых пород не обнаружено экзогенных боратов и карбонатных масс достоверно гипергенного происхождения.

Характер рельефа поверхности обломков, отсутствие новообразований боратов, сохранность устойчивых к гипергенным агентам везувиана и граната при стратифицированном расположении их в породе однозначно отличают харкеритовые породы от сахаитовых. Использование этого признака в качестве поискового позволяет с большой достоверностью обнаруживать харкеритовые породы на месторождениях малых глубин; именно так были обнаружены проявления харкерита на Молодежном проявлении в ореоле Саханьинской интрузии в Селенняхском крае и в скарноидах горы Брукс на Аляске [13] (Табл. XXIV, 2).

В арктических условиях процессы морозного (механического) выветривания доминируют над химическим преобразованием харкерита, происходящим при полном удалении бора из карбонатных продуктов гипергенеза.

Отметим, что боросиликаты (данбурит и датолит) и турмалин почти или полностью не испытывают гипергенных изменений и сохраняются в аллювии на значительном удалении от их скальных обнажений. Это характеризует и аксинит, сохраняющийся в делювии, но реже в шлихах: отчетливая спайность обуславливает его меньшую механическую прочность и способствует истиранию. И.И. Гинзбург и И.В. Витовская в коре выветривания аридных районов Казахстана установили замещение аксинита монтмориллонитом. Воздействие кислых вод вызывает выщелачивание датолита. В сульфатных толщах Средней Азии отмечено замещение данбурита гипсом и улекситом под воздействием грунтовых вод. В изученных скарновых месторождениях этого не устанавливается.

Гипергенные изменения магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита

Повсеместное широкое распространение этих боратов на месторождениях формации магнезиальных скарнов позволило наиболее полно изучить их экзогенные преобразования, в которых доминируют процессы окисления, отчетливо проявленные даже при изменении почти безжелезистых разностей магнезиолюдвигита. Регионально варьирует только интенсивность этого процесса: наименьшая в высокогорных районах Полярной Якутии и Средней Азии, тогда как в Восточном Забайкалье и Горной Шории зона окисления достигает мощности десятков метров. На ее масштабы оказывают значительное влияние размеры кристаллов боратов, степень трещиноватости пород (особенно серпентинизированных скарнов) и присутствие в рудах сульфидов: увеличение этих факторов при всех прочих равных условиях определяет значительное развитие зоны окисления.

Начальная фаза замещения рассматриваемых боратов проявляется в образовании аморфного гидрогетита по периферии кристаллов и их агрегатов с сохранением единичных реликтов первичного бората. Затем "старение" гидрогетита предопределяет его преобразование в коломорфный гетит с последующим превращением в гидрогематит с сохранением морфологии агрегатов замещенного бората (Табл. XXIV, 3). В горно-таежных регионах реликты боратов в гетите и гидрогематите отсутствуют, но обнаруживаются в аридных областях (месторождение Гавасай в Киргизии и Кроубар-Галч и Нью-Сити в Калифорнии). Псевдоморфозы гетита и гидрогематита по магнезиолюдвигиту и людвигиту широко распространены на Железном кряже (Широкий лог) и Култуминском месторождении в Восточном Забайкалье, а гетит — на месторождениях Аргыш-Тэг и Большая Гора в Горной Шории. Особенностью гидроокислов железа, замещающих магнезиально-железистые бораты, является их высокая боронность, обусловленная их адсорбционной способностью к анионам, в частности к бору [1], экспериментально подтвержденной исследованиями В.А. Полякова [97]. Вероятно, с этих позиций следует рассматривать обнаружение в лагунах Тосканы в Италии лагонита $Fe^{3+} \cdot V_3O_6 \cdot 1,5H_2O$, который представляет собой гидроокись железа, в аморфном состоянии сорбирующую бор.

Исследование псевдоморфоз гидроокислов железа из зоны окисления людвицитовых руд Железного кряжа показало, что наибольшие содержания B_2O_3 обнаруживаются в гидрогетите (около 3% при отсутствии реликтов бората), в гетите они составляют 1–2% и менее 0,4% вплоть до полного отсутствия¹ характеризуют гидрогематиты. Установлено, что постепенное снижение содержаний бора происходит на фоне увеличения степени раскристаллизованности (старения) гидроокислов железа, выраженной в переходе от аморфного к метазернистому строению их агрегатов.

Проявляющаяся при этом десорбция бора обуславливает его вымывание грунтовыми водами вплоть до отсутствия в конечных, максимально дегидратированных гидроокислах гидрогематитового состава, что иллюстрируется данными табл. 30. Действительно, содержания бора в псевдоморфозах гидроокислов железа по людвигиту при всех прочих равных условиях максимальны в зонах окисления рудных тел, расположенных на водоразделах и склонах, но минимальны в отрицательных формах рельефа и особенно в руслах ручьев. Последнее отчетливо видно на Филевском проявлении Смирновского рудного поля в Восточном Забайкалье. Крупнокристаллические агрегаты людвигита этого проявления обнажаются в русле ручья и полностью преобразованы в гидрогематит, не содержащий бора. Подобное наблюдается и в гетитовых псевдоморфозах по людвигиту в отрицательных формах рельефа на Инженерной горке Култуминского рудного поля в этом же регионе: содержания бора в псевдоморфозах по людвигиту составляют лишь сотые доли процента, что является следствием их постоянного взаимодействия с грунтовыми водами.

Процесс десорбции бора из гидроокислов железа интенсифицируется под воздействием кислых вод, образующихся при наличии в рудах сульфидов: псевдоморфозы гидроокислов железа, не содержащие бора, локально развиты в зоне окисления сульфидсодержащих людвицитовых руд на Западном месторождении в Восточном Забайкалье и проявления Аргыш-Таг в Горной Шории; в рудах первого преобладает пирротин, а второго — арсенипитит.

Явления псевдоморфного замещения магнезиально-железистых боратов гидроокислами железа при высоких содержаниях в них бора служат надежным поисковым признаком рассматриваемого минерального типа боратных руд. На этом основании магнезиолюдвигит обнаружен в скарноворудных проявлениях и полях Восточного Забайкалья и других регионов.

В арктических регионах, где физическое выветривание преобладает над химическим и широко распространены курумники и глыбовые развалы, оказалось возможным обнаруживать присутствие магнезиально-железистых боратов по ярко-красному и бурому цвету обрастающих их лишайников (Табл. XXIV, 4), которые на глыбах гранитов и сланцев окрашены в зеленый и черный цвета и не растут на карбонатных породах. Этот признак является общим для Якутии, Чукотки и Аляски.

В условиях арктического климата и в высокогорных регионах Дальнего Востока и Средней Азии, где химическое выветривание магнези-

¹ Установлено химическими анализами, проведенными сотрудниками ГЕОХИ АН СССР Г.Е. Курильчиковой и Н.Н. Барановой. Удаление примеси бората и магнетита осуществлялось магнитной сепарацией. Предел чувствительности составлял 0,05% B_2O_3 .

Таблица 30

Содержание и степень вымываемости сорбированного бора из гидроокислов железа, замещающих людвигит на месторождении Железный Кряж, Восточное Забайкалье (B_2O_3 , %) [21]

Состав гидроокислов железа в псевдоморфозах по борату	В мономинеральной фракции гидроокислов	Переход в раствор			
		при разделении фракций	при перемешивании в воде		
			30 мин	1 ч	2 ч
Гетит желто-бурый с зеленоватым оттенком	2,30	0,86	1,95	1,82	Не опр.
Гетит желто-бурый	1,93	0,69	1,27	1,30	1,32
Гетит желто-бурый с красноватым оттенком	1,09	0,40	0,88	0,88	Не опр.
Гидрогематит красновато-бурый	0,38	0,17	0,23	0,33	"

ально-железистых боратов в бессульфидных рудах происходит медленнее их физического разрушения под воздействием морозного выветривания и механического истирания, оказывается возможным видеть, что эти бораты обнажаются на поверхности мраморов и сахаитовых (харкритовых) пород. Более того, спутанно-кристаллические агрегаты магнезиолюдвигита и людвигита в ассоциации с силикатами в виде окатанных обломков обнаруживаются в песчано-галечных аллювиальных отложениях рек Северо-Востока СССР на удалении 15–20 км от их коренных обнажений, а обломки магнезиолюдвигита, людвигита и вонсенита постоянно присутствуют в конусах выноса временных потоков в этом регионе. В отличие от них обломки сахаитовых пород отмечены только в делювии.

Гипергенные изменения ссайбелиитизированных магнезиально-железистых боратов

Отчетливо проявленные процессы экзогенной карбонатизации ссайбелиитизированных магнезиолюдвигитовых и людвигитовых руд наиболее характерны для регионов с континентальным климатом: Дальнего Востока, Восточного Забайкалья и Горной Шории [1, 21]. Продукты зоны гипергенеза этих типов руд различны в их измененных бессульфидных и сульфидсодержащих разностях, которые рассматриваются на примере Западного месторождения и Железного Кряжа в Восточном Забайкалье. На этих месторождениях зона гипергенеза бессульфидных руд не превышает 10–15 м, но возрастает до 30–50 м на участках развития сульфидсодержащих руд (см. рис. 37).

В бессульфидных их разностях ссайбелиит замещается карбонатом с возникновением на поверхности обломков корок гидромагнезита. Возникающие при этом карбонат-магнетитовые агрегаты наследуют структурные и текстурные особенности ссайбелиитизированного магнезиолюдвигита, что и при полной карбонатизации однозначно констатирует их образование по магнезиально-железистым боратам. Последнее общее определение неслучайно, так как карбонатизированные разности

ссайбелиитизированных людвицитовых руд Темир-Тау, Аргыш-Тага и других в Горной Шории неотличимы от таковых, образованных по магнезиолюдвигиту.

Изменение сульфидсодержащих ссайбелиитизированных магнезиолюдвигитовых руд вследствие образования кислых сульфатов железа и магния выражается в растворении ссайбелиита, брусита и карбонатов. В результате на месте рассматриваемых руд возникает сыпучий магнетитовый песок, вне сферы воздействия сульфатных растворов слабо сцементированный кальцитом. Их морфология столь характерна [1, 21], что, будучи изученной на Железном Кряже, явилась ведущим геохимическим поисковым признаком для установления распространенности магнезиолюдвигита на Быстринском (Западное и XI участок) и Тайнинском рудных полях.

В отличие от проявлений Полярной Якутии в областях умеренного континентального климата (Забайкалье, Горная Шория и др.) не обнаружено образования экзогенных боратов (индерита, иньоита и др.), но значительны вторичные ореолы рассеяния бора. Наличием последних определяется возможность применения в таких регионах почвенно-биогеохимических и гидрогеохимических методов поиска месторождений бора [97, 169 и др.]. Не отрицая необходимости для отдельных регионов со скрытыми рудными телами этих методов, отметим их большую трудоемкость и меньшую эффективность по сравнению с минералого-геохимическими.

Гипергенные изменения оловосодержащих боратов и минералов

Данные о преобразовании и поведении оловосодержащих минералов в экзогенном процессе в литературе немногочисленны. Изучение этого вопроса ограничено рассмотрением поведения касситерита с образованием россыпей и окисления оловосодержащих сульфидов, подробно изученных О.Д. Левичким [106] и С.С. Смирновым [174]. Многие промышленные россыпи касситерита на юге КНР, Малайзии и, возможно, Юго-Восточной Азии в целом образованы в результате разрушения и скарновых по природе месторождений олова, как это следует из описания рудных полей зарубежных оловоносных провинций. Ниже приводится краткая характеристика поведения в зоне гипергенеза оловосодержащих минералов скарновых месторождений.

В арктических регионах распространения моноклинных высокооловоносных боратов серии гулсита-пайгеита их химическое выветривание проявлено в основном в отношении крупнозернистого гулсита, испытывающего частичное окисление как следствие отчетливой совершенной спайности и ассоциации с сульфидами. Возникающие гидроокислы не только частично сорбируют бор, но и заключенное в борате олово. Миграция последнего осуществляется в зоне гипергенеза только кислыми растворами, нейтрализуемыми постоянно ассоциирующим с гулситом кальцитом. Устойчивость гулсита к гипергенным агентам сравнима с таковой у людвигита — его ромбического аналога (Табл. XV, 1). Новообразования варламовита в окисленном гулсите маскируются гидроокислами железа.

Магнезиолюдвигит на проявлениях Снежное в хр. Тас-Хаяхтах, Итеньюргинское на Чукотке и в ореоле горы Брукс на Аляске [12, 13, 17, 19] не подвергается химическому изменению вследствие высокой плотности его спутанно-кристаллических агрегатов и более интенсивного его мо-

роznego выветривания. При ассоциации с магнезиогулситом кальцита отмечено растворение последнего грунтовыми и атмосферными водами при неизменности бората. Устойчивостью магнезиогулсита определяется нахождение его окатанных обломков в делювии Итеньюргинской скарноворудной зоны и на юго-западном склоне горы Брукс.

Пайгеит в гипергенных условиях испытывает изменение только в сульфидсодержащих разностях руд, что выражается в его частичном окислении. Интенсивное окрашивание всех сосуществующих минералов гидроокислами железа препятствует диагностике новообразований. Этот процесс характеризует пайгеитовые руды уч. Моральный в хр. Тас-Хаяхта и гор Брукс и Из на Аляске.

Норденшильдит в зоне гипергенеза арктических областей не подвергается химическим преобразованиям и сохраняется в окисленных пайгеитовых и вонсенитовых (магнетитовых) агрегатах при полном растворении кальцита, что проявлено в скарновом ореоле горы Из на Аляске. Отсутствие изменений характеризует его скарновые ассоциации на горе Брукс, включая и ритмично-полосчатые их проявления на месторождении Лост-Ривер. Высокая химическая стойкость норденшильдита подчеркивается его нахождением в полностью окисленной сульфидной руде в ассоциации с касситеритом на месторождении Мик в округе Гормен в Калифорнии, США; рудные тела этого скарнового месторождения окислены в отношении сульфидов на всю разведанную глубину. Отчетливая химическая инертность норденшильдита могла бы способствовать образованию его россыпей, подобно таковым касситерита и шеелита, тем более что по твердости он не уступает последнему; накоплению в россыпях препятствует отчетливая спайность норденшильдита, что определяет его быстрое механическое разрушение.

Шоенфлайсеит, обнаруженный в измененном гулсите горы Брукс, неустойчив к воздействиям гипергенных агентов; на его месте образуются рыхлые агрегаты с появлением пустот.

Малайяит — оловянный аналог титанита, вероятно, может быть встречен в россыпях, о чем свидетельствует его обнаружение в гипергенно-измененных породах Малайзии.

Обнаружение аномально высоких содержаний олова в скарновых минералах: в раннем магнетите ритмично-полосчатых скарнов до 10% и гранатах андрадитового (до 5,8% SnO_2) и альмандинового (до 2% Sn) составов определяет возможность их нахождения в россыпях в регионах распространения и попутного извлечения при разработке последних. В отличие от них единственный борат магния — сингалит, обнаруживаемый в россыпях Шри-Ланки и Бирмы, крупные кристаллы которого используются и в ювелирных целях, не представляет значительного интереса в качестве поискового признака боратного оруденения из-за сложности его диагностики и большой редкости.

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОРА И ОЛОВА В МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНАХ И ИХ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ

Изложенный материал характеризует сложную эволюцию геохимии бора и олова в процессах формирования магнезиальных скарнов и оруденения в них. Как эндогенные, так и гипергенные процессы определяют различие минеральных форм нахождения обсуждаемых элементов. В результате выявляется либо общность геохимического поведения и бора, и олова с образованием станноборатов, либо их минерального, но не пространственного разобщения, что еще раз на примере магнезиально-скарновых по природе месторождений подчеркивает общеизвестное правило постоянного сонахождения бора и олова в касситеритовых месторождениях иных формационных типов. В сопоставлении с ними яркой особенностью магнезиально-скарновых месторождений является комплексность руд, использование которых лишь в исключительных случаях предопределяет извлечение одного элемента и требует разработки новых технологических процессов и освоения новых минеральных типов руд олова, бора и других элементов.

В настоящем разделе кратко характеризуются физико-химические условия образования магнезиально-скарновых месторождений бора и олова и аспекты геохимического прогнозирования, целенаправленного поиска и оценки перспективности обнаружения разных минеральных видов борного и борооловянного оруденения. Изучение химических форм миграции бора и олова, физико-химических параметров скарно- и рудообразования, установление полей устойчивости рудных минералов и данные об избирательном замещении конкретных по петрохимическому составу пород разными по составу типами руд на разных этапах эндогенного минералообразования являются необходимыми в прикладной геохимии, определяют ее эффективность. Результаты исследования магнезиально-скарновых по природе месторождений являются несомненным тому подтверждением.

Глава 7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОРА И ОЛОВА

Изложенные материалы исследования свидетельствуют о сложной эволюции минеральных форм нахождения петрогенных и рудных элементов в процессах эндогенного формирования магнезиально-скарновых месторождений бора и олова, претерпевающих изменение и в гипергенных условиях. В этом аспекте рассматриваемые скарновые месторождения не имеют аналогов: становление оруденения, начинающееся на магматическом этапе, продолжается и видоизменяется на фоне эволюции pH постмагматических растворов с понижением температуры, не минуя и экзогенного этапа.

В отношении конкретных, в том числе и сопряженных в пространстве, рудных зон, месторождений, рудных полей и регионов прохождение эндогенных процессов в отношении их представительности не является идентичным, что отражает реальные различия тектонических условий формирования месторождений, различия фациальной принадлежности взаимодействующих магматических и осадочных пород и различия глубины становления скарнов и оруденения. Тем не менее даже при этом устанавливаются отчетливые тенденции последовательности прохождения всех стадий минералообразования, но выраженных с различной отчетливостью.

Существует мнение, что скарны как таковые являются лишь благоприятной средой для отложения оруденения при отсутствии генетической связи между процессами скарно- и рудообразования. Эта точка зрения высказывается в ряде исследований, в которых, к сожалению, отсутствуют геохимически обоснованные данные об эволюции минеральных форм нахождения петрогенных и рудных элементов. Не отрицая как таковую возможность локальной генетической разобщенности скарно- и рудообразования в регионах проявления разновозрастных интрузий, необходимо отметить, что это не может не вызвать повторения стадий минералообразования, а следовательно, может быть установлено тщательным исследованием. Это убеждение основано на отсутствии безрудных магнезиальных скарнов, показанном в настоящей работе; варьируют только масштабы оруденения.

Определяющими физико-химическими факторами формирования оруденения являются температура, рН, окислительно-восстановительные условия, режимы углекислоты, сульфатной и сульфидной серы, химические активности бора, олова, железа, фтора, кремния и других петрогенных элементов и изменения их величин, а также временные соотношения этих факторов, определяющих состав и свойства эндогенных флюидов и растворов. Анализ физико-химических факторов образования боратных, борооловянных и оловянных руд в магнезиально-скарновых месторождениях, обнаруживающих и региональную изменчивость, и зависимость от литолого-тектонической обстановки, еще не может быть проведен на количественной основе и в настоящем разделе работы рассматривается с возможной детальностью в свете проведенных экспериментальных и геохимических исследований с позиций установленных закономерностей последовательного изменения химического состава и эволюционной преемственности слагающих их минералов.

Исследования В.Л. Барсукова [39, 40, 34, 35] положили начало систематическому геохимическому и физико-химическому изучению процессов формирования боратного оруденения в магнезиальных скарнах, что совпало с появлением первых обобщающих работ по минералогопетрографическому изучению этого типа месторождений Л.И. Шабынина [192, 195, 196 и др.].

Экспериментальные работы в этой области были проведены В.Л. Барсуковым и Г.Е. Курильчиковой [39, 40] по изучению ссайбелиитизации людвигита и бороносности серпентина и продолжены В.Л. Барсуковым и Н.Н. Дерюгиной [34, 35] по генезису котоита, ссайбелиита, датолита и данбурита. Этими исследованиями были впервые определены условия образования эндогенных минералов бора, слагающих промышленные концентрации в скарновых месторождениях, под воздействием гидротермальных растворов. Ранее эти и другие бораты (вонсенит, котоит, суанит) синтезировались сплавлением стехиометрических смесей слагающих их компонентов [104, 222, 311 и др.].

В дальнейшем исследовании по моделированию процессов образования эндогенных боратов в системах $MgO - B_2O_3 - H_2O - CO_2$, $MgO - FeO - Fe_2O_3 - B_2O_3 - H_2O - CO_2$ и $MnO - B_2O_3 - H_2O - CO_2$ в широком диапазоне изменения температуры, pH и давления углекислоты продолжались автором настоящей работы [3, 4, 6, 11, 15, 21], а по синтезу и исследованию боратов с применением стехиометрических смесей компонентов — И.Я. Некрасовым, А.П. Григорьевым, Е.Н. Диманом и другими учеными, данные которых по изучению магниевых, железных и оловянных боратных систем обобщены в книге "Изучение высокотемпературных боратов" [146]. Независимо от методических различий решения проблемы оба направления исследований привели к установлению общих тенденций, определяющих существование различных по составу боратов при сопоставимых граничных условиях эксперимента: температуре, pH и химических активностях (или концентрациях) бора в растворах.

Значительным вкладом в понимание физико-химических условий образования эндогенных (и скарновых в том числе) месторождений бора и олова являются исследования Г.Е. Курильчиковой, В.Л. Барсукова и других по экспериментальному изучению химических форм миграции бора и олова [99—103, 25, 26, 40]. Исследованиями установлено, что наиболее вероятными являются тетрабораты, гидроксофторобораты и гидроксофторостаннаты калия и натрия, состав которых коррелируется изменением pH, температуры и концентрациями компонентов гидротермальных растворов. Этими факторами определяются возможности мобилизации, миграции и отложения бора и олова при химическом взаимодействии с породами и минералами.

Наиболее информативными в отношении физико-химического анализа экзогенного образования боратов являются исследования А.В. Николаева [149], А.Д. Кешана [87], М.Г. Валяшко и Г.К. Годе [49] по изучению и синтезу гипергенных боратов и условий их осаждения из растворов в зависимости от pH. Все эти и другие экспериментальные данные привлечены для интерпретации физико-химических условий становления и преобразования боратного и борооловянного оруденения на магнезиально-скарновых месторождениях, рассматриваемых в настоящей работе.

Излагаемый материал не может отразить всего многообразия геохимического процесса формирования руд с учетом локальных и региональных его особенностей, но на основании анализа парагенезисов рудных и породообразующих минералов и экспериментальных данных о полях их устойчивости отражает реальные возможности объективной оценки наиболее выраженных тенденций постмагматического процесса.

Температурный режим формирования скарнов и оруденения

Влияние температуры на процессы скарно- и рудообразования выявляется на основе последовательных возникновения и эволюции минеральных парагенезисов, сменяющих друг друга, и данных экспериментального изучения, ограничивающих пределы их существования конкретными физико-химическими величинами.

Изученные проявления и месторождения боратных и борооловянных руд повсеместно обнаруживают генетическую связь с магнезиальными скарнами. Более того, отчетливо устанавливается наличие этого типа оруденения в пределах от абиссальной магнезит-энстатитовой фации до

шпинель-монтичеллитовой гипабиссальной фации включительно; этим фактом определяются пределы рассмотрения физико-химических факторов скарнообразования в настоящей работе. Условия становления скарнов магматической стадии на меньших глубинах (геленит-монтичеллитовой и ларнитовой фаций) обсуждаются в исследованиях В.А. Жарикова [71], А.А. Конева и В.С. Самойлова [91], В.В. Ривердатто [167, 168], Н.Н. Перцева [158] и других исследователей.

Становление первичной метасоматической зональности инфильтрационных: магнезиальных скарнов, рассмотренных в первой части настоящей работы, происходит либо в контактовом ореоле гранитного расплава, либо в зонах региональной гранитизации, что однозначно свидетельствует о температуре этого процесса, хотя бы несколько превосходящей эвтектику гранитного расплава. Отсутствие признаков закалки на контакте гранитов с вмещающими породами предопределяет значительный прогрев последних в прогрессивную стадию метаморфизма, проявленный в значительной мраморизации доломитов и в ороговикании литологически неоднородных толщ во время внедрения плутонов. Интенсивность явлений прогрессивного метаморфизма наиболее значительна в областях региональной гранитизации и наименьшая в приповерхностных контактах. Аналогичная тенденция при прочих равных условиях (например, тектонической монолитности доломитов) выявляется и в увеличении суммарной мощности магнезиальных скарнов от приповерхностных их проявлений к регионам развития абиссальных их фаций. Это является отражением и длительности существования расплава. Появление в гипабиссальных контактах гранитов их разностей повышенной основности или щелочности, вплоть до габбро-диоритов и уртит-йолитов, свидетельствует о начальных температурах гранитов, превышающих их точку плавления и занимающих промежуточное положение между таковой для гранитов и базальтов. Зависимость температуры плавления последних от давления отражена на диаграмме равновесий высокотемпературных скарновых ассоциаций (рис. 41), построенной А.В. Жариковым на основании экспериментальных исследований советских и зарубежных ученых.

В отношении конкретного региона — хр. Тас-Хаяхта в Якутии, которому в настоящей работе уделено значительное внимание, следует отметить, что по данным изучения магнезиальности кальцита как геологического термометра становление зоны периклазовых мраморов — оценивается значением $650-660^{\circ}\text{C}$, а скарнов — несколько более $750-760^{\circ}\text{C}$ [81, 157, 158]. Эти данные характеризуют безмонтичеллитовые проявления скарнов Верхне-Терехтяхского гранитного массива, с которым генетически связаны проявления бора и олова региона и который формировался на глубине около 1,5 км при общем давлении около 400 бар [158]. Интенсивная мраморизация доломитов и ороговикание литологически неоднородных толщ в контактовом ореоле гранитов позволяют рассматривать эти данные как минимальные для этой фации глубинности (см. рис. 41), так как появление монтичеллитовых пород в этом же регионе требует более высоких температур. По данным А.А. Конева и В.С. Самойлова [91], становление скарнов геленит-монтичеллитовой фации в контактах Тажеранской щелочной интрузии в Прибайкалье оценивается $850-880^{\circ}\text{C}$ при давлении около 420 бар; предполагая, что кристаллизация нефелиновых сиенитов Тажерана происходит при $600-620^{\circ}$, авторы исследования определяют температурный интервал становления скарнов магматической стадии $200-250^{\circ}$, относя к таковым и их

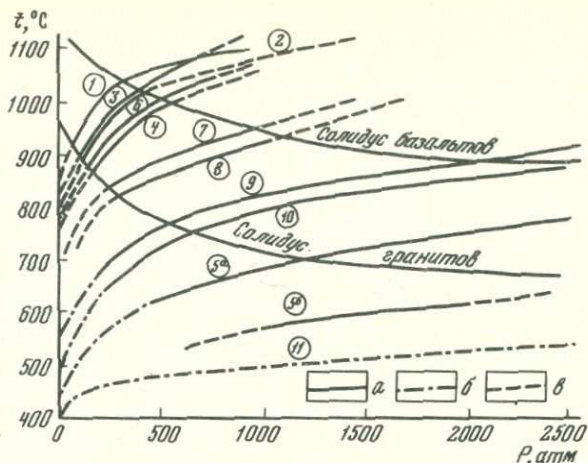


Рис. 41. $T-P$ диаграмма моновариантных равновесий некоторых скарновых минералов (по данным В.А.Жарикова)

1 — ларнита, 2 — ранкинита, 3 — спуррита, 4 — тиллита, 5 — волластонита, 6 — мервинита, 7 — мелилита, 8 — монтичеллита, 9–10 — периклаза, 11 — диоксида; кривые: а — экспериментальные, б — расчетные, в — предполагаемые. Указаны кривые солидуса насыщенных водой расплавов гранитов и базальтов

разности паргаситового состава. Интерпретация данных проведена по сопоставлению скарновых парагенезисов и полей их существования на $T-P$ диаграмме, подобной рис. 41.

Фациальная изменчивость минерального состава магнезиальных скарнов, выраженная в появлении типоморфных парагенезисов, устойчивых в определенных $T-P$ условиях и изученных экспериментально, позволяет при характеристике более глубоких гипабиссальных и абиссальных скарновых контактов принимать за минимальные температуры становления инфильтративных скарнов температуру консолидации приконтактных гранитов. При этом необходимо отметить, что при характеристике фаций глубинности магнезиальных скарнов утрачивается истинный смысл понятия "безволластонитовой" фации, широко распространенный в литературе для отражения ее физико-химического обозначения среди иных фаций. Появление волластонита в магнезиально-скарновой постмагматической колонке иное, чем в известковых скарнах: если в последних это зона непосредственного взаимодействия скарнирующего раствора с известняком (что и соответствует экспериментально изученным минеральным равновесиям), то в магнезиально-скарновых контактах волластонит-гроссуляровые постмагматические породы развиваются с замещением шпинель-фассаитового скарна на контакте с гранитом (хр. Тас-Хаяхта и Шотландия) или кремневых нодулей, заключенных в скарнированном доломите (Шотландия, Франция) и в этом плане утрачивается их фациальное типоморфное значение.

Температурные условия постмагматического минералообразования характеризуются температурами, равными и меньшими, чем температура консолидации приконтактных гранитов. Для большинства силикатных минеральных ассоциаций магнезиальных скарнов они экспериментально не изучены. В литературе есть много данных о синтезе силикатов в широком температурном интервале. Не подвергая их сомнению, отме-

тим, что их реальное использование затруднено. Последнее связано либо с использованием при эксперименте априори заданных концентраций, pH и других факторов, не осуществимых в природе, либо с отчетливым температурным несогласием с реально наблюдаемой эволюцией минеральных форм нахождения в процессе формирования скарноворудных залежей. Учитывая региональные и локальные различия температурного формирования оруденения на рассмотренных в работе месторождениях, отметим постоянное присутствие в составе руд эндогенных боратов, в том числе и оловосодержащих, поля устойчивости которых изучены экспериментально и место которых в процессе становления руд различного состава четко определено. Рассматривая это положение как основное, все иные минеральные формы нахождения петрогенных элементов также можно охарактеризовать в определенных температурных интервалах. Это представляется логичным, потому что поля устойчивости многих породообразующих минералов существуют от условий расплава до гипергенных (например, кальцит, доломит, магнетит и др.), а у других достаточно широки (фостерит, пироксены, амфиболы, гранаты). Необходимо учитывать и реакции гидратации (периклаза, суанита и др.).

Прохождение постмагматического рудообразования на фоне понижения температуры не исключает пульсации теплового потока, локального ее понижения с последующим повышением, что регистрируется в повторении и соналожении минеральных ассоциаций и подтверждено термометрическими исследованиями. В целом же изменение температуры происходит ретроградно и является одним из факторов эволюционной смены минеральных парагенезисов, что отражено в настоящей работе.

Изучение температурных пределов устойчивости эндогенных боратов при экспериментальном моделировании природного процесса [3, 4, 6, 11, 21] и их синтезе из паст слагающих компонентов [146] показало, что многие из них могут быть синтезированы из расплава (триклинный суанит, вонсенит и др.) или только из расплава (ночерит [146]) или возникнуть под воздействием сухих возгонов, как это имеет место в вулканических областях Италии (ночерит, ферручит, авагодрит и др.). При характеристике постмагматического минералообразования эти данные применительно к скарновым месторождениям являются исключением, но представляют определенный интерес при анализе технологических процессов производства стекол: котоит и людвигит диагностированы в измененных участках магнезиальной футуровки печей [86].

При характеристике эволюционного изменения состава оруденения большое значение приобретают данные о температурных границах существования эндогенных боратов ниже 650–600°С. Сопоставление имеющихся данных (табл. 31) показывает, что даже при методически разных решениях задачи устанавливаются более чем сопоставимые температурные границы полей устойчивости боратов. Различие есть только в некоторых опытах, где изучалось развитие ссайбелиита по бруситу, показавших более высокие температуры образования бората. Эти данные не противоречат возникновению ранних генераций ссайбелиита с замещением рассматриваемых в работе метабората магния, суанита и котоита при отсутствии такового в отношении людвигита.

Следовательно, следует рассматривать суанит как наиболее устойчивую форму минерального нахождения бора при температурах выше 450°С, допуская возможность существования метабората магния в абиссальных месторождениях, испытывавшего полную ссайбелиитизацию в границах поля суанита. Ниже 450 и до 300° устойчив котоит. Наблюдаемое

Таблица 31

Температура образования эндогенных боратов по данным экспериментальных исследований

Минерал	Температура образования по данным работ			
	[38, 34]	[3, 4, 6, 11, 21]	[146]	[130]
Суанит	—	500–450°	500–450	—
Котоит	400	400–350	400–350	—
Джимбоит	—	400–350	—	—
Ссайбелиит	160–400	200–350	до 430	—
Магнезиолюдвигит	—	—	700	—
Людвигит, $f = 25\%$	—	—	500	440*
Людвигит, $f = 50\%$	—	450	450	—
Вонсенит, $f = 75\%$	—	350	350	—
Вонсеит, $f = 100\%$	—	250–200	300–200	—
Sn-людвигит, $f = 50\%$	—	—	550	—
Гулсит, $f = 50\%$	—	—	550	—
Пайгеит, $f = 100\%$	—	—	300	—
Норденшильдит	—	—	250–300	—
Карбонатоборат (сахайт)	—	300	250–500	—

Примечание. А.А. Маракушевым приведены данные о температурах декриптации (*) форстерита — 560°, клиногумита — 445°, магнетита — 450, 340 и 320°, пирита — 250° и халькопирита — 270°, характеризующие контактовые ореолы месторождения Лебединое, Алданский щит.

на уч. Кид в хр. Тас-Хаяхтах замещение котоитового мрамора суанитом определяется локальным увеличением температуры минералообразования или, что не исключено, увеличением химической активности бора в растворах в пределах узкой температурной зоны сосуществования котоита и суанита (первое положение подтверждено нами экспериментально). Температурный интервал стабильности котоита соответствует интервалу ранней ссайбелиитизации суанита, которой предшествует замещение суанита людвигитом. Верхняя граница появления котоита совпадает с локальным развитием алюминийсодержащего магнезиолюдвигита по шпинели, но замещение котоита магнезиолюдвигитом предшествует его ссайбелиитизации. Сингенетичные этим изменениям силикатные ассоциации, рассмотренные в тексте работы, составляют в целом типоморфные образования ранней щелочной стадии, смена которой кислотной стадией фиксируется появлением малофористого флюоборита; экспериментальные данные о температурных пределах его существования отсутствуют, составляя, вероятно, около 300–250°С. Границы устойчивости магнезиогулсита не установлены, но есть все основания полагать, что они характеризуются таковыми для магнезиолюдвигита (450–400°С); синтез гулсита осуществлен при 600–550° [146], что соответствует полю существования нессайбелиитизированного суанита и, следовательно, замещению последнего людвигитом.

Проявление кислотной стадии эндогенного минералообразования отчетливо фиксируется увеличением железистости боратов и силикатов. Типоморфными боратами этого этапа являются последовательно возникающие сахайт, харкерит, пайгеит, норденшильдит и вонсенит. Экспе-

риментально показано, что поле устойчивости сахаита ограничено температурами 500–200°С [147]. Отчетливое развитие сахаита по котоитовым мраморам с наследованием и переотложением магнезиолюдвигита и изменением железистости последнего [22] действительно подтверждает начало этого процесса около 350–400° [4], когда магнезиолюдвигит еще устойчив, но поле устойчивости харкерита, экспериментальные данные о котором отсутствуют, совпадает с полем устойчивости вонсенита при соблюдении значительного по сравнению с сахаитом понижения щелочности гидротермальных растворов (по крайней мере до нейтральных значений pH). Нижний температурный предел существования пайгеита определяется 350°, что фиксируется его преобразованием из моноклинного в ромбический борат (в вонсенит [146]). Этот процесс, широко проявленный в замещении пайгеита вонсенитом с появлением норденшильдита [12, 13], происходит в средах, близких к нейтральным. Норденшильдит в интервале 300–250° становится неустойчив с образованием касситерита и боратов кальция [146]. Сульфидная минерализация отлагается только на среднетемпературном этапе, сфалерит-пирротинная и станнитовая ассоциации которых отлагаются в интервале 320–200°С и не требуют значительного увеличения кислотности растворов, максимум которых отвечает развитию топаз-станнитовой минерализации.

Процессы гистерогенного разложения карбонатоборатов, харкерита и боратов серии людвигита — вонсенита ограничиваются температурами 250–150°С, соответствуют поздней щелочной стадии эндогенного минералообразования, заключительные фазы которой характеризуются бруситизацией, хлоритизацией и карбонатизацией ссайбелиита.

Кислотность—щелочность гидротермальных растворов

Изменение щелочности—кислотности эндогенных растворов в значительной мере, но не изолированно от иных интенсивных параметров, определяет эволюцию минеральных форм нахождения бора и олова при становлении оруденения в скарнах. Экспериментальным моделированием процесса образования эндогенных боратов [3, 4, 6, 21] это со всей очевидностью доказано в отношении магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита (см. рис. 42), но не является столь очевидным в отношении боратов магния. Действительно, суанит, котоит и ссайбелиит в пределах температур полей их устойчивости могут быть синтезированы и в щелочных, и в нейтральных, и в кислых средах, что невозможно в отношении магнезиально-железистых боратов: магнезиолюдвигит и людвигит образуются только в щелочных средах при температурах не менее 400°С, а вонсенит в том же интервале температур — в нейтральных и кислых средах. При меньших температурах вонсенит устойчив и в умеренно щелочных средах.

Сопоставление этих экспериментальных данных с последовательностью образования боратов на природных объектах позволяет более четко ограничить пределы изменения pH гидротермальных растворов нейтральными и умеренно щелочными значениями на ранней щелочной стадии эндогенного минералообразования. Возможность использования в качестве индикатора щелочности—кислотности среды минералов переменного состава сопряжена с необходимостью учета влияния Eh, а также химических активностей железа, олова, фтора и других элементов в эндогенных растворах, о чем почти отсутствуют экспериментальные данные. Казалось бы, что высокожелезистые разности вонсенита и пайгеита сви-

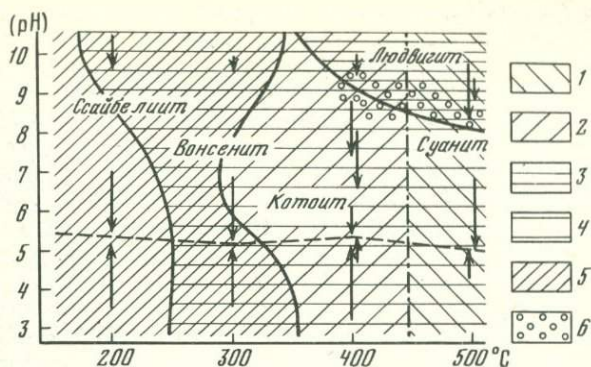


Рис. 42. Поля устойчивости эндогенных боратов в зависимости от температуры и рН гидротермальных боросодержащих растворов

1 — суанита, 2 — котоита, 3 — людвигита, 4 — вонсенита, 5 — ссайбелиита, 6 — флогопита; пунктиром указаны равновесные значения рН растворов и боратов

детельствуют об их образовании из максимально кислых растворов, но их ассоциация с салитами и андрадитом при наличии избыточного кальцита позволяет говорить только о нейтральном значении рН эндогенных растворов. Не исключено, что максимальные значения кислотности растворов фиксируются отложением фтороборатов (ночерита) и сульфатов (ангидрита), локально проявленных в скарновых месторождениях, тогда как кварц и сульфиды, вероятно, не являются показателями кислотности процесса, что следует из данных об их синтезе в щелочных и нейтральных средах.

Недостатком объективных данных о щелочности—кислотности природного минералообразования обусловлены поиски путей их оценки. Один из них предложен А.В. Жариковым [73] по величинам условного потенциала ионизации минералов, вычисляемого на основании химического состава минералов. Этот метод позволяет оценивать различие минералов и их парагенезисов в отношении их ацидофобности или ацидофильности, сопоставлять минералы переменного состава с учетом этой тенденции. Дискуссионность метода заключена в невозможности сопоставления вычисленных величин со значениями рН и в неучтенности влияния полиморфных изменений минералов с переходом в иные классы симметрии. В конкретном случае на примере крайних членов боратов серии людвигита — вонсенита и гулсита — пайгеита, принадлежащих к ромбической и моноклинной сингониям и проявляющих различную, но отчетливую ацидофобность и ацидофильность парагенезисов, их различие не проявлено в величинах условных потенциалов ионизации. Несмотря на эти и другие ограничения метода В.А. Жарикова, он применен в настоящей работе для сопоставления наиболее распространенных минералов с учетом изменения их состава и последовательности образования для качественной оценки среды их возникновения (см. рис. 26, табл. 2, 26), включая и характеристику скарнообразования магматического этапа (см. рис. 6). Приведенные данные не противоречат ни приведенному в тексте работы материалу, ни общим закономерностям качественных топологических диаграмм Е.Н. Граменицкого [59] для характеристики режима кислотности и химической активности фтора в постмагматических растворах применительно к парагенезисам флюоборита и магниезиальных скарнов.

Изменение величин условного потенциала ионизации (Y , ккал/моль) свидетельствует, что наименьшие значения рН лишь для метабората магния располагаются в кислой области при становлении суанитового оруденения в нейтральных средах, а котоитового — в щелочных. Последнее фиксируется сонахождением котоита с магниолюдвигом, синтезированного только в щелочных средах. Дальнейшее формирование раннего боратного оруденения происходит в умеренно щелочных условиях (появление малофтористого флюоборита и развитие реакционного магниолюдвига и людвига) на фоне постепенного понижения рН до нейтральных значений (преобразование людвига в вонсенит). Совпадение в целом полей устойчивости ромбических и моноклинных магниально-железистых боратов указывает на близость условий их существования при большей ацидофильности серии гулсита — пайгеита. Максимальная кислотность растворов отражена в развитии данбурита по котоитовому мрамору, что отмечалось на проявлении Кеберенья в хр. Тас-Хаяхта, и разложении пайгеита с новообразованием норденшильдита на месторождениях Аляски, США. На большинстве месторождений проявление кислотной стадии имеет место под воздействием растворов, близких к нейтральным (см. рис. 26).

Значения рН растворов поздней щелочной стадии близки к нейтральным и лишь несколько превышают значение 200 ккал/моль. В этом находит свое отражение нейтрализующее действие карбонатов, постоянно присутствующих в скарнах и рудах.

Режим кислорода, серы и углекислоты

Изменение режима кислорода и серы в эндогенных растворах обнаруживает почти те же закономерности, что и изменение рН и, за редким исключением, может быть прослежено в эволюции минеральных форм нахождения железа, что подробно рассмотрено в тексте работы.

В постмагматических условиях двухвалентное железо фиксируется только в суаните, а максимальное окисление железа — образованием магниоферрита и магниолюдвига (магниогулсита). Изменение степени окисления железа фиксируется изменением отношения $FeO : Fe_2O_3$, проходит через отмеченный максимум и достигает наименьших значений при отложении вонсенита (пайгеита) (см. табл. 12). Минимально окисленные формы железа фиксируются в процессе известково-скарнового наложения в появлении салита, феррофлогопита и железистых роговых обманок, содержащих переменные количества трехвалентного железа. В составе распространенных сульфидов (арсенопирите, пирротине, халькопирите) железо полностью или частично является трехвалентным. Двухвалентное железо отмечено только в станнине (при четырехвалентном состоянии олова) и сфалерите. В позднюю щелочную стадию режим кислорода достаточен для новообразования по железистым боратам и силикатам магнетита, а локально и гематита. Двухвалентное железо отмечается только в новообразованиях марказита на фоне окисления серы и в сосуществовании с магнетитом, что рассмотрено при характеристике гистерогенного изменения магниально-железистых боратов.

В режиме серы отмечается та же тенденция: наиболее ранними формами ее нахождения являются сульфаты (ангидрит). Отложение сульфидов характеризует среднетемпературный этап формирования эндогенного оруденения, фиксирующий ее наиболее восстановленные формы, а в

позднюю щелочную стадию имеет место ее окисление с появлением дисульфидов, а затем и сульфатов (при изменении боратов).

Эволюционное изменение минеральных форм нахождения петрогенных и рудных элементов в процессе формирования скарнов и оруденения фиксирует изменение химических активностей этих элементов.

В становлении магнезиальных скарнов магматического этапа отчетливо проявляется максимальная химическая активность алюминия, входящего не только в состав плагиоклазов плагиоклаз-пироксеновой зоны скарнов и шпинелей (на удалении от контакта с расплавом), но и в пироксены (фассаиты). На постмагматическом этапе имеет место только изменение минеральных форм его нахождения на месте ранних алюминий-содержащих пород.

Почти аналогично поведению кремния, фиксируемого образованием скарновых силикатов пород. Широкое проявление замещения силикатов рудными минералами (магнетитом, боратами и сульфидами) тем не менее свидетельствует о сохранении его миграционных способностей в постмагматическом минералообразовании. Об этом же говорит и отмеченное в работе замещение ссайбелиита серпентином и хлоритами, развитие которых фиксирует локальное увеличение химической активности кремния. Конечные стадии минералообразования характеризуются карбонатизацией силикатов (гумитов, пироксена, везувиана).

Максимум химической активности бора фиксируется в постмагматическом процессе становлением эндогенных боратов, включая сахаит и харкерит, что подробно рассмотрено в тексте работы (см. рис. 23), и характеризует явления ранней щелочной стадии. На магнезиально-скарновых месторождениях отложение сульфидов не сопровождается боратной минерализацией, а на поздней щелочной стадии ранние эндогенные бораты испытывают гистерогенное преобразование с последующим замещением поздних боратов силикатами и карбонатами.

Увеличение химической активности фтора фиксируется минеральными парагенезисами уже на ранней щелочной стадии в образовании гумитов, флогопита. Максимальные ее значения характеризуют возникновение высокофтористых флюоборитов, ассоциирующих с кальцитом, а тем более с флюоритом и селлаитом. Максимальное проявление процесса грейзенизации на магнезиально-скарновых месторождениях находится в прямой связи с изменением фтористости гидротермальных растворов, характеризует кислотную стадию процесса и локально позднюю щелочную стадию его.

Значительно варьирует и химическая активность олова в гидротермальном процессе формирования месторождений. Исследование минеральных форм накопления олова на обсуждаемых месторождениях показало его присутствие в кислородных соединениях и в станине только в четырехвалентном состоянии при отчетливом замещении в первых трехвалентного железа. Изоморфная емкость железосодержащих минералов в отношении олова является функцией температуры их образования, вследствие чего на среднетемпературном этапе возникают его собственные минеральные формы нахождения (норденшильдит, касситерит и станин). Сульфид двухвалентного олова (герценберgit, тиллит) не обнаружен в изученных месторождениях. Вхождение олова в бораты и силикаты не достигает пределов их изоморфной емкости, установленной экспериментально, и подтверждает возрастающую химическую активность олова, фиксируемую в максимальных ее проявлениях в развитии норденшильдита и касситерита, но ее уменьшение при отложе-

нии сульфидов. Поздняя щелочная стадия, вероятно, характеризуется минимальными значениями химической активности олова, так как на этом этапе минералообразования лишь изменяются формы его нахождения, отмеченные появлением станнатом и варламовита.

Для решения роли химической активности этих и других элементов в эндогенном минералообразовании необходимо проведение целенаправленных экспериментальных исследований.

Изменение режима химической активности углекислоты отчетливо проявляется как в становлении метасоматической зональности магнезиальных скарнов, так и в различии минеральных парагенезисов магнезиальных боратов по их фациям глубинности. Процессы скарнообразования магматической и постмагматической стадий и формирования раннего боратного оруденения с замещением кальцифиров и доломитов являются процессами, идущими с удалением углекислоты в значительных количествах. Эта же тенденция сохраняется при отложении гидроксофторборатов и фторидов кальция и магния, замещающих доломит и кальцит в скарнах и кальцифирах. Частичная фиксация CO_2 в постмагматическом процессе имеет место при скаполитизации плагиоклазсодержащих пород и развитии карбонатосиликатов (спуррита, тиллита и других в фации наименьших глубин) и карбонатоборатов до карбонатоборатосиликатов (минералы серии сахаита — харкерита и боркарита в фации малых глубин). Это же наблюдается при замещении шпинели и алюминийсодержащего магнезиолюдвигита гидроталькитом (во всех фациях глубинности). Эти и другие силикаты на поздних фациях гидротермального минералообразования испытывают различную по интенсивности карбонатизацию, проявленную и в гипергенных условиях.

В совокупности этих минеральных преобразований отражается изменение в поведении углекислоты: слабой на ранних этапах скарно- и рудообразования, но соизмеримой с кремневыми и борными кислотами на средних этапах, а при понижении температуры растворов вытесняющую и кремневые, и борные кислоты из их соединений. При высоких температурах значительна роль CO_2 , а при их понижении возрастает роль карбонат- и бикарбонат-ионов, что фиксируется изучением газово-жидких включений в минералах или, как указано ранее, составом минералов.

Техническими возможностями определялись экспериментальные исследования влияния давления CO_2 на образование эндогенных боратов, в частности котоита и джимбоита (марганцевого аналога котоита), поля устойчивости которых ограничены температурами $450-300^\circ$, в то время как карбонатосиликаты образуются при больших температурах.

Изучением месторождений бора установлено, что котоитовая минерализация характеризуется только гипабиссальные месторождения малых глубин, но отсутствует в абиссальных, где развит суанит. Сопоставление позиции котоита на различных месторождениях показало, что этот борат появляется в непосредственных контактах монолитных доломитов с гранитоидами только в условиях малых глубин (до шпинель-монтичеллитовой фации, где интенсивно замещается сахаитом) или в тектонически ослабленных зонах, тяготея к рудным и скарноворудным телам инфильтрационных скарнов. Так, например, на проявлении руч. Кид в хр. Тас-Хаятах котоит обилен в обрамлении скарновых труб, но отсутствует в непосредственных контактах скарнированных доломитов с гранитоидами, т.е. отчетливо приурочен к зонам пониженного давления в участках локальных тектонических нарушений над апикальными выступами гранитоидов.

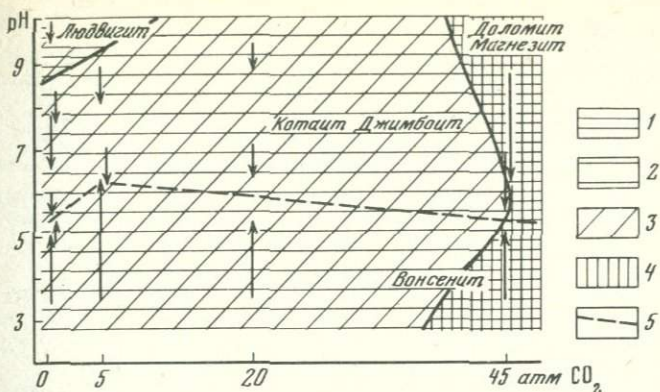


Рис. 43. Поля устойчивости эндогенных боратов и замещаемых ими минералов в зависимости от давления CO_2 и pH борсодержащих растворов при 400°C
 1 — людвигита, 2 — вонсенита, 3 — котоита и джимбоита, 4 — доломита и магнезита, 5 — равновесные значения pH борсодержащих растворов и боратов

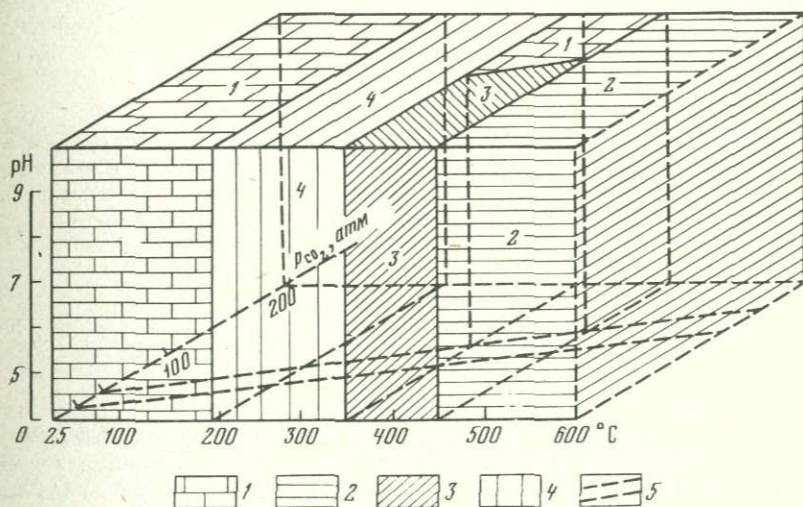


Рис. 44. Объемная диаграмма полей устойчивости магниезных боратов в зависимости от pH растворов, давления CO_2 и температуры в системе $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$
 1 — магниезные карбонаты, 2 — суанит, 3 — котоит, 4 — ссайбелиит, 5 — изменение давления CO_2 в зависимости от температуры

Исследование системы $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ при температурах 500 и 400°C позволило установить количественные пределы устойчивости котоита от давления CO_2 [4, 6, 11, 21]. Графическое отображение полученных данных приведено на рис. 43 и 44, поясняемых табл. 32. Выбор температур определялся оптимальными условиями существования суанита (500°) и котоита (400°) как продуктов замещения магниесодержащих карбонатов (см. рис. 42).

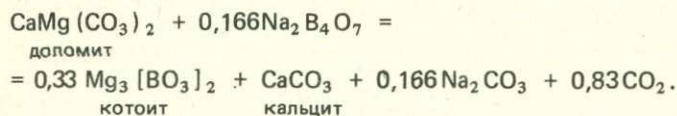
Таблица 32

Экспериментальные данные по синтезу эндогенных боратов магния [11]

Номер опыта	рН раствора до опыта*	P _{CO₂} , атм	T, °C	Исходные вещества	Продукты опыта			Примечание
					ссайбелиит	котоит	суанит	
84	9,45	50	225	Магнезит	+	—	—	Полное замещение
85	4,3	50	225	То же	+	—	—	То же
86	9,45	50	300	"	+	—	—	"
87	4,3	50	300	"	+	—	—	"
70	9,45	0	400	Котоит	—	+	—	Не изменен
35	9,00	5	400	Доломит	—	+	—	Полное замещение
36	9,00	20	400	То же	—	+	—	Мало изменен
34	9,00	45	400	"	—	—	—	Не изменен
69	9,45	0	500	Котоит	—	—	+	Полное замещение
				Суанит	—	—	+	Не изменен
73	9,45	50	500	Магнезит	—	—	+	Полное замещение
74	9,45	55	500	То же	—	—	+	То же
				Котоит	—	—	+	"
75	4,3	55	500	Магнезит	—	—	+	"

*В качестве борсодержащих растворов использовались концентрированные растворы буре (рН = 9,45) и борной кислоты (рН = 4,3). Опыты проводились в автоклавах емкостью 220 см³.

Установлено, что изменение давления CO₂ в автоклаве не оказывает влияния на замещение карбонатов магния суанитом и ссайбелиитом, тогда как котоит не развивается по карбонатам, если давление углекислоты превышает определенный предел, т.е. приведенная ниже реакция не осуществляется:



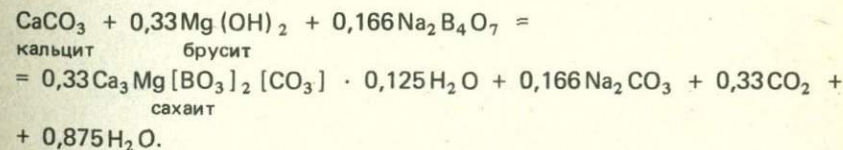
Добавление малых количеств CO₂ в автоклав не оказывает какого-либо влияния на замещение доломита котоитом, но его количества, превышающие 80 атм при 400° (что соответствует 20 атм при 25°C), вызывают замедление этого процесса, вплоть до полного его прекращения при давлении CO₂, равном 110 атм (45 при 25°). Аналогичные опыты, проведенные при температурах 500, 300 и 225°, при количественно равных или даже больших добавках CO₂ (см. табл. 30) показали, что интенсивность замещения карбонатов суанитом или ссайбелиитом не изменялась.

Экспериментально установленная абиссофобность котоита не является исключительной особенностью этого минерала. Широко распространенные проявления сахаита в хр. Тас-Хаяхта и в Селенняхском кряже занимают более высокие гипсометрические уровни по сравнению с иными проявлениями котоита вне сахаитовых пород. О частичном совпадении температурных условий образования этих минералов, по крайней мере в интервале 400–350°, можно судить по образованию карбонатоборатов при случайной или преднамеренной утечке углекислоты в процессе эксперимента [21]. Это же следует из данных И.Я. Некрасова и С.В. Малинко [147] о синтезе сахаита из стехиометрических смесей компонентов,

	Продукты опыта			Примечание
	ссайбелиит	котоит	суанит	
	+	—	—	Полное замещение
	+	—	—	То же
	+	—	—	"
	+	—	—	"
	—	+	—	Не изменен
	—	+	—	Полное замещение
	—	+	—	Мало изменен
	—	—	—	Не изменен
	—	—	+	Полное замещение
	—	—	+	Не изменен
	—	—	+	Полное замещение
	—	—	+	То же
	—	—	+	"
	—	—	+	"

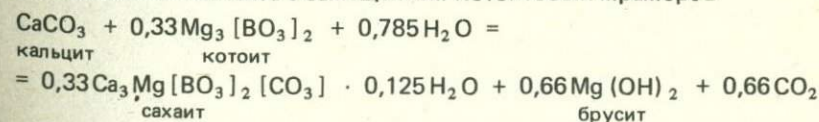
соответствующих составу карбонатобората, т.е. при минимально-необходимых количествах углекислоты.

Учитывая возрастающую диссоциацию углекислоты с понижением температуры на фоне уменьшающейся роли CO₂, оказывается возможным представить образование сахаита по бруситовым (периклазовым) мраморам вне температур, благоприятных для отложения котоита, основываясь на устойчивости сахаита в интервале 300–200°C [147]. Источником магния в приводимой реакции является избыток Mg(OH)₂, превышающий объем периклаза при его бруситизации и составляющий около трети объема псевдоморфоз:



Сопоставления реакций образования котоита и сахаита свидетельствуют об их различии только в отношении количества освобождаемого CO₂, уменьшающегося при развитии сахаита. Рассматриваемому примеру соответствуют рудопоявления карбонатоборатов на участках Моральном и Снежном, образованных вне котоитсодержащих мраморов хр. Тас-Хаяхта.

Возникновение сахаита с замещением котоитовых мраморов



происходит на фоне понижения температуры гидротермальных растворов, но в пределах поля стабильности карбонатоборатов, за которыми явления карбонатизации становятся широко распространенными. Влияние давления CO_2 на образование карбонатоборатов и подобных им минералов количественно не изучены.

Давление CO_2 обуславливает и изменение железистости магнезиально-железистых боратов. Исследования системы $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2-\text{CO}_2$ при изменении давления CO_2 и количества кислорода, достаточных для окисления FeO в Fe_2O_3 , показали резкое уменьшение поля существования людовгита при расширении поля вонсенита с увеличением давления CO_2 до 110 атм при 400°C , что показано на рис. 43 [3, 4, 11, 21]. В природе это явление определяет возникновение андрадит-вонсенитовой ассоциации в наложенных известковых скарнах, сопровождающейся обильными новообразованиями кальцита, в нейтральных средах. Экспериментально это подтверждено Т.И. Шекиной при выполнении курсовой работы под руководством автора настоящего исследования.

Среда минералообразования и ее роль

Роль среды (минерального состава замещаемых пород, представленных различными химическими соединениями кальция, магния и железа) в становлении различного оруденения на скарновых месторождениях проявлена наиболее отчетливо и подробно рассмотрена в работе. Поэтому отметим лишь некоторые ее особенности. Постоянное присутствие кальцита как избыточного минерала обуславливает буферные свойства среды в сохранении умеренной щелочности растворов и в значительной мере нейтрализацию растворов "кислотной" стадии эндогенного минералообразования. Средой объясняется и сложная эволюция минеральных форм нахождения бора и олова в скарновых месторождениях и вовлечение в их состав магния и в меньшей, но значительной мере кальция. Исключение составляет только касситерит и некоторые сульфиды, развивающиеся с метасоматическим замещением породообразующих и рудных минералов, фиксируемых в их парагенезисах.

Изложенный в работе материал однозначно свидетельствует о потуплении рудоносных растворов со стороны магматического очага, а не вмещающих осадочных пород. Явления рудоотложения фиксируются как в скарнах, так и в их карбонатном обрамлении (табл. 33). Многочисленные данные позволяют сделать вывод, что боратная, боро-оловянная, касситеритовая, флюоритовая и сульфидная минерализация, даже при отсутствии таковой в силикатной части скарновых ореолов, проявлена с замещением карбонатов. Более того, котоитовые, сахаитовые, харкеритовые и флюоритовые проявления почти во всех случаях приурочены только к карбонатсодержащим породам, доломитовая или кальцитовая природа которых фиксируется составом этих минералов.

Следовательно, именно карбонаты как тип химического соединения магния или кальция являются наиболее легко замещаемой, высокорекреакционной средой, фиксирующей минимальные, но достаточные значения химических активностей бора, олова, фтора и других элементов в гидротермальных растворах. Этот факт достаточно хорошо подтвержден и экспериментальными исследованиями разных направлений.

Другими, менее реакционноспособными химическими соединениями являются окислы железа, алюминия, титана и т.д., весьма часто замещаемые магнезиально-железистыми, в том числе и оловосодержащими

Таблица 33

Максимальные количества эндогенных боратов, образованных при замещении зон магнезиальных скарнов

Эндогенные бораты	Замещаемые минералы			
	доломит	форстерит	диопсид	магнетит*
Количества новообразованных боратов, %				
Людвигит, $f = 50\%$	—	—	90	—
Людвигит, $f = 25\%$	52	160	—	100
Котоит	31	93	—	—
Суанит	38	115	46	—
Содержание B_2O_3 (в %) в рудах				
Людвигит, $f = 50\%$	—	—	14	—
Людвигит, $f = 25\%$	8	26**	—	16
Котоит	12	36	—	—
Суанит	16	40**	18	—

* В случае раннего развития магнетита.
 ** Из расчета 100% содержания бора в руде.

магнезиально-железистыми боратами и сульфидами. Это замещение требует больших по сравнению с карбонатами величин химических активностей рудообразующих элементов и также экспериментально подтверждено.

Развитие рудных минералов с замещением орто-, мета и других силикатов отвечает оптимальным условиям рудообразования и максимальным химическим активностям бора, олова, железа, серы и других элементов. Экспериментальное подтверждение этих широко распространенных на крупных месторождениях явлений еще недостаточно решено.

Л.И. Шабыниным [200, с. 51] ставится под сомнение правильность вывода о том, что доломиты являются наиболее легко замещаемыми боратами химическими соединениями магния. В доказательство им приводится снимок, где людвигит развивается в контурах и близ кристаллов клиногумита, заключенных в карбонатной матрице, не испытывающей замещения людвигитом (образец из месторождения Пионерское, Алданский щит). Этот снимок не может служить доказательством.

Месторождение Пионерское и приведенный материал нам знаком. Проявление магнезиолюдвигита ($f = 17-23\%$) отмечается только в кальцифирах, состав карбонатного материала в которых первоначально отвечал доломиту, но их преобразование в форстеритовые кальцифиры обусловило полное или почти полное образование кальцита, а последние ресурсы магния были поглощены преобразованием форстерита Mg_2SiO_4 в клиногумит $Mg_2SiO_4 \cdot 0,25Mg(F, OH)_2$. Именно по причине кальцитового (!) состава карбонатной матрицы развитие магнезиолюдвигита имело место по высокомагниевому силикату; образования по кальциту магнезиально-железистых боратов не происходит, даже если принимать во внимание их крайне железистые разности вонсенитового состава $Fe_{2.7}^{2+}Fe^{3+}BO_3O_2$, а тем более их магнезиолюдвигитовые разности $(Fe_{0.2}^{2+}Mg_{0.8})_2Fe^{3+}BO_3O_2$. Приведенный пример свидетельствует о проявлении на Пионерском месторождении более высокой химической активности бора в эндогенных растворах, чем это требуется для развития магнезиолюдвигита по доломиту, и указывает на возможность уста-

новления боратов магнезиолюдвигитового состава или малофтористых разностей флюоборита в породах сопредельных, но содержащих реликтовый доломит. Л.И. Шабынин может убедиться в этом при дополнительном просмотре материалов по этому и другим подобным месторождениям.

Л.И. Шабыниным утверждается, что нами [21] допускается образование боратов только по доломитам, что неверно. Наиболее крупные их промышленные залежи (за исключением котоитовых мраморов) возникают именно с замещением силикатов, что подробно рассмотрено и в настоящей работе. На таких месторождениях эндогенные растворы, характеризующиеся высокой химической активностью бора, освобождаются от него при реакции с вмещающими породами, что фиксируется отложением боратов с замещением ранних силикатов и окислов в скарнах. Лишь малая часть бора, реагируя по пути со скарнами, достигает карбонатного магнийсодержащего их обрамления (кальцифиров и доломитов), где отлагаются котоит, магнезиолюдвигит и флюоборит. В количественном отношении к общему количеству боратных руд удельный вес последних может быть весьма мал. Рудные концентрации эндогенных боратов в зонах кальцифиров и доломитов (включая высокомагнезиальные эндогенные бруситы или магнезиты) значительны на месторождениях котоита ряда регионов. Последний либо присутствует в виде вкрапленности в ранее доломитсодержащих мраморах, либо локально образует почти мономинеральные массы по гипогенным высокомагнезиальным минералам.

На многих месторождениях магнетита (Ново-Базановском, Трубачевском, XI участке, пади Токовой, Малом Медном Чайнике и Тайнинском в Забайкалье, Лебедином в Якутии, Копань на Урале, Яхтон в Узбекистане, Береговом в Киргизии, Сюрень-Ата в Узбекистане, Рид в шт. Вашингтон, Баване в шт. Юта, Крестморе в Калифорнии, США, и многих других) боратная минерализация имеет место только в доломитсодержащих кальцифирах, что полностью согласуется с данными экспериментальных исследований.

Химические формы миграции олова и бора

Химические соединения, в виде которых осуществляется миграция бора, олова и других элементов, фиксированных в минералах вмещающих пород и руд, рассматриваются как химические формы переноса при формировании месторождений этих элементов.

Проведенное ограничение температурного режима отложения рудных минералов и пределов изменения рН гидротермальных растворов позволяет обратиться к экспериментальным данным о химических формах миграции этих элементов, что уже отражено в приведенных в тексте реакциях их образования.

Изложенный ранее материал свидетельствует об эволюционном изменении минеральных форм нахождения бора и олова. Оба элемента в последних могут присутствовать одновременно (в магнезиально-железистых боратах и норденшильдите) либо образовывать самостоятельные, но сосуществующие минералы (флюоборит и касситерит, турмалин и касситерит, данбурит и малайяит и т.п.). С этими минералами почти постоянно ассоциируют и фторсодержащие, где фтор либо входит в состав силикатов (гумиты, флогопиты и слюды, топаз, везувиан и др.), либо образует самостоятельные минералы: флюорит CaF_2 и селлаит MgF_2 .

Учитывая высокую миграционную способность калия, натрия и других щелочных элементов, следует признать, что сопутствующие или сингенетичные минералы бора и олова флогопиты, плагиоклазы, полевые шпаты, литиевые и другие слюды и прочие минералы фиксируют лишь некоторую часть щелочных элементов, в то время как большая их часть удаляется из зоны метасоматического преобразования пород и отложения руд в виде хлоридов и растворимых карбонатных соединений, участвуя в процессах декарбонатизации ранней щелочной и кислотной стадий постмагматического процесса, а ранее — и магматического замещения доломитов.

В процессах скарно- и рудообразования вплоть до замещения кальцита сульфидами проявляется буферирующая роль карбонатов кальция и магния, определяющая нейтрализацию кислых эндогенных растворов и поддержание определенного уровня pH растворов, редко выходящих за рамки умеренно щелочных или нейтральных. Наибольшая щелочность определенно фиксируется широким распространением магнезиолюдовита и людовита, включая их оловосодержащие разновидности и магнезиогулсит. Можно предполагать более чем ограниченное участие борной кислоты как формы миграции бора, в процессах становления и высокотемпературного преобразования боратного и бороолованного оруденения, но ее несомненное значение при гипергенном изменении сульфидсодержащих боратных руд.

С этих позиций наибольшую роль в становлении оруденения преобладают тетрабораты, а также гидроксофторобораты и гидроксофторостаннаты щелочных металлов, полностью удовлетворяющие этим условиям. Эти соединения в качестве химических форм переноса экспериментально изучены Г.Е. Курильчиковой применительно к гидротермальному рудообразованию [100–103]. Исследованием установлена отчетливая эволюция комплексных соединений этих элементов в зависимости от pH, температуры, концентрации фтора и солевого состава гидротермальных растворов и особенностей их строения. Показано, что при температурах до 300°C бор и олово в щелочных гидротермальных растворах в присутствии калия и натрия не образуют единых комплексных соединений, но выявлена буферная роль бора, стабилизирующего pH в процессе миграции этих элементов.

Исследованиями Г.Е. Курильчиковой установлено, что гидроксофторобораты существуют в области pH 7–8,4, а при больших значениях pH 8,4–11,4 устойчив тетраборат калия; в натриевых системах гидроксофтороборат устойчив при pH 7–8, а в пределах pH 8–12 представлены тетраборатом при возможном присутствии фтористого натрия. Гидроксофторобораты по составу отвечают $K_2 [B_3O_3F_4(OH)]$, $K_{1,5} [B_3O_3F_{0,5}(OH)_4]$ и $Na_3 [B_3O_3F_6]$, $Na_2 [B_3O_3F_3(OH)]_2$. Показано, что повышение температуры способствует упрочению фтор-связей.

Изучением растворимости гидроокиси олова-IV в нейтральных и щелочных растворах при 300°C установлено образование комплексов $Sn(OH)_3^+$, $Sn(OH)_3F^0$, $Sn(OH)_3F_3^-$, $Sn(OH)_4^0$, $Sn(OH)_4F^-$ и $Sn(OH)_4F_2^-$ калия и натрия. Степень гидролиза комплексов зависит от концентрации комплексобразователя и pH раствора: чем больше концентрация $(OH)^-$ и меньше концентрация F^- , тем полнее осуществляется гидролиз. Гидроксостаннаты $Sn(OH)_5^-$ и $Sn(OH)_6^{2-}$ обнаружены не были. Последнее представляет интерес для интерпретации истинного состава шoenфлайсеита $MgSn(OH)_6$ и его марганцевого, кальциевого и железистого аналогов, установленных в природе: если их формулы отвечают станнатам,

то их возникновение требует очень высокой щелочности, что маловероятно в условиях зоны гипергенеза; этот вопрос заслуживает экспериментального исследования.

Установленная Г.Е. Курильчиковой эволюция составов гидроксофторостаннатов и гидроксостаннатов калия и натрия в зависимости от pH и температуры гидротермальных растворов, а равно и возможность переноса олова карбонатными (но не бикарбонатными) комплексами: $\text{Sn}[\text{OH}]_x[\text{CO}_3]_y^{4-x-y}$ в интервале pH 10,7–11,6, соответствующий комплексу $\text{Sn}[\text{OH}]_3[\text{CO}_3]^-$, позволяет применить данные экспериментальных исследований и к расшифровке генезиса скарновых месторождений, включая появление оловосодержащих минералов в карбонатных породах, обрамляющих скарны, и не содержащих фторсодержащих силикатов, флюорита или селлаита. Отчетливое уменьшение растворимости гидроксофторокомплексов олова при pH 5,5–6 при 300°С (что соответствует pH 7,0–7,5 при 25°) по сравнению с более щелочными или более кислыми растворами, как показано Г.Е. Курильчиковой, соответствует отложению касситерита в зонах грейзенизации магнезиальных и наложенных известковых скарнов. Этот процесс характеризуется осаждением гидроокиси олова с последующей кристаллизацией касситерита. Степень кристалличности эндогенного касситерита на изученных месторождениях различна, но на Китильском месторождении в Карелии [185] установлены и частично раскристаллизованные, и коломорфные его агрегаты в ассоциации с полевым шпатом.

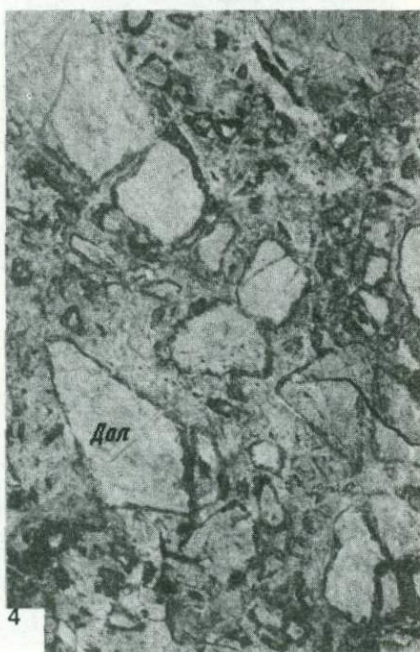
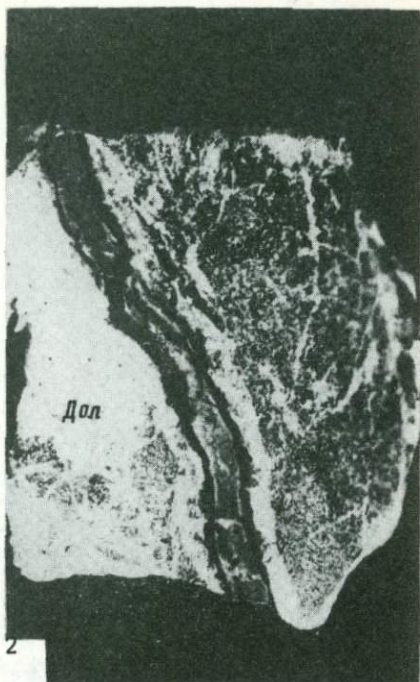
Экспериментально доказанные возможности сонахождения тетраборатов и гидроксофторостаннатов, а также гидроксофтороборатов и гидроксофторостаннатов щелочных металлов в широком интервале температуры и pH гидротермальных растворов и их взаимодействие с вмещающими породами определяют эволюционное изменение минеральных форм этих элементов на изученных месторождениях. При этом значительно влияние буферных свойств и тетраборатов в растворе и постоянного присутствия карбонатов в породах. Наличие карбонат- и бикарбонат-ионов поддерживает pH растворов на уровне 10,8 и 9,8 при 300°С [100]. Близкие им значения, отражающие изменение pH раствора, равновесного с доломитом и кальцитом соответственно, приведены В.Л. Барсуковым и А.П. Егоровым [36]. Различия в растворимости доломита и кальцита выявлены О.К. Янатьевой [215].

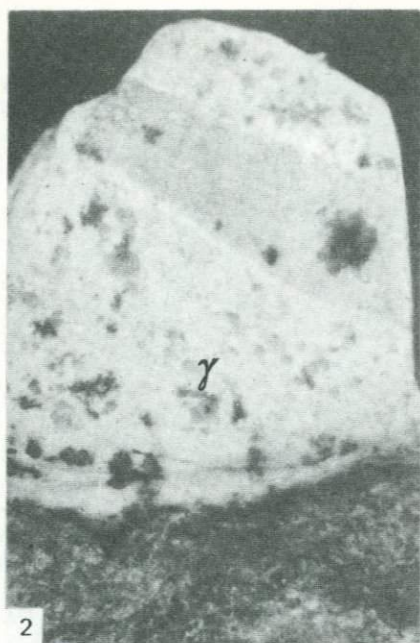
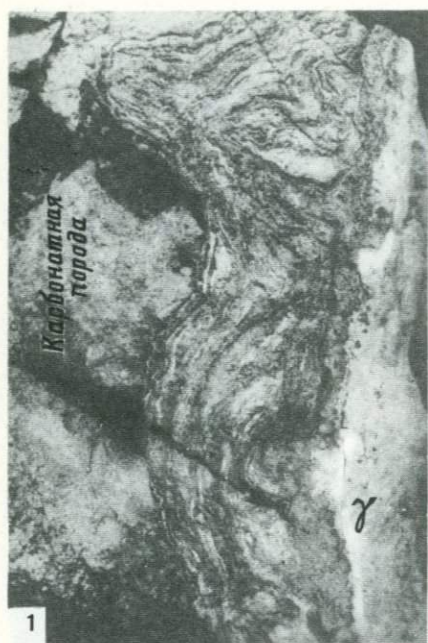
Отсутствие экспериментальных данных для больших значений температур еще не позволяет оценить влияния рассмотренных факторов во всем диапазоне эндогенного минералообразования, но возможно полагать, что отмеченные тенденции будут сохраняться.

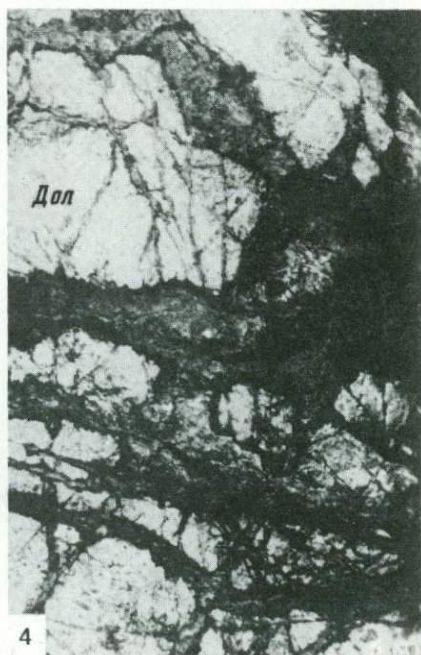
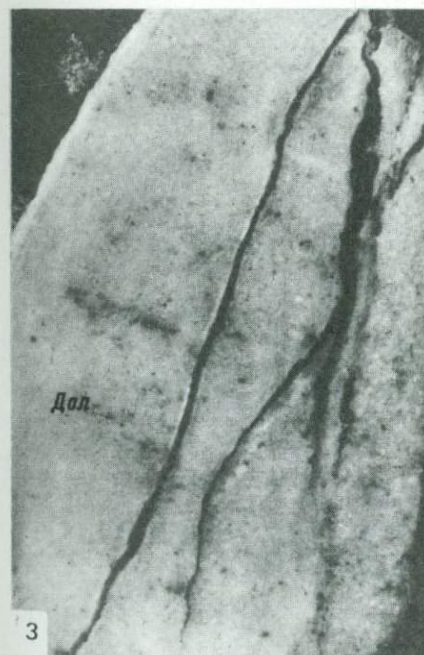
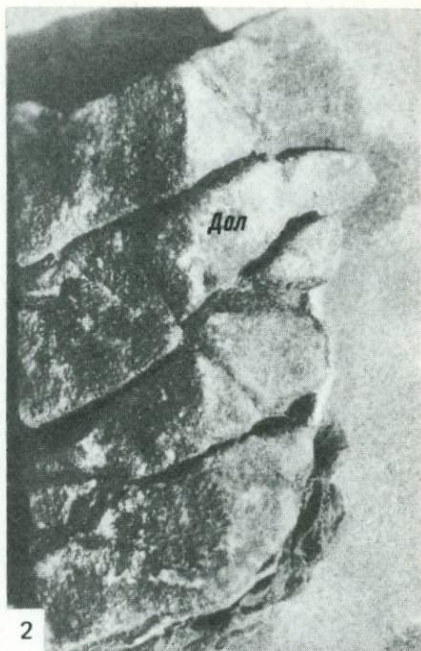
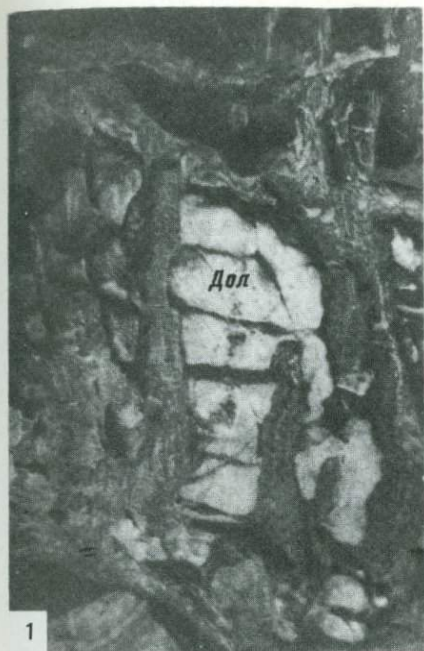
Глава 8

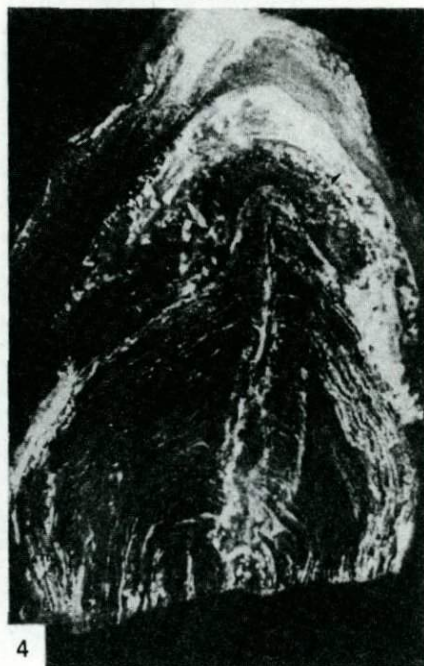
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ПРОГНОЗА, ПОИСКА И ОЦЕНКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОРА И ОЛОВА

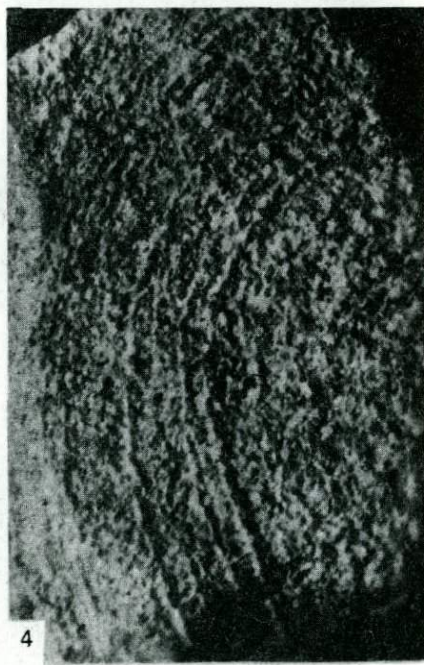
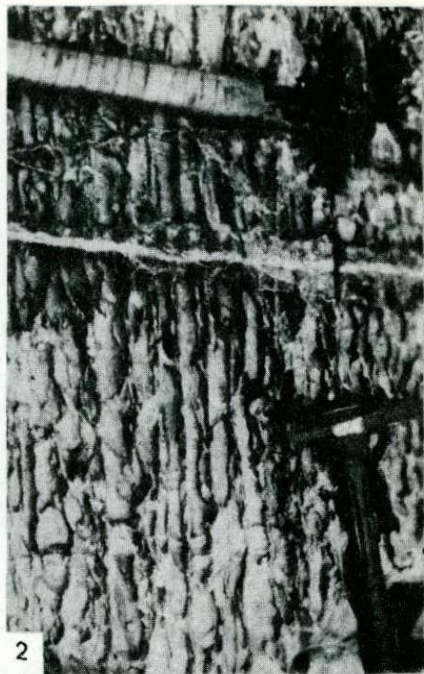
Эффективность геохимических методов прогноза, поисков и оценки месторождений бора и олова определяется их обоснованностью с позиций физико-химического анализа эволюционного изменения минеральных форм нахождения петрогенных и рудных элементов в процессах формирования эндогенного оруденения и его преобразования в гипергенных условиях. Развитие этих методов особенно при прогнозировании ору-

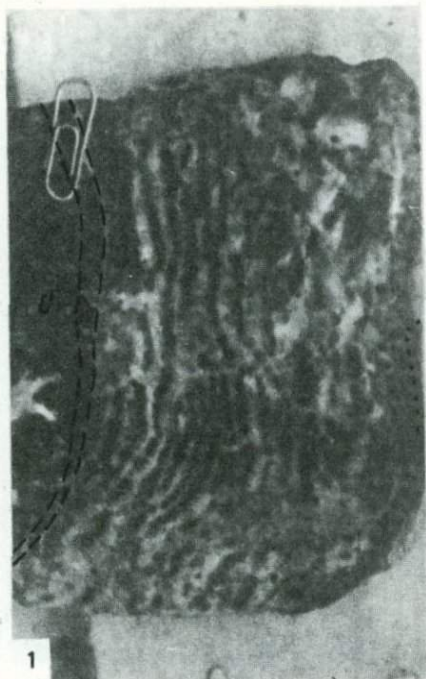


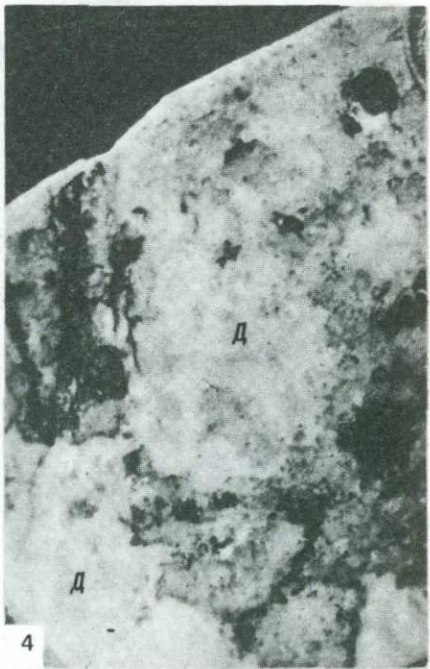
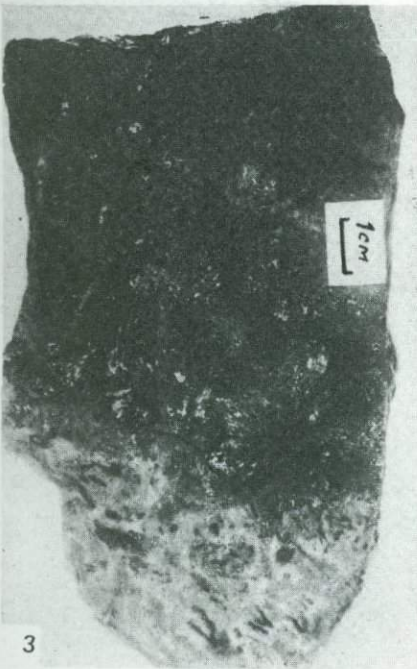
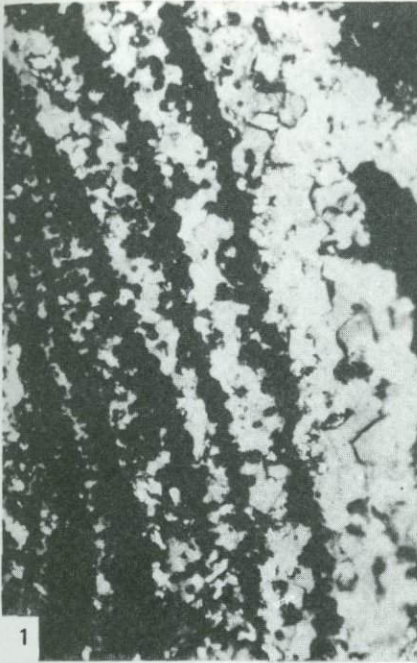




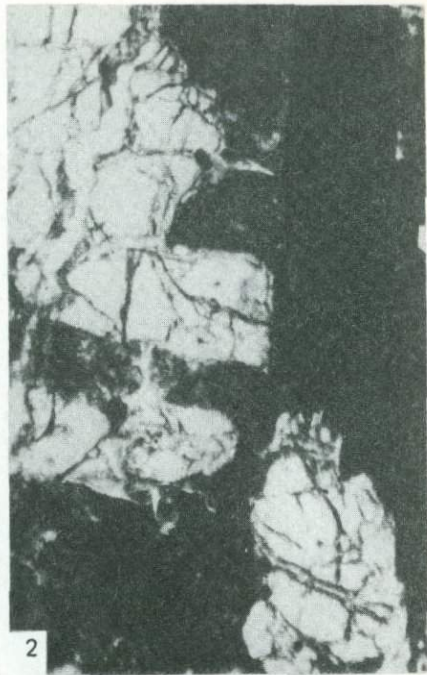






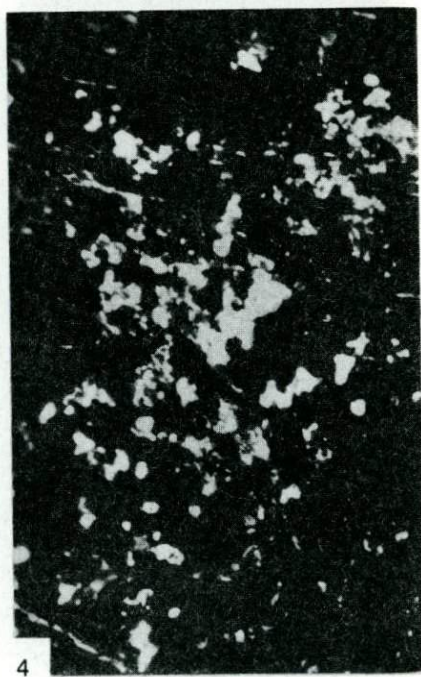
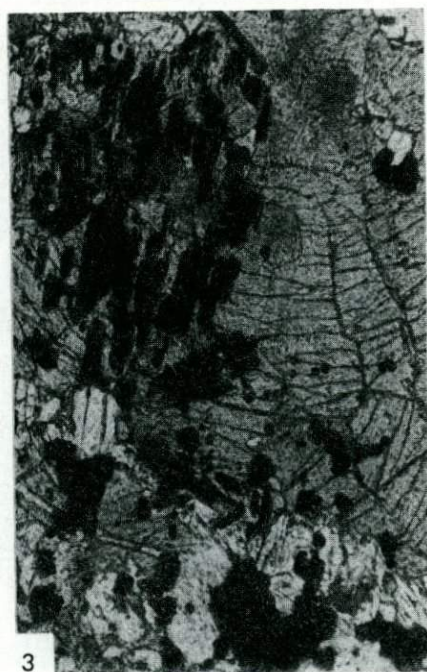
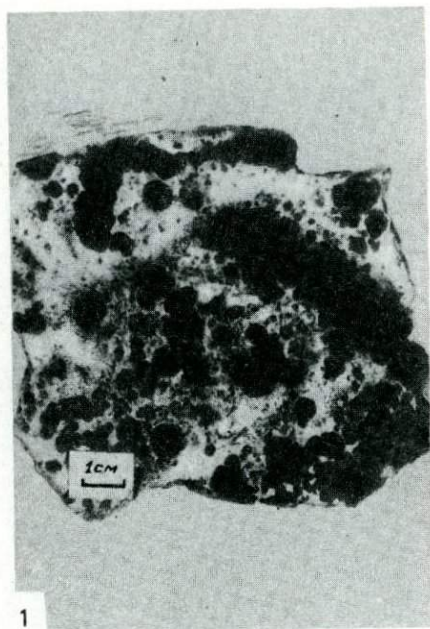


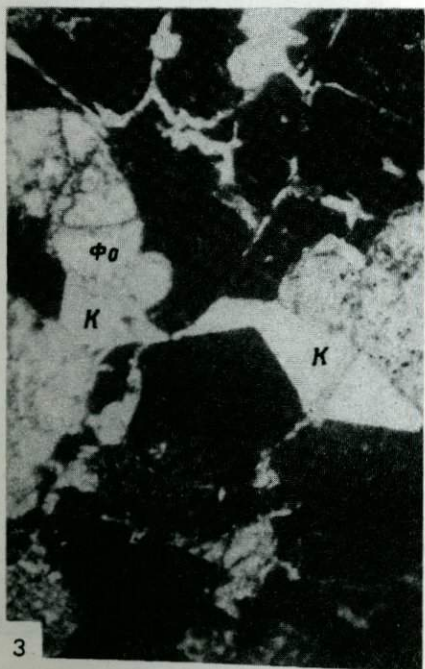
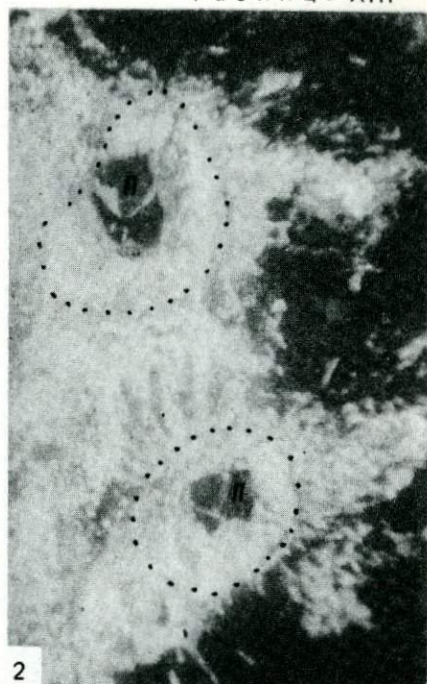


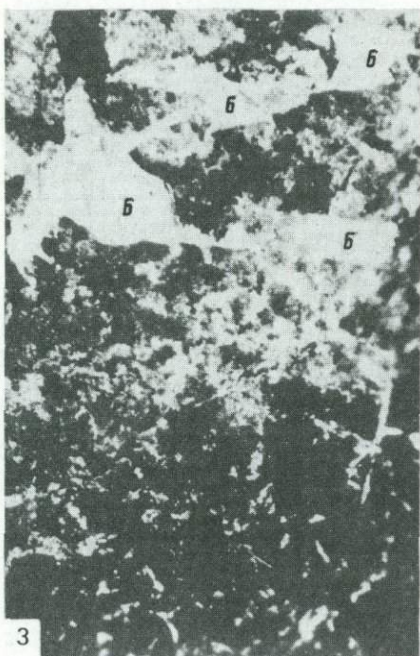
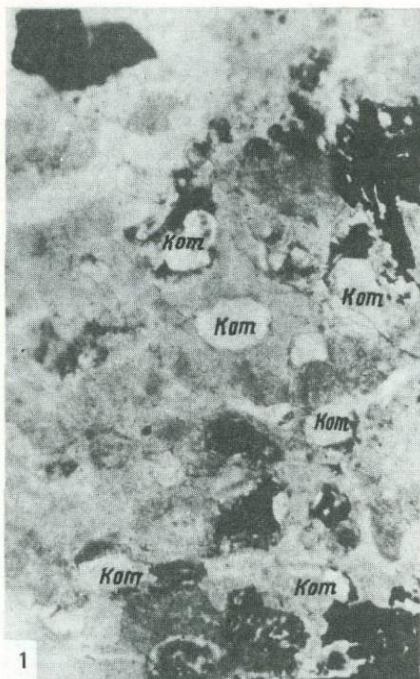


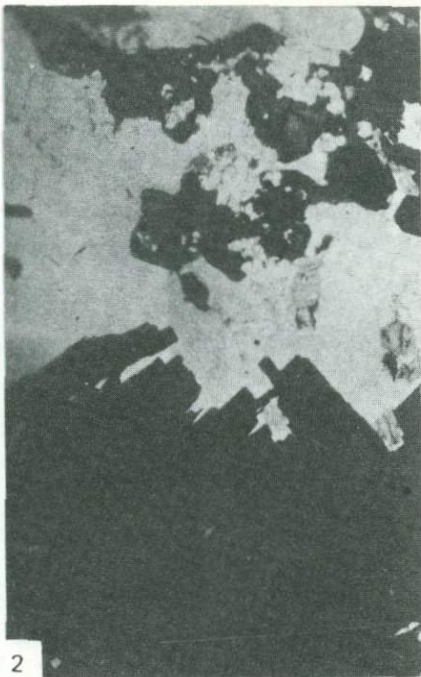




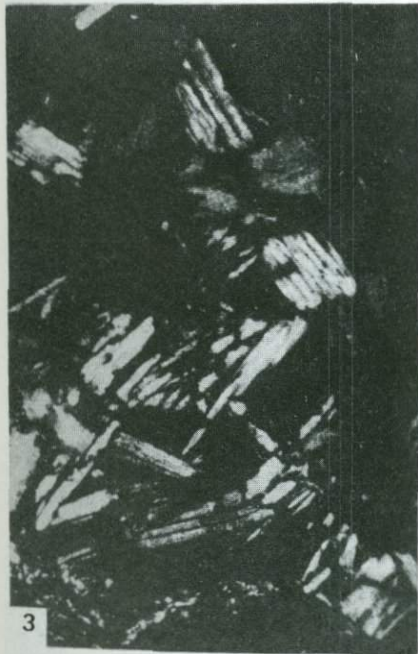


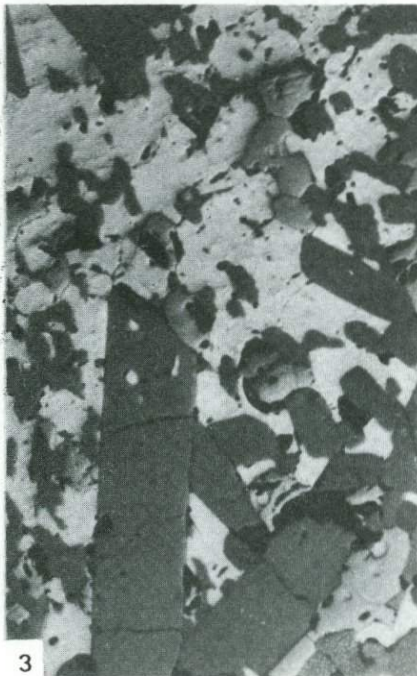
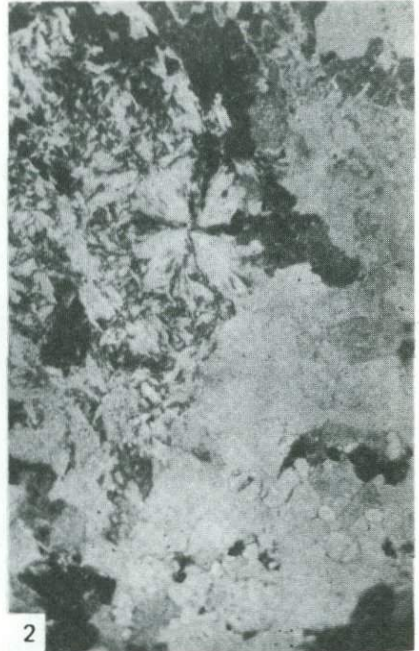
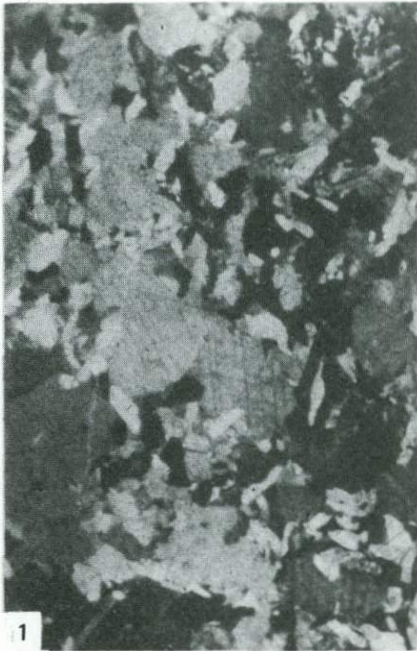




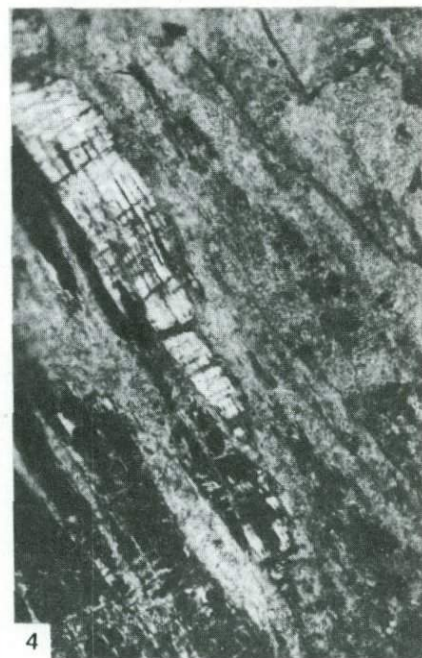
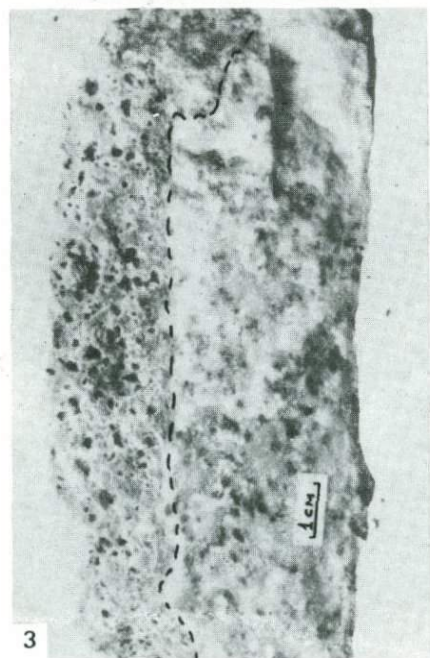


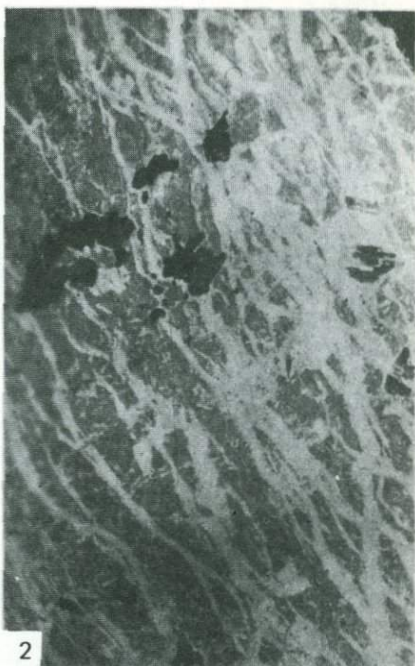


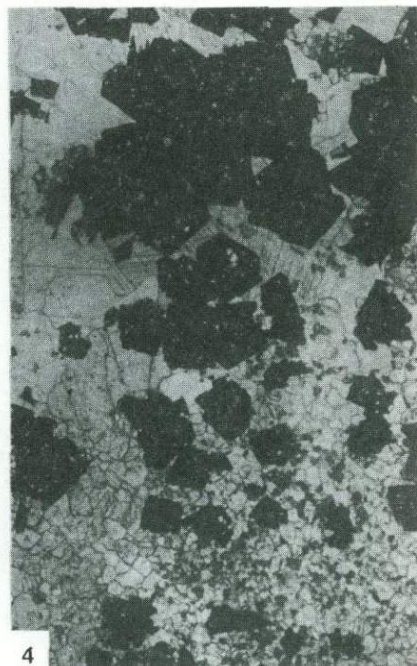
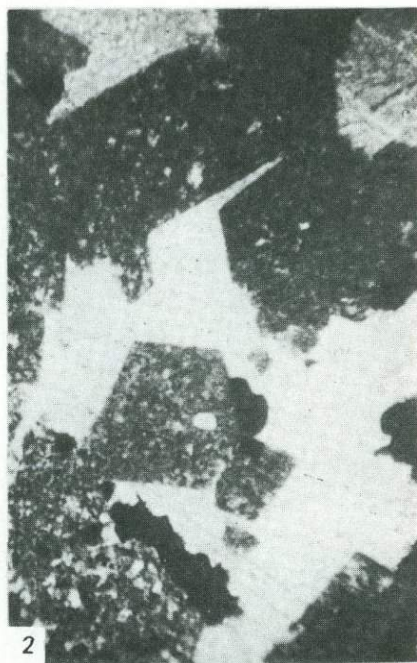
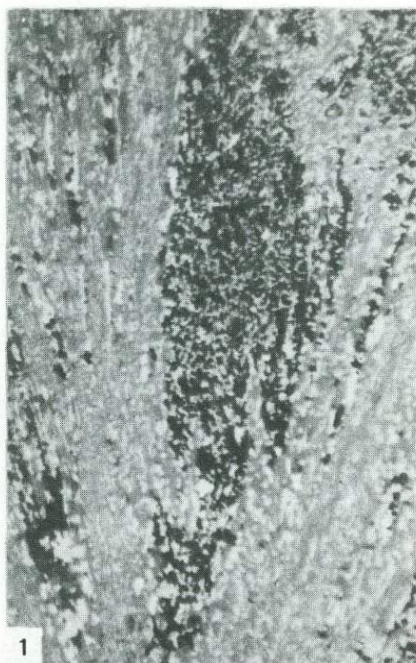




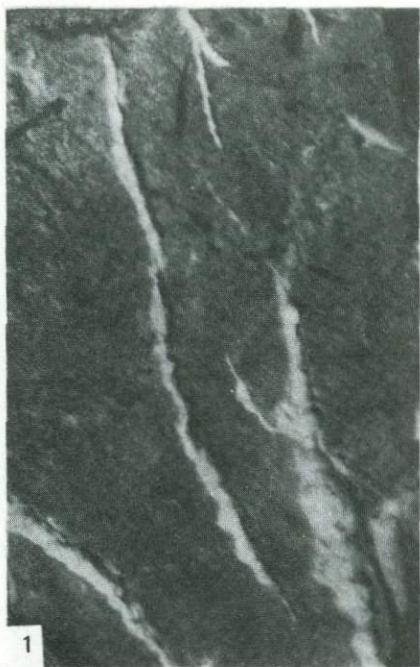












денения скрытого на глубине становится возможным при учете реальной общегеологической и тектонической обстановки и данных региональной металлогении. При оценочных работах нельзя недооценивать значения экспрессных методов анализа содержаний бора и олова в породах и рудах.

Основы геохимических методов поисков месторождений эндогенных боратов заложены В.Л. Барсуковым и другими [30, 31, 32, 33—40, 188, 189]. Особенности геологической обстановки формирования боратного оруденения и его минералого-петрографическая характеристика подробно обсуждаются Л.И. Шабыниным [192—201] и А.А. Маракушевым [125—132].

Продолжение исследований позволило детализировать многие аспекты поисков и оценки условий образования боратного оруденения, характеристике которого посвящены многие публикации [21, 143—146, 154—162, 71—74, 100, 101, 116—123]. Проблема поисков и оценки боролованых месторождений менее изучена, но нашла отражение в ряде исследований [144, 145, 110, 111, 199—201 9, 10, 12—14, 17, 19], значительно пополнивших знание о минеральных типах боратных и боролованых руд и их генезисе. На территории СССР автором впервые установлены залежи руд магнизиогулситового и пайгеитового составов, а на ряде магнизиально-скарновых по природе месторождениях Аляски в США обнаружено широкое распространение норденшильдита [12—14, 17, 19].

Необходимость совершенствования геохимических методов поисков определяется задачей сырьевой обеспеченности народного хозяйства СССР как за счет обнаружения традиционных типов боратных и касситеритовых руд, так и за счет установления новых минеральных типов руд. В этом отношении магнизиально-скарновые месторождения имеют значительные перспективы, и не только в отношении бора и олова, но и для многих других элементов. Это со всей очевидностью отражено в монографии Л.И. Шабынина "Рудные месторождения в формации магнизиальных скарнов" [200].

Достоинством и недостатком обсуждаемых месторождений бора и олова является их комплексность, что требует обеспечения избирательной добычи разных минеральных типов руд и разработки новых технологических процессов их обогащения и извлечения полезных компонентов. В частности, переработка руд людвиговитового, гулситового и пайгеитового типов должна учитывать извлечение и бора, и железа, и олова. Извлечение только бора рационально из руд суанитового, котоитового, ссайбелиитового, курчатовитового, сахаитового и характеритового составов, а только олова — из норденшильдитового и касситеритового типов. Магнетитовые руды с вкрапленностью боратов или касситерита могут рассматриваться как природно-легированные руды для получения бор- или оловосодержащих ферросплавов и сталей. Присутствие в рудах минералов цветных и редких металлов и флюорита в значительных количествах обуславливает необходимость и их извлечения. Освоенное промышленностью производство приборов высокопроизводительного анализа бора, олова и других элементов ("НИХН", "Нейтрон", "МАК", "Минерал", "Гагара" и др.) позволяет получать информацию о содержаниях этих элементов в подготовленных пробах, непосредственно в образцах и обжаренных руд или при каротаже скважин. При предварительной оценке, выполняемой в процессе рекогносцировочных работ, полностью сохраняют свое значение макроскопичес-

кие признаки определения составов сосуществующих минералов, в том числе и вероятной оловоносности боратов [17, 19, 23], что возможно в полевых и камеральных условиях.

Коренные месторождения магнезиально-скарновой формации лишь частично освоены промышленностью, главным образом в отношении природно-легированных железных руд. Некоторые из них являлись или являются источником меди и золота (Бейца-Бихор в Румынии, Холь-Тон в КНДР и т.д.), касситерита (Питкьяранта в Карелии, Лост-Ривер и др. на Аляске). Добыча суанит-сайдбелитовых руд производится в КНР. Нельзя недооценивать россыпных месторождений касситерита Малайзии и юга КНР, часть которых генетически связана с магнезиально-скарновыми месторождениями и которые обеспечивают потребности этих и других стран в отношении олова. Некоторые разрабатываемые богатые месторождения флюорита в СССР и США также имеют магнезиально-скарновую (аподоломитовую) природу.

Выявленные и выявляемые масштабы боратного и бороловянного оруденения позволяют рассматривать магнезиально-скарновые месторождения как перспективные для промышленного освоения в ближайшем будущем по мере совершенствования технологии извлечения бора и олова и отработки известных месторождений иных типов.

Рассматриваемые поисково-оценочные геохимические критерии подразделяются на несколько групп от общих к частным на основе фактического материала, изложенного в настоящей работе, и привлечения данных, освещенных в литературе.

Региональное геохимическое прогнозирование

Принадлежность обсуждаемых месторождений борооловянных руд к рудной формации магнезиальных скарнов [197–202] и становление магнезиальных скарнов на магматическом этапе эндогенного минералообразования [131, 132, 92, 72, 200, 201 и др.] определяют в качестве необходимого условия наличие магнезиальных карбонатных пород в регионе [198, 31, 36 и др.] и развитие гранитоидов или зон интенсивной гранитизации. Этим определяется необходимость установления состава карбонатных пород и систематизация имеющихся данных литологических исследований.

Литологические характеристики карбонатных пород в отношении оценки их магнезиальности для многих регионов изучены недостаточно полно. Карбонатные породы весьма часто называются известняками, даже если скарновые проявления и месторождения этих регионов имеют магнезиально-скарновую природу. Этот вопрос подробно обсуждается в работах Л.И. Шабынина [195–200 и др.], где вскрываются причины ошибочной диагностики составов карбонатных пород. Ограниченность данных о принадлежности пород к известнякам, доломитам или магнезитам определяет необходимость обращаться к имеющимся характеристикам их изменения в ореолах гранитных интрузий, т.е. использовать косвенные признаки, отмечаемые при геологическом картировании.

Наличие в регионе литологически выдержанных толщ доломитов при значительной их мощности является положительным фактором для формирования скарновых ореолов с присущей им метасоматической зональностью первой и второй фаз магматического замещения, выделяемых в настоящей работе [16, 18]. Малые мощности прослоев доломитов в условиях интенсивной гранитизации, как справедливо отмечается

Л.И. Шабыниным, обуславливают в некоторых регионах развитие тыловых, приконтактовых и скарновых зон — непродуктивных в отношении боратного оруденения.

Развитие кальцитсодержащих доломитов или доломитов с рассеянным или стратифицированным терригенным материалом ограничивает, но не исключает появление боратсилкаткарбонатного оруденения в скарноидах ореолов гипабиссальных интрузий, равно как и развития борооловянных руд гулсит-пайгеитового и норденшильдитового составов [13, 17, 19] значительных масштабов. Пределы возможного отклонения магнезиальности замещаемых карбонатных пород от нормативного состава доломита количественно не установлены и, возможно, отсутствуют.

Другим прогностическим геохимическим критерием выявления магнезиально-скарновых полей принимается **состав гранитоидных интрузий**. Промышленно-ценные месторождения бора и олова локализуются в контактовых ореолах лейкократовых гранитов, а месторождения эндогенных боратов — вплоть до монзонитов. С увеличением основности или щелочности приконтактовых гранитоидов масштабы оруденения уменьшаются: в скарновых ореолах диоритов и адалелитов отмечается развитие магнетитовых руд с вкрапленным боратным оруденением — природно-легированные железные руды. Приведенные различия состава интрузий учитывают составы массивов в целом, отражаемые при геологическом картировании, а не ограничено проявленные их приконтактовые изменения. Эти факты основаны на данных Л.В. Комарова, В.А. Жарикова, А.А. Маракушева, Л.И. Шабынина, В.Л. Барсукова и других, включая наши исследования месторождений боратных и борооловянных руд.

Необходимо отметить, что оптимальные условия, характеризующие становление усложненной метасоматической зональности магнезиальных скарнов, отражаются в минимальной измененности приконтактового гранитного расплава на границе со скарнами [16]. Наиболее крупные месторождения эндогенного бора локализуются в высокомагнезиальных метасоматических породах при их постмагматическом замещении. Минимальная измененность гранитоидов сохраняет свою информативность при оценке рудоносности скарновых залежей, образованных при замещении доломитов вдоль разломов или зон дробления доломитов. При этом формируется метасоматическая зональность первой фазы магматического замещения доломитов [16, 18]. Обычно в зонах единичных разломов боратное постмагматическое оруденение представлено в карбонатном обрамлении скарнов, тогда как в зонах дробления доломитов характерно появление борооловянного, редкометального, и флюоритового оруденения при подчиненной роли флюоборита.

Повсеместно установленное отсутствие бора, олова и других рудных элементов в осадочных породах определяет магматогенный источник рудного вещества, а следовательно, необходимость использовать при прогнозировании **данные региональной металлогении**. Общие и региональные отличия специализации интрузий в отношении бора, олова и других элементов рассматриваются В.Л. Барсуковым [29—33], С.Ф. Луговым [113, 114], И.Я. Некрасовым [143], А.Е. Лисицыным [109—111, 121] и другими исследователями как в отношении пород, так и слагающих их минералов. Установленные ими закономерности увеличивают эффективность геохимического прогнозирования.

Установленные **фациальные различия метасоматической зональности**

магнезиальных скарнов в зависимости от глубины их становления, обоснованные Д.С. Коржинским и развитые его последователями, отражают геохимические условия скарнообразования и могут быть применены при геохимическом прогнозировании рудных месторождений. Информация об этом может быть почерпнута из данных геологического картирования. Известные данные о месторождениях бора, различных по фациям глубинности, свидетельствуют об их нахождении от абиссальных до гипабиссальных фаций до шпинель-монтцеллитовой включительно. В последней значительные концентрации бора представлены сахаритовыми и харкеритовыми рудами. Месторождения борооловянных руд подчиняются общим закономерностям их распространения в истории Земли [82], являются гипабиссальными по фациям глубинности и сопровождаются отчетливыми проявлениями грейзенового процесса в скарноворудных полях. Последнее фиксируется и при геологическом картировании.

Приведенные прогнозные геохимические критерии были применены и подтверждены установлением проявления борооловянных руд в Восточной Чукотке [9, 13, 17, 19]. До проведения наших исследований руды, сложенные магнезиогулситом, а также оруденелые ритмично-полосчатые магнезиальные скарны на Итеньюргинском проявлении не были известны [9, 14].

Ранее Е.А. Радкевич отмечалось, что Восточная Чукотка в структурно-геологическом и металлогеническом отношении представляет собой единое целое с Северо-Западной Аляской [166], где на п-ове Сьюард расположены наиболее крупные месторождения олова США. Исследования И.А. Никитина и других [144, с. 126] показали, что в строении Вилькильского синклинория на Чукотке принимают участие "известняки" силурийского возраста. Ими же отмечено, что ось синклинория прослеживается и на п-ове Сьюард, Аляска. А. Кнопфом и другими исследователями Аляски установлен доломитовый состав силурийских карбонатных пород свиты Порт-Кларенс. Метасоматически измененные доломиты этой свиты в контактовых ореолах аляскинских и лейкократовых гранитов мелового возраста являются рудовмещающими по отношению к борооловянному оруденению. Последнее локализуется как в магнезиальных скарнах, так и в их карбонатном обрамлении. В контактовых ореолах гор. Брукс и Из А. Кнопфом и В.Т. Шаллером [257, 258] были обнаружены высокооловоносные бораты: гулсит и пайгеит, отсутствовавшие в иных районах мира до проведения наших работ [21, 9, 12-14, 17, 19], а Северо-Восток СССР представлялся реальным регионом их нахождения [21, с. 41]. Данные С.Ф. Лугова [113] по изучению мезозойских гранитоидов Чукотки включают сведения о составе Итеньюргинской щелочно-лейкократовой интрузии и повышенных содержаниях в гранитах бора и олова. Это один из гранитных массивов в силурийских карбонатных породах. Учитывая литологическую выдержанность свиты Порт-Кларенс в пределах п-ва Сьюард на расстояниях, соизмеримых с расстоянием от Итеньюргинского проявления до Аляски (гора Кейп), нами полагалось возможным нахождение на Чукотке магнезиальных скарнов, что и было подтверждено геологом СВТГУ МГ СССР Г.В. Кузяковым (1971 г.). По его сообщению, в южном контакте Итеньюргинской интрузии в процессе геологосъемочных работ Провиденской экспедицией обнаружены выходы магнетитовых руд, в составе которых обнаружены магнезиолюдвицит, флюоборит и хондродит. Эти минералы определяли магнезиально-скарновую природу оруденения, а также доломитовый состав карбонатных пород. Главным геологом Провиденской экспедиции

В.Ф. Недомолкиным в письме к автору настоящей работы сообщено о наличии касситерита в аллювиальных отложениях ручьев близ Итеньюргинской интрузии (1972 г.).

Совокупность приведенных данных позволяла надеяться на близкую аналогию Итеньюргинского проявления с месторождениями Аляски, что и было подтверждено полевыми работами нашего отряда в 1972 г. в этом регионе Чукотки и последующим изучением борооловянных руд в США и хр. Тас-Хаяхта в Якутии [9, 12–15, 17, 19]. Установлено широкое распространение на этих месторождениях СССР ранее неизвестного гулсит-пайгеитового оруденения, а на магнезиально-скарновых по природе месторождениях Аляски широкое распространение норденшильдита и магнезиальных боратов [13]. Обнаруженное на Чукотке пространственное сопряжение магнезиальных скарнов, заместивших как монолитные доломиты, так и зоны их дробления, в совокупности с различной представительностью в каждом из них определенного типа минеральных форм нахождения бора и олова (оловосодержащих боратов или касситерита с флюоборитом, соответственно) и различия интенсивности проявления в них грейзенизации позволило использовать признак сопряженных зон при изучении рудных полей в качестве поисково-оценочного критерия. Отмеченное различие тектонической обстановки формирования скарнов и оруденения по монолитным доломитам в направлении единичных разломов или по долгоживущим зонам их тектонического дробления (зонам тектонических брекчий) в физико-химическом плане отражает прохождение эндогенного минералообразования в условиях различной степени "открытости" природных систем как на магматическом, так и постмагматическом этапах процесса [14].

Поисковые геохимические критерии в пределах рудных полей и месторождений

Эта группа геохимических признаков устанавливает оптимальные предпосылки для обнаружения конкретных минеральных типов боратных, борооловянных и оловянных руд в известных регионах развития магнезиальных скарнов в конкретных или возможных геолого-тектонических условиях. Они основаны на изложенных представлениях об эндогенном минералообразовании на всех этапах скарнообразования, становлении и видоизменении породообразующих и рудных минералов, вплоть до их гипергенного преобразования. Необходимо подчеркнуть, что рассматриваемые геохимические критерии могут быть применены и к поиску скрытого оруденения, не выходящего на поверхность или испытывавшего интенсивное гипергенное изменение.

Оценка интенсивности процесса гранитизации доломитов в пределах рудных полей и месторождений. Избирательное развитие эндогенного боратного оруденения в определенных по минеральному составу породах, слагающих магнезиально-скарновую зональность, вызывает необходимость выделения минимально-достаточных и оптимально-возможных условий ее формирования, минимальной и оптимальной ее полноты в данной фации глубинности становления скарнов [16, 18].

Непременным условием является установление фации глубинности и тектоно-магматической обстановки становления метасоматической зональности магнезиальных скарнов: постоянства или изменчивости состава интрузивных пород, наличия или отсутствия в них ксенолитов карбонатных пород или продуктов их преобразования, степени их из-

менения, приуроченности магнезиальных скарнов только к непосредственному контакту доломитов с интрузией или развития скарнов по зонам коротко- или долгоживущих тектонических нарушений с образованием скарновых столбов, жил, штокверков. При этом принимается во внимание возможность сопряженного в пространстве проявления скарнов непосредственного контакта, скарновых столбов и жил и ритмично-полосчатых магнезиальных скарнов, а также факт универсальности примитивной метасоматической колонки, формирующейся при минимально-достаточных интенсивностях магматического замещения доломитов, для всех фаций глубинности. Петрологическое изучение магнезиально-скарновых контактов и зон должно быть направлено на выявление в строении колонки пород, обедненных и обогащенных магнием: шпинель-энстатитовых и шпинель-форстеритовых скарнов и кальцифиров с новообразованными магнезитом и доломитом в зависимости от фации глубинности становления метасоматических ореолов, т.е. тех факторов и признаков, которые определено фиксируют оптимально-возможные условия формирования метасоматической зональности.

Наиболее крупные тела боратных руд развиваются с замещением высокомагнезиальных зон метасоматической колонки. В абиссальной фации глубинности таковыми являются энстатитовые и форстеритовые скарны и форстерит-магнезитовые и форстерит-доломитовые кальцифиры (см. рис. 5). В гипабиссальных контактах это форстеритовые скарны, постепенно утрачивающие свою мощность по мере достижения глубинности, отвечающей мервинит-монтichelлитовой фации, в которой шпинель-форстеритовые скарны отсутствуют в метасоматической колонке. Ассоциаций монтichelлита с магнезиальными и магнезиально-железистыми боратами неизвестно; единственными представителями эндогенного боратного оруденения являются карбонатобораты, в том числе и силикатсодержащие — сахаит и харкерит, интенсивное развитие которых наблюдается в верховьях ручьев Магнетитового и Докучан в хр. Тас-Хаяхта в Якутии.

В настоящее время отсутствуют данные о наличии промышленного оруденения в энстатитовых скарнах, но наличие в последних вкрапленного оруденения, равно как и появление такового в шпинель-диопсидовых (фассаитовых) скарнах является надежным признаком обнаружения боратных руд в иных благоприятных зонах экзоконтактового ореола интрузий. Почти повсеместно промышленное боратное оруденение развивается с замещением шпинель-форстеритовых скарнов и шпинель-форстеритовых кальцифиров с новообразованиями магнезита и доломита и собственно доломитов; в последних оно представлено котоитом при подчиненной роли суанита. При этом развитие котоита имеет место в периклазовой гипабиссальной фации глубинности, а суанит характерен для этой же и более глубоких фаций. Недавно в гипабиссальном месторождении Солонго обнаружен новый перспективный тип боратного оруденения, представленный кальциево-магниевым аналогом суанита — курчатовитом и изученный С.В. Малинко и ее коллегами; отдельные находки этого минерала установлены на месторождении Саяк-IV в Казахстане.

Критерии обнаружения раннего боратного оруденения

Макро- и микроскопическая диагностика магниезных боратов требует специальных навыков, что обусловило малую степень их обнаружения по сравнению с магниезно-железистыми боратами при геологопоисковых и оценочных работах. Поэтому в настоящей работе в качестве надежного поисково-прогнозного признака, ориентирующего на нахождение суанитового (ссайбелиитового) и котоитового оруденения, предлагается использование повсеместно проявленного факта замещения этих минералов магниезно-железистыми боратами серии людвигита. Как показано ранее, замещение магниезных скарнов магниезно-железистыми боратами обусловлено изменением химической активности бора в эндогенных растворах (см. рис. 23, 24). Ее максимальным значением отвечает развитие людвигита с железистостью 75–50% по магниезным пироксенам (энстатиту, диопсиду, фассаиту), замещение шпинель-форстеритовых скарнов сопровождается развитием людвигита с содержанием железистого минала 50–25% на фоне уменьшения активности бора в растворах, а по шпинель-форстеритовым кальцифирам с новообразованными магниезсодержащими карбонатами, по периклазовым мраморам и по доломитам образуются разности магниезолюдвигитового состава, в том числе титан- и алюминийсодержащие, с железистостью 25% и менее на фоне дальнейшего уменьшения химической активности бора (см. рис. 14). В зависимости от магниезности пород оруденение изменяется по интенсивности от сплошного до вкрапленного. При этом в присутствии суанита железистость людвигита даже в кальцифирах и мраморах не бывает меньше 25%, а в ассоциациях с котоитом широко распространены алюминийсодержащие магниезолюдвигиты, нередко полихромные.

Диагностика составов магниезно-железистых боратов с точностью $\pm 10\%$ не вызывает трудностей даже в полевых условиях при использовании данных о корреляции состава бората с составом породообразующих и рудных минералов в скарнах и кальцифирах (см. рис. 15), данных о соотношении вторичных боратов и окислов железа в продуктах ссайбелиитизации людвигита и магниезолюдвигита (см. рис. 39) и явления взаимодействия магниезолюдвигита с пирротинном при совместном сонахождении этих минералов. Эти признаки сохраняют их информативность даже в гипергенно-измененных рудах.

Этот поисково-прогнозный признак наличия раннего боратного оруденения надежен и подтвержден автором в обнаружении суанитового оруденения разного масштаба в скарнах и кальцифирах по присутствию людвигитовой минерализации с железистостью бората 75–25% на Титовском месторождении (участки Докучан, Ага, Маг и других), в Селенняхском кряже (участки Чыыбагалаах, Эфкачан, Озерный, Ваданей и других), на месторождении Броссо в Италии, в "оолитовых" котоитсодержащих рудах Бейца-Бихор в Румынии, в контактовом ореоле горы Брукс на Аляске в США, на Дальнем Востоке и других месторождениях и регионах. По минеральным ассоциациям магниезолюдвигита и его алюминийсодержащим разностям, локализованным в кальцифирах, установлено наличие котоитовых мраморов на месторождениях Селенняхского кряжа (Молодежное, Озерное, Ваданей, Эфкачан и др.), в контактовых ореолах горы Брукс на Аляске, на Северном участке Кличкинского рудного поля в Забайкалье и других регионах. Более того, все известные описания находок суанита и котоита не противоречат приведенным данным; даже

на проявлении котоита на горе Ямбо в шт. Вашингтон, где он обнаружен проф. В. Беннеттом и Дж. Торсенем как минерал, развивающийся по дуниту в контактовых зонах гранитной интрузии, борат ассоциирует с магнезиолюдвигитом, железистость которого составляет 12–18% (данные изучения автором коллекций американских исследователей).

*Критерии оловоносности
ромбических магнезиально-железистых боратов*

Метод ГР-спектроскопии, исследования на установке "Минерал-3" и "Гагара" позволили установить постоянную оловоносность ромбических боратов серии людвигита — вонсенита, подтвердив и детализировав ранее приведенную И.Я. Некрасовым и другими закономерность изменения изоморфной емкости этих боратов в зависимости от их железистости и однозначно доказать присутствие только четырехвалентного олова в составе ромбических и моноклинных магнезиально-железистых боратов. Содержания олова в разностях минералов серии людвигита — вонсенита с идентичной железистостью варьируют в широких пределах, являясь максимальными в оловорудных провинциях, особенно Тихоокеанского рудного пояса. Сопоставление графиков типоморфных минеральных ассоциаций разных по железистости боратов серии людвигита — вонсенита и их максимальной потенциальной оловоносности (см. рис. 15, 32) позволяет целенаправленно проводить оценку оловоносности залежей боратных руд. Использование при этом полевых модификаций серийных приборов "Минерал-3", "Гагара" и других помогает не только детализировать данные предварительной оценки оловоносности, но и выявлять труднодиагностируемые станнобораты серии гулсита — пайгеита, содержание олова в которых на порядок превышает таковое в боратах серии людвигита — вонсенита, устанавливая те разности магнезиогулсита, которые макроскопически подобны магнезиолюдвигиту, обнаруживать вонсенитовые руды, образованные при замещении высокожелезистого пайгеита с появлением труднодиагностируемого норденшильдита или гистерогенного касситерита, а также станнатов шoenфлайсита — викманитовой серии: новых минеральных типов оловянного оруденения в СССР, а потому и наименее изученных.

*Критерии оловоносности
моноклинных магнезиально-железистых боратов
и поиск норденшильдита*

Это новый минеральный тип оловянного оруденения в СССР. Наиболее крупные залежи пайгеита в ассоциации с гранатом и салитом расположены в верховьях руч. Морального, где его мономинеральные залежи и вкрапленность в скарноидах обнаружены в семи рудных телах. В хр. Тас-Хяхтах известен и магнезиогулсит, установленный как продукт преобразования оловосодержащего магнезиолюдвигита, при замещении последнего агрегатом высокофтористого флюоборита и магнетита. Второй регион распространения магнезиогулсита в СССР — Восточная Чукотка. Здесь высокооловоносный магнезиогулсит в ассоциации с флюоборитом развивается с замещением кальцифиров в виде ветвистых тел и линз. Ранее гулсит и пайгеит были известны только в контактовых ореолах горы Брукс, а пайгеит — и на горе Из (Аляска). Проведенные автором

исследования позволили выявить наличие и магнезиогулсита на Рид-Проспект и на водоразделе Лост-Ривер и Минт-Ривер, пайгеита в ритмично-полосчатых метасоматитах Лост-Ривер-Майн. Не исключено интенсивное развитие магнезиогулсита на месторождении Айрон-Майн в округе Бивер, шт. Монтана, из которого автором были взяты бораты с содержанием 2–7% олова (анализ проведен Дж. Десборо из Геологической службы США в г. Денвер, Колорадо). На основании этого материала составлены гистограммы типоморфных минеральных ассоциаций боратов серии гулсита – пайгеита, совмещение которых с выявленной закономерностью изменения оловоносности разных по железистости моноклиновых боратов (см. рис. 32) позволяет оценивать их оловоносность и целенаправленно вести поиски этого типа оловянного оруденения в магнезиально-скарновых контактах и сопряженных зонах салит-андрадитовых скарноидов. При этом необходимо отметить, что если магнезиогулсит, значительно отличаясь по минеральным ассоциациям от магнезиолюдвигита, образует характерные для минералов серии людвигита – вонсенита радиально-лучистые и спутанно-кристаллические агрегаты, но имеющие для индивидов уплощенные, а не ромбические сечения призм, то для гулсита и пайгеита характерны пластинчатые выделения или плотные массы, микроскопически подобные черному хлориту или черной шпинели с раковистым изломом и сильным жирным до алмазного блеском без какого-либо подобия ромбическим магнезиально-железистым боратам. Вторичными минералами по моноклиновым боратам являются норденшильдт, поздний касситерит и шoenфлайсит (магнезиальный станнат).

Поиск и оценка залежей сахаит-харкеритовых руд

Эффективность поиска и оценки качества сахаитовых и харкеритовых руд на глубину обеспечивается применением рассмотренных ранее закономерностей поведения стабильных изотопов углерода и кислорода. Соотношение C^{12} и C^{13} , аномально низкое в сахаите и харкерите, постепенно увеличивается по мере гистерогенного эндогенного замещения этих минералов, но остается неизменным при гипергенном их замещении. Напротив, соотношение O^{16} и O^{18} , аномально высокое в неизмененных сахаите и харкерите, остается постоянным при эндогенном их замещении карбонатами, но уменьшается при экзогенном преобразовании. Сахаитовые и харкеритовые по природе руды, испытывавшие и экзогенные, и эндогенные преобразования, характеризуются изменением обоих соотношений, отражающих интенсивность их гидротермального и гипергенного изменения (см. рис. 40, табл. 29). Рассматриваемые минеральные типы руд являются не только перспективным сырьем для получения бора, но и благодаря нестойкости к воздействию химического выветривания – высококачественным удобрением многолетнего действия для плантаций томатов, табака и других сельскохозяйственных культур.

Проведенные исследования [183] показали, что значение $-\delta C^{13}$ является максимальным для неизмененных сахаита харкерита и боркарита, составляя 12,3; 15,3 и 12,3‰ соответственно для этих минералов при значениях $+\delta O^{18}$ в 16,0; 17,9 и 17,0‰ соответственно. Начальное эндогенное изменение этих минералов, сопровождающееся образованием вторичных ссайбелиита и сибирскита, что не вызывает значительного уменьшения содержания бора в рудных телах, слагаемых этими боратами, приводит к увеличению $-\delta C^{13}$ в пределах 12–7,5‰ при неизмененных значениях $+\delta O^{18}$ за счет возникновения вторичных карбонатов – продуктов эн-

догенного замещения карбонатоборатов. Последующее низкотемпературное замещение вторичных боратов поздними карбонатами увеличивает значения $-\delta^{13}\text{C}$ от 7,5 до 3,0‰, которые характеризуют сахаитовые и харкеритовые руды, содержания бора в которых не представляют промышленной ценности. Эти значения $-\delta^{13}\text{C}$ соизмеримы с таковыми для кальцифиров и метаморфически измененных силикатсодержащих карбонатных пород, но выше, чем значения, характеризующие исходные осадочные карбонатные породы.

В процессе гипергенной карбонатизации сахаита, харкерита и боркарита, а также рассмотренных продуктов их эндогенного преобразования каждый из выделенных типов неизменных, бороносных измененных и утративших свое промышленное значение карбонатоборатных руд сохраняет свою информативность в отношении изотопного состава углерода, в то время как значения $\delta^{18}\text{O}$ уменьшаются, отражая интенсивность гипергенного изменения (вплоть до 3‰) продуктов экзогенного разложения в условиях долготелетней мерзлоты. Естественно, что в природе широко распространены разности борокарбонатов, испытывавшие и эндогенное, и экзогенное преобразование, что отражено на графике (см. рис. 40).

Таким образом, отбор проб с поверхности залежей из горных выработок и керна скважин с последующим изотопным анализом на содержание изотопов С и О сахаита и харкерита или предположительно относимых к таковым продуктам их эндогенного и экзогенного изменения позволяет однозначно устанавливать наличие на глубине карбонатоборатов, высокоборных продуктов их изменения или непромышленных в отношении бора их полностью карбонатизированных разностей. Предлагаемый метод исключает отнесение к промышленно-ценным рудам случайно взятые пробы карбонатных пород и кальцифиров. Применение этого метода при промышленном освоении месторождений с развитой сахаитовой и харкеритовой минерализацией снижает стоимость поисково-оценочных работ и может быть рекомендован для ведомств Якутии, Бурятии и Казахстана, где производится разведка этого типа месторождений.

В настоящее время в качестве перспективных минеральных типов оловянного оруденения в скарнах и скарноидах выявлены концентрации малайяита в Англии, Марокко и Японии, оловосодержащих гранатов, преимущественно андрадитового состава, в СССР, Чехословакии, Индии и на юге Африки, оловосодержащих гранатов и пироксенов в Канаде и, конечно, касситерита. Промышленные содержания олова локализованы в магнезиальных скарнах, испытывавших наиболее значительные известково-скарновые и грейзеновые изменения. Промышленно-ценные касситеритовые руды отмечены только на тех магнезиально-скарновых месторождениях, которые характеризуются развитием скарнов магматического этапа с примитивной зональностью. Рудовмещающими для касситерита являются замещаемые известковыми скарнами и грейзенизированные шпинель-диопсидовые скарны непосредственных контактов с гранитоидами и пироксенсодержащие ритмично-полосчатые скарны долгоживущих зон дробления доломитов. Примером первых являются месторождения Идеал, Озерное и Ваданей в Селенняхском кряже и подобные месторождения Таласского региона Киргизии, а вторых — месторождения Питкярантского рудного поля в Карелии, южно-азиатской части Тихоокеанского рудного пояса и Аляски, многие из которых непосредственно эксплуатировались или находятся в добыче с извлечением кас-

ситерита. Несомненная магнезиально-скарновая природа этих касситеритовых месторождений, выраженная в типоморфных минеральных ассоциациях, в том числе и содержащих эндогенные бораты (флюоборит, норденшильдит, людвицит, гулсит, пайгеит), данбурит и аксинит, локализация в доломитовых толщах и отсутствие магнезиальных скарнов, форстеритового состава определяют новые направления геохимических поисков этого генетического типа касситеритовых руд. Даже непромышленные концентрации касситерита в коренных проявлениях не исключают формирования его аллювиальных россыпей, разрабатываемых на юге КНР и в Малайзии и известных в Якутии. В отношении олова следует особо подчеркнуть высокую изоморфную емкость боратов, силикатов и магнетита, содержащих трехвалентное железо, к этому элементу. Это препятствует возникновению собственных минералов олова в скарновых месторождениях, если на них не проявлены явления, подобные грейзенизации.

Результативность геохимических поисков новых и традиционных типов боратных, борооловянных и оловянных руд и сопутствующего оруденения в контактовых ореолах гранитных интрузий в конечном счете определяется не только знаниями исследователей минеральных форм нахождения рудных элементов. Не меньшее значение имеет строгое восприятие фактов, характеризующих особенности процессов формирования рудовмещающих пород в разных тектоно-магматических условиях становления метасоматической зональности на фоне литологической неоднородности замещаемых карбонатных толщ и фаций глубинности изучаемых месторождений. Именно этим определяется появление или отсутствие метасоматических зон, избирательно замещаемых рудными минералами бора или олова, слагающими промышленно-ценные концентрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный в работе материал изучения месторождений бора и олова характеризует поведение этих элементов в сложной геохимической ситуации на протяжении магматического, постмагматического и гипергенного процессов. С возможной в настоящее время детальностью показаны разобщение бора и олова на магматическом этапе, их концентрация в качестве изоморфных примесей в породообразующих силикатах и для олова — в шпинелидах. В процессах формирования постмагматических магнезиальных скарнов бор изоморфно накапливается в гумитах и только затем образует самостоятельные минералы — ранние бораты магния, образующие промышленно-ценные концентрации с замещением магнезиальных скарнов и магнийсодержащих карбонатов в кальцифирах и доломитах. Сонахождение бора и олова в составе оловосодержащих боратов (ромбических серии людвигита—вонсенита, моноклинных серии гулсита — пайгента и в норденшильдите) становится возможным с поступлением железа в зону рудоотложения с развитым магнезиально-боратным оруденением или при взаимодействии борсодержащих растворов с оловосодержащим магнетитом магматического генезиса. Образование магнезиогулсита с замещением магнезиолюдвигита агрегатом магнетита и флюоборита за счет перераспределения олова имеет локальное проявление; более обычным в этой ситуации является разобщение этих элементов с образованием самостоятельных минеральных форм: флюоборита и касситерита. Сохранение станноборатов как формы их совместного нахождения проявится в преобразовании высокооловоносного пайгента в агрегат вонсенита (с изоморфной примесью олова) и норденшильдита в магнезиальных скарнах, испытавших интенсивное известково—скарновое замещение. С понижением температуры происходят гистерогенные изменения боратов и станноборатов; отчетливо проявляются процессы возникновения независимых минеральных форм бора и олова: первый образует поздние бораты, в последующем замещаемые серлентином, хлоритом и карбонатами с выносом бора без образования новых концентраций, в то время как олово станноборатов остается в составе псевдоморфоз в виде станнатов магния и марганца (шоенфлайсита и викманита), разложение которых приводит к образованию тонкодисперсного касситерита. В условиях зоны гипергенеза станнобораты железа и магния неустойчивы; олово редко фиксируется в виде варламовита и станнатов меди (в сульфидсодержащих рудах), тогда как бор выносится поверхностными водами, частично сорбируясь гидроокислами железа. Окисление сульфидсодержащих боратных руд способствует полному выносу бора; только в условиях полярного климата устанавливается возникновение корок экзогенных индерита и иньоита на обломках руд, содержащих магнезиальные бораты и карбонатобораты (сахайт, боркарит, харкерит и ольшанскит). Образование россыпей характеризует только оловосодержащий магнетит; норденшильдит, хотя и является устойчивым

к химическому выветриванию, в россыпях не сохраняется благодаря механическому истиранию.

Различия в интенсивности процессов минералообразования на всех стадиях эндогенной и экзогенной истории каждого из месторождений, сохранение эндогенных боратов, станноборатов и карбонатоборатов, испытавших лишь частичные, локальные изменения, обуславливают преобладающий минеральный тип оруденения. В практическом плане этим определяются возможности использовать оловосодержащие магнетиты и магнетитовые руды с вкрапленным боратным оруденением для получения легированных чугунов и сталей, разрабатывать залежи магнизиальных боратов, людвигитовых руд и карбонатоборатов, в том числе измененные, с новообразованиями вторичных боратов для получения бора. Залежи гулситовых и пайгеитовых руд необходимо использовать с извлечением и бора, и олова, в то время как касситерит- и норденшильдитсодержащие залежи являются потенциальным источником олова. Проблема комплексного использования компонентов наиболее остро ощущается при освоении штокверковых скарновых зон с развитым борооловянным, касситеритовым, шеелитовым, редкометальным и флюоритовым оруденением, бедных (кроме фтора) каждым компонентом в отдельности, но представляющих значительный интерес из-за значительных масштабов пород, подверженных оруденению. Положительным примером освоения штокверковых скарнорудных зон является Лост-Ривер-Майн на Аляске, на котором получение оловянного, вольфрамового и других концентратов полностью окупается добычей флюорита из этих же зон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров С.М. Геохимические особенности вторичных изменений лудвигитовых руд. — Геохимия, 1959, № 2, с. 171—177.
2. Александров С.М. Некоторые особенности ашаритизации магнезиально-железистых боратов. — Геохимия, 1961, № 6, с. 493—499.
3. Александров С.М. Гидротермаль-ный синтез магнезиально-железистых боратов. — В кн.: VIII Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической петрографии. Львов, 1964, с. 11—12.
4. Александров С.М. Некоторые геохимические особенности образования эндогенных боратов по данным экспериментального исследования. — В кн.: Исследование природного и технического минералообразования. М.: Наука, 1966, с. 183—190.
5. Александров С.М. Минералогия и диагностика магнезиально-железистых боратов серии лудвигита — вонсенита. — Минер. сырье, 1968, № 18, с. 102—115.
6. Александров С.М. Геохимические условия формирования боратного оруденения в свете экспериментальных исследований. — В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М.: Наука, 1971, с. 121—128.
7. Александров С.М. Геохимические особенности бора и олова в процессах формирования скарновых месторождений северной части Тихоокеанского рудного пояса. — В кн.: Материалы VI Всесоюз. металлург. совещ. Владивосток, 1971, с. 104—105.
8. Александров С.М. Некоторые черты геохимии олова на месторождениях бора магнезиально-скарновой формации. — В кн.: Материалы I Междунар. геохим. конгр. М.: ВИНТИ, 1973, т. 2. Гидротермальные процессы, с. 164—173.
9. Александров С.М. Геохимические особенности образования борооловнянкой минерализации в магнезиально-железистых скарнах Восточной Чукотки. — Геохимия, 1974, № 5, с. 763—772.
10. Александров С.М. Геохимические особенности проявления эндогенной боратной минерализации в Италии. — Геохимия, 1974, № 10, с. 1440—1450.
11. Александров С.М. Экспериментальное исследование абиссофобности котоита в системе $MgO-B_2O_3-H_2O-CO_2$. — Геохимия, 1974, № 12, с. 1879—1882.
12. Александров С.М. Особенности проявления стадии кислотного выщелачивания на месторождениях бора и олова магнезиально-скарновой формации. — Геохимия, 1975, № 3, с. 401—411.
13. Александров С.М. Геохимические особенности образования борооловнянких руд на месторождениях Аляски, США. — Геохимия, 1975, № 4, с. 483—495.
14. Александров С.М. Геохимические особенности формирования скарнов и оруденения в зонах тектонического дробления карбонатных пород. — Геохимия, 1975, № 9, с. 1282—1299.
15. Александров С.М. Геохимические особенности образования и изменения минералов железа на месторождениях бора формации магнезиальных скарнов. — Геохимия, 1975, № 10, с. 1440—1451.
16. Александров С.М. Геохимические особенности становления метасоматической зональности в процессе гранитизации доломитов. — Геохимия, 1976, № 4, с. 504—519.
17. Александров С.М. Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1976, вып. 25, с. 3—26.
18. Александров С.М. Ответ Л.И. Шабьину на критику моей статьи: "Геохимические особенности становления метасоматической зональности в процессе гранитизации доломитов". — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 5, с. 162—170.
19. Александров С.М. Моноклинные магнезиально-железистые бораты серии гулсита — пайгеита и продукты их гистерогенного преобразова-

- ния. — В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980, с. 156—166.
20. Александров С.М., Ахманова М.В., Карякин А.В. Исследование с помощью ИК-спектров боратных минералов серии людовигита — вонсенита. — Геохимия, 1965, № 9, с. 1114—1119.
 21. Александров С.М., Барсуков В.Л., Щербина В.В. Геохимия эндогенного бора. М.: Наука, 1968. 184 с.
 22. Александров С.М., Малинко С.В. Геохимические особенности эндогенных и экзогенных изменений карбонатоборатов. — Геохимия, 1975, № 1, с. 3—16.
 23. Александров С.М., Малышева Т.В., Родин С.С. Исследование формы нахождения олова в магнезиально-железистых боратах с применением эффекта Мессбауэра. — Геохимия, 1967, № 10, с. 1104—1110.
 24. Александров С.М., Перцев Н.Н. Корреляция составов магнезиально-железистых боратов и ассоциирующих с ними минералов в магнезиальных скарнах. — Геохимия, 1968, № 11, с. 1328—1338.
 25. Александров С.М., Устинов В.И., Гриненко В.А., Стрижов В.П. Изотопное изучение особенностей процессов скарнирования доломитов и вторичных изменений метасоматитов. — В кн.: VIII Всесоюз. симпозиум по геохимии стабильных изотопов. М.: ГЕОХИ, 1980, с. 298—299.
 26. Ахманова М.В., Курильчикова Г.Е. Инфракрасные спектры поглощения гидроксофтороборных комплексов калия и натрия. — Оптика и спектроскопия, 1960, 8, вып. 4, с. 498—504.
 27. Ахманова М.В., Курильчикова Г.Е. Исследование состояния ионов в борфторсодержащих растворах соединений калия и натрия методом ИК-спектров. — Журн. неорганической химии, 1962, 7, вып. 3, с. 516—521.
 28. Бадалов С.Т. Исследование жильного оловосодержащего граната. — Докл. АН УзССР, 1957, № 7.
 29. Барсуков В.Л. Об изоморфизме бора в силикатах. — Геохимия, 1958, № 7, с. 660—666.
 30. Барсуков В.Л. О минералах — индикаторах борности скарнов. — Геохимия, 1960, № 2, с. 399—404.
 31. Барсуков В.Л. Геохимия гипогенного бора. — В кн.: Тр. Междунар. геол. конгр. XXI сессия. Докл. сов. геологов. М.: Госгеолтехиздат, 1960, с. 137—145.
 32. Барсуков В.Л. Некоторые вопросы геохимии бора. — Геохимия, 1961, № 7, с. 561—572.
 33. Барсуков В.Л. О металлогенической специализации интрузий. — В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964, т. 2, с. 196—214.
 34. Барсуков В.Л., Дерюгина Н.Н. Экспериментальное исследование условий образования котоит-ашаритовых руд. — Геохимия, 1960, № 1, с. 55—59.
 35. Барсуков В.Л., Дерюгина Н.Н. Новые экспериментальные данные по условиям образования датолита и данбурита. — Геохимия, 1961, № 3, с. 252—257.
 35. Барсуков В.Л., Егоров А.П. Некоторые геохимические особенности условий образования месторождений гипогенных боратов. — Геохимия, 1957, № 8, с. 673—683.
 37. Барсуков В.Л., Егоров А.П., Александров С.М. Боратные руды Южной Якутии и Восточного Забайкалья. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 230 с.
 38. Барсуков В.Л., Курильчикова Г.Е. Об условиях образования эндогенного ашарита. — Геохимия, 1957, № 4, с. 312—319.
 39. Барсуков В.Л., Курильчикова Г.Е. О борности серпентинитов. — Геохимия, 1957, № 5, с. 389—391.
 40. Барсуков В.Л., Курильчикова Г.Е. О формах переноса олова в гидротермальных растворах. — Геохимия, 1966, № 8, с. 943—948.
 41. Белов Н.В. Кристаллохимические рамки рассматривания изоморфного вхождения бора в силикаты. — Геохимия, 1960, № 6, с. 551—556.
 42. Белов Н.В. О специфике изоморфного вхождения в чужие решетки малых элементов, в частности бора. — Геохимия, 1961, № 10, с. 942—945.
 43. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. Сахлит. — Минерал. сб. Львов. ун-та, 1975, № 29, вып. 4, с. 3—16.
 44. Берлин Л.Е., Перцев Н.Н. Бор. Требования промышленности к качеству минерального сырья. М.: Госгеолтехиздат, 1961, вып. 69. 52 с.
 45. Беус А.А. Геохимия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 330 с.
 46. Богомолов М.А. Об известковых скарнах магматической стадии. — В кн.: Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1970, т. 2, с. 3—10.
 47. Богомолов М.А., Никитина И.Б., Перцев Н.Н. Ольшанскит — новый борат кальция. — Докл. АН СССР, 1969, 184, № 6, с. 1398—1401.

48. *Бровкин А.А., Александров С.М., Некрасов И.Я.* Рентгенометрическое изучение минералов людвигит-вонсенитовой серии. — Рентгенография минер. сырья, 1963, вып. 3, с. 16—34.
49. *Валышко М.Г., Года Г.К.* О связи форм выделения боратов из растворов с величиной их рН. — Журн. неорган. химии, 1960, 5, вып. 6, с. 1316—1328.
50. *Варлаков А.С.* Метаморфизм в связи с диабазами в районе Бакальского рудного поля. М.: Недра, 1967. 143 с.
51. *Варлаков А.С., Жужгова М.Ф.* Геохимия бора в гипербазитах Оренбургской области. — Геохимия, 1964, № 8, с. 795—801.
52. *Васильева А.И.* Морфогенетические особенности ритмических текстур и их роль в выяснении условий рудообразования (на примере ряда железорудных месторождений Сибири). М.: Наука, 1970. 125 с.
53. *Василькова Н.Н.* Новый кальциевый борат — сибирскит. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1962, ч. 91, вып. 4, с. 455—464.
54. *Виноградов А.П.* Закономерности распределения химических элементов в земной коре. — Геохимия, 1956, № 1, с. 6—52.
55. *Винчелл А.Н., Винчелл Г.* Оптическая минералогия. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 561 с.
56. *Волосатов А.А.* Геологическое строение северо-восточных цепей хребта Черского. — Тр. ГГУ ГУСМП при Сов. Мин. СССР, 1947, вып. 31, с. 47—51.
57. *Георгиевская М.Г.* К вопросу о генезисе ритмично-витиеватополосчатой текстуры рудных тел некоторых контактово-метасоматических месторождений. — Докл. АН СССР, 1955, 101, № 5, с. 929—932.
58. *Горбов А.Ф.* О процессах карбонизации индерских боратов. — Докл. АН СССР, 1956, 109, № 1, с. 139—140.
59. *Граменицкий Е.Н.* Анализ парагенезисов флюоборита. — Геология руд. месторождений, 1966, № 1, с. 16—32.
60. *Григорьев А.П., Некрасов И.Я.* Гидротермальный синтез минералов людвигит-вонсенитового ряда. — Докл. АН СССР, 1963, 151, № 3, с. 671—674.
61. *Григорьев А.П., Бровкин А.А., Некрасов И.Я.* О новой разновидности ашарита. — Докл. АН СССР, 1966, 166, № 4, с. 937—940.
62. *Гуляев А.П.* Флюоборит из аподоломитовых грейзенов в Казахстане — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1971, ч. 100, вып. 5, с. 638—640.
63. *Дэна Дж.Д., Дэна Э.С., Пэлпач Ч., Фрондель К.* Система минералогии. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. Т. 2. П/Т. 1.
64. *Дженчурева Р.Д.* Генетические типы скарнов Гавасайского рудного поля (северо-восток Кураминского хребта) и условия их формирования. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 6, с. 56—59.
65. *Диман Е.Н., Некрасов И.Я.* Экспериментальное изучение условий образования бората олова — гулсита. — Докл. АН СССР, 1969, 189, № 6, с. 1351—1354.
66. *Дубинчук В.Т., Малинко С.В.* К вопросу о вхождении бора в минералы группы гумита. — В кн.: Упорядочение и распад твердых растворов в минералах. М.: Наука, 1980, с. 63—67.
67. *Егоров А.П.* Роль магния в составе метасоматических образований с боратной минерализацией. — Геохимия, 1960, № 2, с. 164—176.
68. *Едовин Ю.И., Утехин Г.М.* О флюоборите из Средней Азии. — Докл. АН СССР, 1962, 142, № 3, с. 674—676.
69. *Ермаков А.Н., Александров С.М., Кураш В.В., Малышева Т.В.* Исследование изоморфизма магния и железа в боратах серии людвигит — вонсенит методом ГР-спектроскопии. — Геохимия, 1969, № 10, с. 1217—1223.
70. *Ефимов И.А.* О наличии борной минерализации на месторождении Железный Кряж. — Докл. АН СССР, 1955, 105, № 6, с. 1306—1308.
71. *Жариков В.А.* Магматическое замещение карбонатных толщ. — В кн.: Тр. Междунар. геол. конгр. XXI сессия. Докл. сов. геологов. Пробл. 14. Гранито-гнейсы. Киев. Изд-во АН УССР, 1960, с. 66—77.
72. *Жариков В.А.* Условия образования скарновых руд. — В кн.: Тр. Междунар. геол. конгр. XXI сессия. Докл. сов. геологов. Генетические проблемы руд. М.: Госгеолтехиздат, 1960, с. 38—49.
73. *Жариков В.А.* Кислотно-основные характеристики минералов. — Геология руд. месторождений, 1967, № 5, с. 75—89.
74. *Жариков В.А., Омеляненко Б.И.* Некоторые проблемы изменений вмещающих пород в связи с металлогенетическими исследованиями. — В кн.: Изучение закономерностей размещения минерализации при металлогенетических исследова-

- ниях. М.: Недра, 1965, с.119—194.
75. *Заседателев А.М.* К проблеме генезиса бериллиеносных скарнов. — Сов. геология, 1972, № 5, с. 111—122.
 76. *Зотов И.А.* О находке сапфирина в магнезиальных скарнах Юго-Западного Памира. — Докл. АН СССР, 1966, 170, № 3, с. 684—687.
 77. *Зотов И.А.* Условия формирования энстатитовых магнезиальных скарнов. — В кн.: Современные методы петрологических исследований. М.: Наука, 1976, с. 67—75.
 78. *Зотов И.А.* Генезис трапповых интрузивов и метаморфических образований Талнаха. М.: Наука, 1979. 156 с.
 79. *Зотов И.А., Сидоренко Г.А.* О магнезиальном жедрите с Юго-Западного Памира. — Докл. АН СССР, 1968, 180, № 3, с. 700—703.
 80. *Иванова-Панайотова В.Г.* Некоторые особенности магнезиально-скарновых месторождений Юго-Восточной Болгарии. — В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Недра, 1975, с. 37—42.
 81. *Июффе Л.И., Перцев Н.Н.* Оценка R_{CO_2} — T условий образования магнезиальных скарнов малых глубин по магнезиальности кальцитов. — Геология руд. месторождений, 1972, № 4, с. 54—65.
 82. *Ицксон М.И.* Распределение оловорудных месторождений в складчатых областях. — Сов. геология, 1958, № 1, с. 86—113.
 83. *Канищев А.Д., Перцев Н.Н.* Котитовое и алюмолюдвигитовое оруденение на Коротковском магнезиальноскарновом месторождении (Центральное Забайкалье). — Геология руд. месторождений, 1969, № 2, с. 42—52.
 84. *Канищев А.Д., Сергеев А.Д.* Отличительные особенности скарнового месторождения олова Аркия в Забайкалье. — Изв. вузов. Геология и разведка, 1971, № 7, с. 58—60.
 85. *Караченцев С.Г., Высоцкий К.А.* О форме нахождения олова в вольфрамово-редкометалльных скарнах Полярного Урала. — В кн.: Геохимические методы при поисках месторождений олова, вольфрама и ртути. Владивосток, 1975, с. 75—78.
 86. *Карякин Л.И., Цыкина В.М.* Образование котита и людвигита в стекловаренной печи. — Докл. АН СССР, 1965, 163, № 3, с. 714—716.
 87. *Кешан А.Д.* Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Рига: Изд-во АН ЛатвССР, 1955. 131 с.
 88. *Козеренко С.В.* Экспериментальное изучение условий образования сульфидов железа при низкой и повышенной температуре. — В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М.: Наука, 1971, с. 135—146.
 89. *Комаров П.В.* О связи образования магнезиальных скарнов с гранитизацией. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1959, № 5, с. 90—102.
 90. *Конев А.А., Лебедева В.С., Кашаев А.А., Ущановская З.Ф.* Азоприт — новый минерал из группы людвигита. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1970, ч. 99, № 2, с. 225—231.
 91. *Конев А.А., Самойлов В.С.* Контактный метаморфизм и метасоматоз в ореоле Тажеранской интрузии. Новосибирск: Наука, 1974. 246 с.
 92. *Коржинский Д.С.* Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности. М.: Изд-во АН СССР, 1940. 100 с.
 93. *Коржинский Д.С.* Очерк метасоматических процессов. — В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 335—456.
 94. *Коржинский Д.С.* Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 184 с.
 95. *Коржинский Д.С.* Режим кислотности и щелочнометальности трансмагматических растворов. — В кн.: Проблемы кристаллохимии минералов и эндогенного минералообразования. Л.: Наука, 1967, с. 163—169.
 96. *Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1969. 108 с.
 97. *Крайнов С.Р.* Гидрохимический метод поисков месторождений бора. М.: Недра, 1964. 210 с.
 98. *Кураш В.В., Урусов В.С., Малышева Т.В., Александров С.М.* О причинах упорядочения магния и железа в изоморфном ряду людвигит-вонсенит. — Геохимия, 1972, № 2, с. 148—157.
 99. *Курильчикова Г.Е.* Изучение изменения состава тетрафторотрибората калия и гексафторотрибората натрия в водных растворах в зависимости от величины pH. — Журн. неорган. химии, 1961, 6, вып. 10, с. 2387—2398.
 100. *Курильчикова Г.Е.* Физико-химическое исследование комплексов олова и бора в связи с изучением усло-

- вий переноса этих элементов в гидротермальном процессе. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1970. 195 с.
101. *Курильчикова Г.Е., Барсуков В.Л.* Устойчивость гидроксостаннатных комплексов и кристаллизация касситерита в гидротермальных условиях (по экспериментальным данным). — *Геохимия*, 1970, № 1, с. 35—42.
 102. *Курильчикова Г.Е., Барсуков В.Л.* О влиянии углекислоты, бикарбонатов и карбонатов калия и натрия на комплексобразование олова (IV) в растворах. — *Геохимия*, 1971, № 6, с. 642—653.
 103. *Курильчикова Г.Е., Маров И.Н.* Гидроксофторокомплексы олова (IV) в нейтральных и щелочных водных растворах при 300°C. — *Журн. неорганической химии*, 15, вып. 11, с. 2978—2983.
 104. *Курнаков Н.С., Белянкин Д.С., Котомин-Бударин Ф.А.* Исследование боратов железа. — *Изв. Ин-та физико-химического анализа*, 1933, № 6, с. 370—373.
 105. *Левицкий В.И., Петрова З.И.* Минеральные ассоциации Белой выемки. — В кн.: *Минералогия Прибайкалья*, Иркутск, 1978, с. 52—68.
 106. *Левицкий О.Д.* Пространственное расположение оловорудных месторождений. Некоторые особенности образования оловяносных россыпей. — В кн.: *Геология олова*, М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947, с. 249—296.
 107. *Летников Ф.А., Медведев В.Я., Иванова Л.А.* Взаимодействие гранитного расплава с карбонатами и силикатами. Новосибирск: Наука, 1978. 151 с.
 108. *Ли Дон.* О боркарите в Холь-Тоне. — *Журн. геол. и географии АН КНДР (Чечжиль гва чир)*, 1966, № 7. На корейск. яз., Рез. на рус. яз.
 109. *Лисицын А.Е.* Гранитизация докембрия Кокчетавской глыбы и генезис магнезиальных скарнов. М.: Недра, 1970. 176 с.
 110. *Лисицын А.Е.* Геологические основы поисков эндогенных месторождений бора. М.: Недра, 1974. 156 с.
 111. *Лисицын А.Е., Малинко С.В.* К вопросу о физико-химических условиях формирования боросиликатов и боратов в формации известковых скарнов. — *Геология руд месторождений*, 1969, № 4, с. 34—45.
 112. *Лисицын А.Е., Хитров В.П.* Распределение бора в минералах некоторых изверженных и метаморфических пород Северного Урала по результатам микроспектрального анализа. — *Геохимия*, 1962, № 3, с. 259—268.
 113. *Лугов С.Ф.* Вопросы влияния ассимиляции на рудоносность оловяносных интрузий Чукотки. — *Сов. геология*, 1958, № 10, с. 13—34.
 114. *Лугов С.Ф.* Основные черты геологического строения и металлоносности Чукотки. М.: Госгеолтехиздат, 1962. 224 с.
 115. Магматогенная кристаллизация по данным изучения включений расплавов/Базарова Т.Ю., Бакуменко И.Т., Костюк В.Л. и др. Новосибирск: Наука, 1975. 230 с.
 116. *Малинко С.В.* Новый тип эндогенной борной минерализации и некоторые вопросы генезиса боратов в гидротермальном процессе. — *Геология руд месторождений*, 1963, № 6, с. 9—17.
 117. *Малинко С.В.* О гидротермальном изменении курчатовито-сахайтовых руд месторождения Солонго. — В кн.: *Минералы и парагенезисы минералов гидротермальных месторождений*. Л.: Наука, 1974, с. 137—144.
 118. *Малинко С.В., Цыденова Д.Э.* О новом типе эндогенных борных руд. — *Разведка и охрана недр*, 1970, № 9, с. 1—4.
 119. *Малинко С.В., Берман И.Б., Лисицын А.Е., Столярова А.Н.* Бор в породообразующих минералах по данным локального радиографического анализа. — *Геология руд месторождений*, 1978, № 6, с. 46—59.
 120. *Малинко С.В., Кузнецова Н.Н., Юркина К.В.* Боркарит из Солонго, его парагенезисы, состав и свойства. — В кн.: *Новые данные о минералах СССР*. М.: Наука, 1978, № 26, с. 94—104.
 121. *Малинко С.В., Лисицын А.Е., Берман И.Б.* и др. О минералах — концентраторах бора в гранитоидах по данным (n, α)-радиографии. — *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, 1977, № 5, с. 96—104.
 122. *Малинко С.В., Лисицын А.Е., Дорофеева К.А.* и др. Курчатовит — новый минерал. — *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, 1966, ч. 95, вып. 2, с. 203—209.
 123. *Малинко С.В., Столярова Т.И., Юркина К.В., Лисицын А.Е.* О составе и свойствах курчатовита и сахайта в скарнах Саякского рудного поля. — *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*, 1978, ч. 107, № 3, с. 271—279.
 124. *Мамедов Х.С., Белов Н.В.* О структурной аналогии (изоструктурности) между диортосиликатами и ортоборатами. — *Геохимия*, 1964, № 11, с. 1187—1196.
 125. *Маракушеев А.А.* Петрология Таежного железорудного месторождения

- в архее Алданского щита. (Тр. Дальневост. фил. АН СССР. Сер. геол.; № 5). Магадан, 1958. 121 с.
126. *Маракушев А.А.* Парагенезисы борсодержащих магнезиальных скарнов в Таежном месторождении в архее Алданской плиты. — *Геохимия*, 1958, № 1, с. 39—46.
 127. *Маракушев А.А.* Гипогенные бораты в кембрийских доломитах Алданского щита. — Докл. АН СССР, 1959, 124, № 4, с. 915—918.
 128. *Маракушев А.А.* Парагенезисы людвигита. — В кн.: Тр. Междунар. геол. конгр. XXI сессия. Доклады сов. геологов. Генетические проблемы руд. М.: Госгеолтехиздат, 1960, с. 65—73.
 129. *Маракушев А.А.* Инфильтрационная зональность магнетито-боратового оруденения и условия ее образования. — В кн.: Труды конференции "Проблемы постагматического рудообразования". Т. I. Прага, 1963, с. 258—263.
 130. *Маракушев А.А.* Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М.: Наука, 1965. 327 с.
 131. *Маракушев А.А., Лаговская Е.А.* О влиянии химического потенциала бора в гидротермальных растворах на состав людвигита в парагенезисах с магнетитом. — Сообщ. Дальневост. фил. АН СССР, 1965, № 24, с. 3—8.
 132. *Маракушев А.А., Хетчиков Л.Н., Ефимова М.И., Ким Мин Себ, Ким Чан Вон, Ким Хак Дзе.* О находке варвикита и пайгеита в докембрийских доломитовых мраморах Северной Кореи. — Докл. АН СССР, 1960, 134, № 1, с. 168—170.
 133. *Маршукова Н.К., Павловский А.Б., Сидоренко Г.А., Чистякова Н.И.* Станнин и продукты его изменения в оловорудных месторождениях различной формационной принадлежности. — Докл. АН СССР, 1977, 234, № 1, с. 188—190.
 134. *Маршукова Н.К., Сирин Т.Н., Павловский А.Б.* Первая находка норденшильдина в СССР. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1968, ч. 97, № 6, с. 695—698.
 135. *Мельницкий В.В.* О боропроявлении в Тагило-Кушвинском районе Урала. — Докл. АН СССР, 1957, 112, № 4, с. 736—738.
 136. Минералы. М.: Наука, 1960, с. 159—530.
 137. *Мирошниченко Л.А., Гуляев А.П.* Скарново-грейзеновые месторождения. Алма-Ата: Наука КазССР, 1978. 198 с.
 138. *Мицук Б.М.* Взаимодействие кремнезема с водой в гидротермальных условиях. Киев: Наук. думка, 1974. 86 с.
 139. *Мокеева В.И.* Уточнение структуры алюминийсодержащего магнезиолюдвигита и распределение Mg^{2+} и Fe^{2+} по катионным позициям структуры. — *Геохимия*, 1968, № 8, с. 975—979.
 140. *Мокеева В.И., Александров С.М.* Распределение магния и железа в боратах серии людвигита—вонсенита. — *Геохимия*, 1969, № 4, с. 428—435.
 141. *Наумов Г.Б., Дорощева В.А.* Химическая природа эволюции кислотности эндогенных растворов. — *Геохимия*, 1975, № 2, с. 248—258.
 142. *Наумов В.Б., Наумов Г.Б.* Минералообразующие флюиды и физико-химические закономерности их эволюции. — *Геохимия*, 1980, № 10, с. 1450—1460.
 143. *Некрасов И.Я.* Геохимия олова и редких элементов Верхояно-Чукотской складчатой области. М.: Наука, 1966. 379 с.
 144. *Некрасов И.Я.* Об особенностях оловянного оруденения в карбонатных отложениях (на примере Восточной Сибири). — *Сов. геология*, 1970, № 12, с. 41—54.
 145. *Некрасов И.Я., Диман Е.Н., Бровкин А.А., Комар Л.В.* О новом типе оловянного оруденения в магнезиальных скарнах Северо-Востока СССР. — *Геология руд. месторождений*, 1965, № 2, с. 50—62.
 146. *Некрасов И.Я., Григорьев А.П., Григорьева Т.А.* и др. Изучение высокотемпературных боратов. М.: Наука, 1970. 288 с.
 147. *Некрасов И.Я., Малинко С.В.* Экспериментальное изучение условий образования сахита. — Докл. АН СССР, 1973, 210, № 6, с. 1427—1430.
 148. *Нефедов Е.И.* Магниоборит — новый минерал. — Материалы ВСЕГЕИ: Минерал. сб., № 2. Новая сер., вып. 45, с. 243—247.
 149. *Николаев А.В.* Физико-химическое изучение боратов. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 240 с.
 150. *Органова Н.И.* О моноклинности ссайбелита. — Рентгенография мин. сырья, 1964, № 4, с. 5—9.
 151. *Островская И.В.* О кристаллических структурах сахита и харкерита. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1969, вып. 19, с. 73—81.
 152. *Островская И.В., Перцев Н.Н., Никитина И.Б.* Сахит — новый карбонатоборат кальция и магния. — Зап. Всес. минерал. о-ва, 1966, ч. 95, вып. 2, с. 193—202.
 153. *Отроценко В.Д., Перцев Н.Н.* О на-

- ходке суанита в Средней Азии. — Тр. САИГГИМС, 1966, вып. 7, с. 36—39.
154. *Перцев Н.Н.* Харкерит и котиит в скарнах Полярной Якутии. — Геология и геофизика, 1961, № 7, с. 102—105.
155. *Перцев Н.Н.* Индерит и иньоит в зоне окисления скарнового месторождения. — Минер. сырье, 1968, вып. 18, с. 116—120.
156. *Перцев Н.Н.* Парагенезисы борных минералов магнезиальных скарнов. М.: Наука, 1971. 194 с.
157. *Перцев Н.Н.* Скарны. Магматический и постагматический этапы образования. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1973, № 6, с. 3—14.
158. *Перцев Н.Н.* Высокотемпературный метаморфизм и метасоматизм карбонатных пород. М.: Наука, 1977. 256 с.
159. *Перцев Н.Н., Александров С.М.* Людвигит с высоким содержанием глинозема. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1964, ч. 93, вып. 1, с. 13—20.
160. *Перцев Н.Н., Богомолов М.А., Никитина И.Б.* Новые находки харкерита и сахита, их парагенезисы и продукты изменения. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М., 1968, вып. 18, с. 105—122.
161. *Перцев Н.Н., Никитина И.Б.* Флюорборит из Южной Якутии. — В кн.: Материалы по геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 308—310.
162. *Перцев Н.Н., Островская И.В., Никитина И.Б.* Новый минерал боркарит. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1965, ч. 94, вып. 2, с. 180—186.
163. *Перцев Н.Н., Шабинин Л.И.* Скарновые, карбонатные и бруситовые ксенолиты Иоко-Довыренского массива. — В кн.: Контактные процессы и оруденение в габбро-перидотитовых интрузиях. М.: Наука, 1979, с. 85—96.
164. *Петрова Е.С.* Новый минерал — кальциборит. — Тр. ГИГХС, 1955, вып. 2.
165. *Пын-Чжи-Чжун, У-Чен-Юй, Чжан-Пи-Син.* Кристаллическая структура ашарита. — Scientia Sinica, 1963, 12, № 11. (русск.).
166. *Радкевич Е.А.* Оловянные районы зарубежных стран. — В кн.: Геология олова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947, с. 297—383.
167. *Реввердатто В.В.* Метаморфизм в контактах Анакитского траппового массива на р. Нижней Тунгуске. — В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной геологии. Новосибирск, изд-во АН СССР, 1964, т. 2, с. 97—168.
168. *Реввердатто В.В.* Метаморфизм в контактах ультраосновного массива Бор-Урх. — Докл. АН СССР, 1965, 163, № 4, с. 970—972.
169. *Свет Ю.Е., Изумнов Н.Я., Несвижская Н.И.* Геохимические поиски эндогенных месторождений бора. М.: Наука, 1973. 135 с.
170. *Салимбаев А.С., Зальцман В.Г.* Перспективная оценка Карагайлы-Актасского вольфрамово-оловянного месторождения на основе геохимических критериев. — В кн.: Геохимические методы при поисках месторождений олова, вольфрама и ртути. Владивосток, 1975, с. 108—109.
171. *Сердюченко Д.П., Глебов А.В., Павлов В.А.* Людвигитовая минерализация и (Fe—B—TR)-парагенезис в древних платформах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 135 с.
172. *Синяков В.И.* Особенности формирования магнезиальноскарновых магнетитовых месторождений Горной Шории. Новосибирск: Наука, 1967. 107 с.
173. *Синяков В.И.* Формационные типы железорудных месторождений Тельбесского рудного пояса (Горная Шория). Новосибирск: Наука, 1975. 193 с.
174. *Смирнов С.С.* Зона окисления оловянных месторождений. — В кн.: Геология олова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1947, с. 181—214.
175. *Смолин П.П.* Основные черты метаморфической зональности на контакте посленюрских субщелочных интрузий и кембрийских доломитов Алдана. — Докл. АН СССР, 1958, 121, № 1, с. 155—158.
176. *Смолин П.П.* Структурная эволюция и условия формирования брусититов в метамагнезиально-карбонатных породах. — Докл. АН СССР, 1970, 193, № 4, с. 909—912.
177. *Соколов Г.А., Комаров П.В.* Изменения людвигита на магнетитовом месторождении Железный Краж, Восточное Забайкалье. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1958, № 8, с. 27—37.
178. *Соколов Г.А., Комаров П.В.* О связях грейзенов и их оруденения со скарнами. — В кн.: Тр. Междунар. геол. конгр. XXIII сессия (Эндогенные рудные месторождения). М.: Наука, 1968, с. 35—41.
179. *Соловьева Л.П., Бакакин В.В.* Кристаллическая структура боркарита, $\text{Ca}_4\text{MgV}_2\text{O}_6(\text{OH})_6[\text{CO}_3]_2$. — Докл. АН СССР, 1968, 180, № 6, с. 1453—1456.

180. *Степанов Г.Н.* Тонкополосчатые везувиан—магнетитово—флюоритовые породы в скарнах одного из районов Приморья. — В кн.: Геохимия и минералогия магматогенных образований. Владивосток, 1966, с. 73—77.
181. *Степанов Г.Н.* Генетические особенности скарновых месторождений Центрального Сихотэ-Алиня с вольфрамовой и оловянно-полиметаллической минерализацией. — В кн.: Рудные провинции и генетические типы месторождений олова и вольфрама. Новосибирск: Наука, 1975, с. 31—39.
182. *Степанов О.А.* Бруситы Дальнего Востока и их генезис. — Геология руд. месторождений, 1969, № 4, с. 46—58.
183. *Устинов В.И., Гриненко В.А., Александров С.М.* и др. Изотопный состав углерода и кислорода борокарбонатов. — В кн.: VII Всесоюз. симпозиум по стабильным изотопам в геохимии. М., 1978, с. 304—306.
184. *Форназери М.* Геохимические особенности некоторых вулканов Центральной и Южной Италии. — В кн.: Очерки современной геохимии и аналитической химии. М.: Наука, 1972, с. 308—314.
185. *Хазов Р.А.* Геологические особенности оловянного оруднения Северного Приладожья. Л.: Наука, 1973, 87 с.
186. *Хазов Р.А., Иващенко В.И.* Генетическая классификация и рудоносность скарнов Северного Приладожья. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1981, № 1, с. 96—106.
187. *Хардер Г.* Геохимия бора. М.: Недра, 1965. 136 с.
188. *Христианов В.К., Панов Г.И.* Определение содержания бора в горных породах методом нейтронного анализа. — Журн. аналит. химии, 1957, 12, вып. 3, с. 362—366.
189. *Христианов В.К., Панов Г.И., Чернова А.А.* Определение содержания бора нейтронным методом в полевых условиях. — Геохимия, 1957, № 2, с. 96—101.
190. *Чичагов А.В., Симонов М.А., Белов Н.В.* Кристаллическая структура сахаита, $\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. — Докл. АН СССР, 1974, 218, № 3, с. 576—578.
191. *Чофлика Г., Влад Ш.* Структурные типы ларамийских пирометасоматитов Румынии. — В кн.: Метасоматизм и рудообразование. М.: Наука, 1974, с. 131—135.
192. *Шабьин Л.И.* Об ашарите и других боратах в магнетитовых рудах контактово-метасоматических месторождений. — Докл. АН СССР, 1955, 101, № 5, с. 937—940.
193. *Шабьин Л.И.* О находке сингалита, $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ в СССР. — Докл. АН СССР, 1956, 108, № 2, с. 325—328.
194. *Шабьин Л.И.* О генезисе Южно-Якутских железорудных месторождений. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1958, № 1, с. 43—61.
195. *Шабьин Л.И.* О некоторых особенностях образования рудоносных скарнов в доломитовых контактах. — Геология руд. месторождений, 1961, № 1, с. 3—18.
196. *Шабьин Л.И.* О контактово-метасоматических месторождениях бора в магнезиальных скарнах. — Геология руд. месторождений, 1961, № 3, с. 3—27.
197. *Шабьин Л.И.* О магнезиально-скарновой рудной формации. — В кн.: Вопросы генезиса и закономерности размещения эндогенных месторождений. М.: Наука, 1966, с. 88—102.
198. *Шабьин Л.И.* О некоторых особенностях грейзеновых месторождений олова и бериллия в скарновых контактах. — В кн.: Проблемы метасоматизма. М.: Недра, 1970, с. 239—243.
199. *Шабьин Л.И.* Формация магнезиальных скарнов. М.: Наука, 1973. 214 с.
200. *Шабьин Л.И.* Рудные месторождения в формации магнезиальных скарнов. М.: Недра, 1974. 287 с.
201. *Шабьин Л.И.* Железорудные месторождения в формации магнезиальных скарнов. М.: Наука, 1976. 232 с.
202. *Шабьин Л.И.* К проблеме генезиса ритмически-полосчатых скарново-грейзеновых образований. — Геохимия, 1977, № 9, с. 1429—1435.
203. *Шабьин Л.И.* О так называемых геохимических особенностях становления метасоматической зональности в процессе гранитизации доломитов. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1979, № 5, с. 155—161.
204. *Шабьин Л.И., Митюшина Т.М.* Новые данные о ссайбелиите и так называемом ферроалюмоашарите. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1964, ч. 93, № 1, с. 3—12.
205. *Шабьин Л.И., Перцев Н.Н.* Варвикит и серендитит из магнезиальных скарнов Южной Якутии. — Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1956, ч. 85, № 4, с. 515—528.
206. *Шабьин Л.И., Перцев Н.Н.* Некоторые новые данные о суаните и его парагенезисах. — Зап. Всесоюз.

- минерал. о-ва, 1963, ч. 92, № 2, с. 143—158.
207. *Шабьин Л.И., Перцев Н.Н., Малинко С.В.* Условия нахождения и диагностические признаки борных минералов скарновых месторождений. М.: Недра, 1964. 98 с.
208. *Щербина В.В.* О химических реакциях в природных сульфидных системах меди, железа и мышьяка. — *Геохимия*, 1974, № 10, с. 1435—1439.
209. *Якубович О.В., Егоров-Тисменко Ю.К., Симонов М.А.* и др. Кристаллическая структура кальциево-магнезиевого диортотрибората (пиробората) курчатовита, $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_6]$. — Докл. АН СССР, 1976, 230, № 4, с. 837—840.
210. *Якубович О.В., Егоров-Тисменко Ю.К., Симонов М.А., Белов Н.В.* Кристаллическая структура природного сахита, $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{BO}_3]_2[\text{CO}_3] \cdot 0,36 \text{H}_2\text{O}$. — Докл. АН СССР, 1978, 239, с. 1103—1106.
211. *Якубович О.В.* Кристаллическая структура синтетического Мп-курчатовита, $(\text{CaMn})\text{B}_2\text{O}_6$. — Докл. АН СССР, 1978, 238, № 1, с. 98—100.
212. *Ямнова Н.А., Симонов М.А., Белов Н.В.* Кристаллическая структура Fe-Mg-бората, халсайта (Fe^{2+} , Mg , Fe^{3+} , Sn^{4+}) $_2\text{BO}_3\text{O}_2$. — Кристаллография, 1975, № 1, с. 156—159.
213. *Ямнова Н.А., Симонов М.А., Белов Н.В.* Распределение катионов Sn^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg в кристаллической структуре халсайта. — Докл. АН СССР, 1978, 238, № 5, с. 1094—1097.
214. *Ямнова Н.А., Симонов М.А., Казанская Е.В., Белов Н.В.* Уточненная кристаллическая структура Са-Мг-карбонатобората — боркарита, $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6][\text{CO}_3]_2$. — Докл. АН СССР, 1975, 225, № 4, с. 823—826.
215. *Янатьева О.К.* О растворимости доломита в воде в присутствии углекислоты. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1954, № 6, с. 1119—1120.
216. *Asano G.* Occurrence and properties of some boric minerals of the Tahsicha and Tahuangkou region, Kuantien Prefecture, Antung Province, Manchuria. — Bull. Geol. Surv. Manchukou, 1943, N 108, p. 53—70.
217. *Vacchi F., Federico M., Fornasari M.* La ludwigite e i minerali che l'accompagnano nelle geodi delle "pozzolane nere" di Corcolle, Tivoli, Colli Albani. — Period. miner., 1966, 35, N 3, p. 975—1006.
218. *Barbieri M., Cozzupoli D., Federico M.* et al. Harkerite negli inclusi del peperino dei Colli Albani. — Period. miner., 1973, 42, N 3, p. 687—688.
219. *Barbieri M., Cozzupoli D., Federico M.* et al. Harkerite from Alban Hills, Italy. — Lithos, 1977, 10, N 2, P. 133—142.
220. *Bennett W.A.G., Thorsen G.W.* Mode of deposition of ludwigite, kotoite and cubanite in dunite of Jumbo Mountain, Snohomish county, Washington. — Bull. Geol. Soc. America, 1960, 71, N 12, pt 2, p. 2049—2050.
221. *Bennett W.A.G.* Mineralogy and geochemistry of the Read magnetite deposit southwestern Stevens county, Washington. — Econ. Geol., 1962, 57, N 6, p. 941—949.
222. *Bertaut E.F.* Structures des boroferrites. — Acta crystallogr., 1950, 3, N 6, s. 473—474.
223. *Bockris J. O'M., Mackenzie J.D., Kitchner J.A.* Viscous flow in silica and binary liquid silicates. — Trans. Faraday Soc., 1955, 51, pt 12, p. 1734—1748.
224. *Bovin J.-O., O'Keeffe M.* Takeuchiite — a new oxyborate mineral from Löngban, Sweden. — Amer. Miner., 1980, 65, N 11/12, p. 1130—1133.
225. *Brisi C., Eitel W.* Identity of nocerite and fluoborite. — Amer. Miner., 1957, 42, N 3/4, p. 288—293.
226. *Burnham C.W.* Contact metamorphism of magnesium limestones at Crestmore, California. — Bull. Geol. Soc. America, 1959, 70, N 7, p. 879—920.
227. *Chesterman Ch.* Ludwigite from Fresno county, California. — Bull. Geol. Soc. America, 1959, 70, 12, pt 2, p. 1712—1713.
228. *Chesterman Ch., Bowen O.J.* Fluoborite from San Bernardino county, California. — Bull. Geol. Soc. America, 1958, 69, N 12, pt 2, p. 1678—1679.
229. *Chevalier R., Mathieu S., Girard J.* Monographie du boroferrite ferreux. — Bull. Soc. chim. France, 1948, N 5/6, p. 611—615.
230. *Clark J.R.* Crystallographic data for iron borate mineral, hulsite. — Amer. Miner., 1965, 50, N 1/2, p. 249—254.
231. *Clabaug E.E.* Contact metamorphism in the Christmas Mountains, Brewster county, Texas. — Bull. Geol. Soc. America, 1953, 64, N 12, pt 2, p. 1408.
232. *Corsini F.* La cassiterite fra i prodotti fumarolici dell'Etna. — Acad. Naz. Lincei Rend. Cl. Sci. Fis., Mat. e Natur., 1967, 42, 4, p. 17—20.
233. *Da Silva J.C., Clark J.R., Christ C.L.* Crystal structure of ludwigite, $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$. — Bull. Geol. Soc. America, 1955, 66, N 12, pt 2, p. 1540—1541.
234. *Davis W.O., Machin M.P.* Isomorphous

- replacements in harkerite and the relation of sakchaite to harkerite. — *Canad. Miner.*, 1970, 10, N 4, p. 689—695.
235. *De Waal S.A., Viljoen E.A., Calk L.S.* Nickel minerals from Barberton, South Africa. VII. Bonaccordite, the nickel analogue of ludwigite. — *Trans. Geol. Soc. S. Africa*, 1974, 77, N 3, p. 375.
236. *Desborough G.A., Sainsbury C.L.* Cassiterite as an exsolution product in magnetite, Lost River mine, Alaska. — *Econ. Geol.*, 1970, 65, N 8, p. 1004—1006.
237. *Dodak V., Novac F.* Tin-containing andradite from Plavno mine in the Crušine Norý, Czechoslovakia. — *Miner. Mag.*, 1965, 35, N 270, p. 379—385.
238. *Eakle A.S.* Vonsenite, a preliminary note on a new mineral. — *Amer. Miner.*, 1920, 5, N 8, p. 141—143.
239. *Ellsworth H.V., Poitevin E.* Camselite, a new borate mineral from British Columbia, Canada. — *Trans. Roy. Soc. Canada*, 1921, 15, N 1, p. 14—16.
240. *Eskola P., Juurinen A.* Fluoborite from Pitkäranta. — *Bull. Commiss. geol. Finland*, 1952, N 157, p. 111—114.
241. *Fang J.H., Newnham R.E.* The crystal structure of sinhalite. — *Miner. Mag.*, 1965, 35, N 269, p. 196.
242. *Faust G.T., Schaller W.T.* Schoenfliesite, $MgSn(OH)_6$. Ztschr. Kristallogr., 1971, 134, N 1, p. 116—141.
243. *Federico M.* Sulla breislakite. — *Period. miner.*, 1957, 26, N 1, p. 191—210.
244. *Federico M.* Vonsenite nel Piperino di Pianura, Campi Flegrei, Napoli. — *Period. miner.*, 1969, 38, N 1, p. 81—85.
245. *Flamini A.* Hope mine fluoborite dei San Bernardino, California. — *Period. miner.*, 1968, 37, N 1, p. 17—24.
246. *Fronde! C., Ito J.* Sussexite from Sterling Hill, New Jersey. — *Amer. Miner.*, 1965, 50, N 3/4, p. 502—503.
247. *Geijer P.* The paragenesis of ludwigite in Swedish iron ores. — *Geol. fören. i Stockholm förhandl.*, 1939, 61, N 416, S. 24—28.
248. *Giuseppetti G., Mazzi F., Tadini C.* The crystal structure of harkerite. — *Amer. Miner.*, 1977, 62, N 3/4, p. 363—372.
249. *Gruner J.M.* Magnesiosussexite, a new mineral from a Michigan mine, isomorphous with sussexite and camselite. — *Amer. Miner.*, 1932, 17, N 11, p. 509—513.
250. *Hellwege H.* The occurrence of tin as a trace element in minerals. — *Beitr. Angew. Min. Festschrift H. Rose 1 Folge*, Berlin, 1956, p. 133—136.
251. *Hinthorne J.R., Ribbe P.H.* Determination of boron in chondrodite by ion microprobe mass analyses. — *Amer. Miner.*, 1974, 59, N 11/12.
252. *Hush N.S.* Intervalence-Transfer absorption. Part 2. Theoretical considerations and spectroscopic data. — *Progr. Inorg. Chem.*, 1967, 8, N 3.
253. *Jahns R.H.* "Ribbon rocks" as unusual berillium-bearing tactite. — *Econ. Geol.*, 1944, 39, N 3, p. 173—205.
254. *Joesten R.* High temperature contact metamorphism of carbonate rocks in a shallow crustal environment, Christmas mountain, Big Bend region, Texas. — *Amer. Miner.*, 1976, 61, N 7/8, p. 776—781.
255. *Johnston R.W., Tilley C.E.* On fluoroborite from Selibin, Malaya. — *Geol. Mag.*, 1940, 77, N 2, p. 141.
256. *Kay D., Chandra K., Puri S.P.* Mössbauer studies of chalcopyrite. — *J. Phys. Soc. Jap.*, 1968, 24, N 1.
257. *Knopf A.* Geology of the Seward peninsula tin deposits, Alaska. — *Bull. Geol. Surv. US*, 1908, N 358, p. 71.
258. *Knopf A., Schaller W.T.* Hulsite and paigeite, two new minerals of contact-metamorphic origin. — *Amer. J. Sci.*, 4 ser., 1908, 25, p. 323—331.
259. *Konnert J.A., Appleman D.E., Clark J.R.* et al. Crystal structure and cation distribution of hulsite, a tin-iron borate. — *Amer. Miner.*, 1976, 61, N 1/2, p. 116—122.
260. *Lee Ming-huang.* A preliminary study of szaibelyite from Fengchen, Lianoning. — *Geol. Rew.*, 1958, 18, N 3, p. 227—229.
261. *Liesegang R.E.* Geologische diffusionen. Dresden; Leipzig, 1913. 180 p.
262. *Leonard B.F., Hildebrand F.A., Vlisidis A.C.* Members of the ludwigite — vonsenite series and their distinction from ilvaite. — In: *Petrogr. studies: A volume to honor A.F. Buddington*. 1962, p. 523—568.
263. *Leonard B.F., Vlisidis A.C.* Vonsenite at the Jayville magnetite deposit, St. Lawrence county, New York. — *Amer. Miner.*, 1961, 46, N 9/10, p. 786—811.
264. *Lopez-Ruiz J., Salvador P.S.* Chemical and crystallographic data for vonsenite from Burgillos del Cerro, Badajos, Spain. — *Amer. Miner.*, 1971, 56, N 11/12, p. 2149—2151.
265. *Machin M.P., Miche G.* $Al(SiO_4)_4^{3+}$ tetrahedral pentamers in harkerite. — *Neues Jb. Miner., Monatsh.*, 1976, N 5, 223—232.
266. *McIver J.R., Mihálik P.* Stannian andradite from "David-Ost", South-West Africa. — *Canad. Miner.*, 1975, 13, N 3, p. 217—221.
267. *Moore P.B., Araki T.* Pinakiolite, $Mg_2 Mn^{3+}O_2(BO_3)_2$; warwickite,

- Mg(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O(BO₃); wightmanite, Mg₅(O)(OH)₅(BO₃) · nH₂O: crystal chemistry of complex 3Å wallpaper structures. — Amer. Miner., 1974, 59, 9/10, p. 985–1004.
268. *Moore P.B., Smith J.V.* Wickmanite, MnSn(OH)₆, a new mineral from Långban, Sweden. — Ark. miner. och geol., 1967, 4, N 16, p. 395–399.
269. *Mulligan J.* Tin placer and bode investigation Ear mountain area, Seward peninsula, Alaska. — US Bureau of Mines, Rept. Invest., 1959, N 5393, 40 p.
270. *Mulligan R., Jambor J.L.* Tin-bearing garnet and pyroxene from skarn in the Cassiar district, British Columbia. — Canad. Miner., 1968, N 3, p. 358–370.
271. *Murthy S.R.N.* Dhanrasite, the tin garnet. — Curr. Sci., 1967, 36, N 11, p. 295.
272. *Nefedov E.I., Griffin W.L., Kristiansen R.* Minerals of the schoenfliesite—wickmanite series from Pitkäranta, Karelia, USSR. — Canad. Miner., 1977, 15, N 4, p. 437–446.
273. *Payne C.J.* A crystal of sinhalite from Modok, Burma. — Miner. Mag., 1958, 31, N 242, p. 978–979.
274. *Perry D.V.* Skarn genesis at the Christmas mine, Gila county, Arizona. — Econ. Geol., 1969, 64, N 3, p. 255–270.
275. *Ramdohr P.* Nordenskiöldin in einer zinnerzlagertätte. — Neues Jb. Mineral., 1934, A, 68, N 2, p. 288.
276. *Ramdohr P.* Ein zinnvorkommen in marmor bei Arandis, Deutsch-Südwestafrika. — Neues Jb. Mineral., 1936, 70, N 1, p. 1–48.
277. *Randmets R.* Ortopinakolite, a new modification of Mg₃Mn²⁺ · Mn³⁺ B₂O₁₀ from Långban, Sweden. — Ark. miner. och geol., 1961, 2, N 6, p. 551–555.
278. *Sadanaga R.* The crystal structure of kotoite, Mg₃B₂O₆. — X-rays, Osaka, 1948, 5, N 1, p. 2–7.
279. *Sainsbury C.L.* Geology of Lost River mine area, Alaska. — Geol. Surv. Bull., 1964, N 1129, 80 p.
280. *Sainsbury C.L.* Association of beryllium with tin deposits rich in fluorite. — Econ. Geol., 1964, 59, N 5, p. 920–926.
281. *Sainsbury C.L., Hamilton J.C., Huffman C.Jr.* Geochemical cycles of selected trace elements in tin—tungsten—beryllium district Western Seward peninsula, Alaska, a reconnaissance study. — Geol. Surv. Bull., 1968, N 1242-F, 42 p.
282. *Sainsbury C.L., Mulligan R.R., Smith W.C.* The circum-pacific "tinbelt" in North America. — In: 2nd Techn. Conf. on Tin, Intern. Tin Council, Bangkok, Thailand, 1969, 26 p.
283. *Sainsbury C.L., Reed B.L.* Tin. — U.S. Geol. Surv. Profess. Pap., 1973, N 820, p. 637–651.
284. *Saksela M.* Zur mineralogie und entstehung der Pitkäranta erze. — Bull. Comm. geol. Finland, 1951, N 154, S. 181–231.
285. *Schaller W.T.* Identity of ascharite, camsellite, β-ascharite with szaibelyite, and some relation of the Mg-borate minerals. — Amer. Miner., 1942, 27, N 3/4, p. 483–485.
286. *Schaller W.T., Butler B.S.* Magnesioludwigite, a new mineral. — Wash. Acad. Sci. J., 1917, 7, N 1, p. 29–31.
287. *Schaller W.T., Hildebrand F.A.* Second occurrence of the mineral sinhalite. — Amer. Miner., 1955, 40, N 5/6, p. 453–457.
288. *Schaller W.T., Vlisidis A.C.* Composition of aluminian ludwigite from Crestmore, California. — Amer. Miner., 1961, 46, N 3/4, p. 335–339.
289. *Schaller W.T., Vlisidis A.C.* Ludwigite from Read deposit, Stevens county, Washington. — Econ. Geol., 1962, 57, N 6, p. 950–953.
290. *Shannon E.V.* Ludwigites from Idaho and Korea. — Proc. US Nat. Mus., 1921, N 59, p. 667–676.
291. *Sharkawi M.A.H.El., Dearman W.R.* Tin-bearing skarns from north-west border of the Dortmund granite, Devonshire, England. — Econ. Geol., 1966, 61, N 2, p. 362–369.
292. *Smith D.L., Zuckerman J.J.* ^{119m}Sr Mössbauer spectra of tincontaining minerals. — J. Inorg. & Nucl. Chem., 1967, 29, N 5, p. 1203–1210.
293. *Struwe H.* Data on the mineralogy and petrology on the dolomit-bearing northern contact zone of the Querigut granite, French Pyrénées. — Leidse geol. meded., 1958, p. 235–349.
294. *Takeuchi Y.* The structure of fluoborite. — Acta crystallogr., 1950, 3, pt 3, p. 208–210.
295. *Takeuchi Y.* The crystal structure of magnesium pyroborate. — Acta crystallogr., 1952, 5, pt 5, p. 576–581.
296. *Takeuchi Y.* The crystal structure of vonsenite. — Mineral. J., 1956, 2, N 1, p. 19–26.
297. *Takeuchi Y.* The interpretation of x-ray powder diffraction patterns of the szaibelyite—sussexite series. — Mineral. J., 1957, 2, N 2, p. 78–89.
298. *Takeuchi Y.* Infrared absorption and structures of borate poliatomic ions. — Mineral. J., 1958, 2, N 3, p. 245–268.
299. *Takeuchi Y., Hada N., Kato T., Mi-*

- ura* Y. Ortopinakiolite, $Me_{2,9}O_2$ (BO_3): its crystal structure and relationships to pinakiolite, $Me_{2,9}O_2$ (BO_3). — *Canad. Miner.*, 1978, 16, N 3, p. 475–485.
300. *Takeuchi Y., Kudoh Y.* The structure of $MgHBO_3$, a case of polymorphism based on the twinned space group. — *Proc. Jap. Acad.*, 1974, 50, N 8, p. 671–676.
301. *Takeuchi Y., Watanabe T., Ito T.* The crystal structures of warwikite, ludwigite and pinakiolite. — *Acta crystallogr.*, 1950, 3, pt 2, p. 98–107.
302. *Tilley C.E.* The zoned contact-skarns of the Broadford area, Skye; a study of boron-fluorine metasomatism in dolomites. — *Miner. Mag.*, 1951, 29, N 214, p. 621–666.
303. *Trommsdorff V.* Beobachtungen zur paragenese forsterit (klinohumit, chondradit)—klinochlor in metamorphen dolomitgesteinen des Lepontis.—*Schweiz. miner. und petrogr. Mitt.*, 1966, 46, N 2, p. 421–429.
304. *Tsusue A.* Paragenesis of minerals of ludwigite series. — *J. Jap. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologists*, 1959, 43, N 2, p. 309–317.
305. *Tsusue A.* Contact metasomatic iron and copper ore deposits of Kamaishi mining district in North-Eastern Japan. — *J. Fac. Sci., Univ. Tokio. Sec. 2, Geol. Miner.*, 1961, 13, N 2, p. 133–179.
306. *Vlisidis A.C., Schaller W.T.* The identity paigeite with vonsenite and chemical analyses of voncenite, ludwigite and hulsite. — *Neues Jb. Mineral. Monatsh*, 1974, N 3/4, p. 95–105.
307. *Wang Shu-chang.* Discussion on conditions of formation of endogenetic ascharite and other endogenetic Mg—Fe-borates. — *Sci. Geol. Sinica*, 1965, 14, N 2, p. 157–171.
308. *Wang Shu-chang, Hsu Hsue-nyien.* On the condition of formation of tabular ascharite deposit of skarn type. — *Sci. Geol. Sinica*, 1964, 13, N 3.
309. *Watanabe T.* Kotoit, ein neues gesteinsbildendes magnesiumborat. — *Ztschr. Kristallogr. Mineral., Petr.*, Abt. B, 1939, 50, N 6, p. 441–463.
310. *Watanabe T.* Geology and mineralogy of the Suian district, Tyosen (Korea). — *J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ., Ser. 4, Geol. Mines*, 1943, 6, N 3/4, p. 205–303.
311. *Watanabe T.* Suanite, a new magnesium borate mineral from Hol Kol, Suan, North Korea. — *Miner. J.*, 1953, 1, N 1, p. 54–62.
312. *Watanabe T.* On the occurrence of warwikite, $(Mg, Fe)_3TiB_2O_8$ at Hol Kol, Korea: a study of boron metasomatism. — *J. Fac. Sci. Univ. Tokio, Sec. 2*, 1954, 9, N 2, p. 337–344.
313. *Watanabe T.* On the occurrence and paragenesis of magnesium borate minerals in dolomite contact skarns. — *J. Mineral. Soc. Jap.*, 1958, 3, N 6, p. 747–762.
314. *Watanabe T.* On "kotoite" and "suanite". — In book: *Geology and mineral resources of the Far East. Japan*, 1967, 1, p. 236–267.
315. *Watanabe T., Kato A., Katsura T.* Kotoite, $Mg_3(BO_3)_2$ from the Neichi mine, Iwate prefecture, Japan. — *Proc. Jap. Acad.*, 1963, 39, N 3, p. 164–169.
316. *Watanabe T., Kato A., Matsumoto T., Ito J.* Jimboite, $Mn_3(BO_3)_2$, a new mineral from the Kaso mine, Tochigi prefecture, Japan. — *Proc. Jap. Acad.*, 1963, 39, N 3, p. 170–175.
317. *White J.S., Nelen J.A.* Tetrawickmanite, tetragonal $MnSn(OH)_6$, a new mineral from North Carolina, and the stottite group. — *Miner. Rec.*, 1973, 4, N 1, p. 24–29.

ОБЪЯСНЕНИЯ ТАБЛИЦ

Таблица I

1 примитивная зональность магнезиальных скарнов в контактах инъекций гранодиоритов в доломитовые мраморы (*Дол*): Узкая зона диопсидового скарна отделена от доломита зоной форстеритового кальцифира. Халим, хр. Тас-Хаяхта, естеств. обн.;

2 примитивная зональность трещинных магнезиальных скарнов: зона диопсидового скарна через форстеритовый кальцифир контактирует с периклазовым мрамором, заместившим доломит. Идеал, Селенняхский кряж, 3/4 натур. вел., обр. В-01810;

3 доломитовая брекчия, консолидированная образованием штокверковых диопсидовых скарнов, контактирующих с доломитами через зону форстеритовых кальцифиров. Яхтон, УзССР, обр. ЯХ-017;

4 доломитовая брекчия, "цементируемая" магнезиальными скарнами с примитивной зональностью. Яхтон, УзССР, естеств. обн.

Таблица II

1 развитие ритмично-полосчатых шпинель-магнетит-кальцит-диопсидового состава в непосредственном контакте с аляскистыми гранитами (γ) по карбонатной породе. Тин-Крик, Аляска, США, естеств. обн.;

2 деталь контакта ритмично-полосчатых магнезиальных скарнов с аляскитовым гранитом. Там же, обр. АС-0884;

3 концентрическое строение ветвящегося тела ритмично-полосчатого скарна с чередованием темных полос шпинель-магнетитового состава и светлых полос диопсида. Там же, обр. АС-0565;

4 очковая форма ветвящегося тела ритмично-полосчатого магнезиального скарна. Там же, обр. АС-0564. Поперечное сечение

Таблица III

1 развитие ритмично-полосчатых скарнов по системе единичных трещин в доломитах. Отрицательные формы выветривания, окружающие реликты доломита, отвечают положению форстеритовых кальцифиров. Итеньюргинское проявление, Восточная Чукотка, естеств. обн.;

2 единичные трещины в доломите, по которым происходит развитие форстеритовых кальцифиров и ритмично-полосчатых скарнов (нижняя часть снимка). Появление отрицательных форм рельефа фиксирует различие химического выветривания кальцита и доломита. Там же, естеств. обн.;

3 тонкие жилки ритмично-полосчатого шпинель-магнетит-кальцит-диопсидового скарна в доломите. Там же, обр. ВЧ-0536, натур. вел.;

4 развитие ритмично-полосчатых магнезиальных скарнов в долгоживущей зоне дробления доломитов; неравномерность мощностей скарновых жил характеризует различие роли трещин как проводников растворов. Лост-Ривер, Аляска, США, естеств. обн.

Таблица IV

1 метасоматическая зональность ритмично-полосчатых магнезиальных скарнов, развитых вдоль единичных трещин (показаны пунктиром) в доломитах (*Дол*): чередования светлых диопсидовых и темных шпинель-магнетит-кальцитовых ритмов — → — → оторочка шпинелей-форстеритового кальцифира (ограничена точками) — → замещающий доломит. Итеньюргинское проявление, Восточная Чукотка, обр. ВЧ-0560, 3/4 натур. вел.;

2 витиевато-полосчатая текстура неоднократного возобновления роста магнезиальных скарнов. Там же, обр. ЧД-019, натур. вел.;

3 развитие ритмично-полосчатых магнезиальных скарнов вдоль единичной трещины в доломите (отмечена пунктиром); светлое — кальцифир. Сяньхуалин, КНР, колл. М.П.Материкова, натур. вел.;

4 апикальная часть тела ритмично-полосчатого магнезиального скарна, развивающегося вдоль и над растворподводящей трещиной (показана пунктиром). Силикатосодержащие ритмы на периферии сменяются шпинель-магнетит-кальцитовыми. Итеньюргинское проявление, Восточная Чукотка, обр. ВЧ-0600, 3/4 натур. вел.

Таблица V

1 пересечение ритмично-полосчатыми скарновыми жилами слоистых аргиллит-доломитовых пород свиты Порт-Кларенс с разрастанием в местах доломитовых прослоев. Рудное поле Лост-Ривер, Аляска, США, естеств. обн.;

2 препарированная выветриванием поверхность аргиллит-доломитовых пород и секущее положение ритмично-полосчатых скарнов относительно осадочной слоистости. Там же, естеств. обн.;

3 метасоматические концентрически-полосчатые образования ферропериклаза (темное) и кальцита (светлое) в метаморфическом периклазовом мраморе, наследующем слоистость исходных доломитов. Итеньюргинское проявление, Восточная Чукотка, обр. ВЧ-0533, 1/2 натур. вел.;

4 препарированная выветриванием поверхность метасоматических периклазовых мраморов; отрицательные формы — кальцит. Водораздел Минт- и Лост-Ривер, гора Брукс, Аляска, США, натур. вел.

Таблица VI

1 метасоматическая зональность ритмично-полосчатых образований в контактах с нефелиновым сиенитом (С): узкая зона флогопитизированного шпинель-фассаитового скарна (отмечена пунктиром) сменяется ритмично-полосчатым шпинель-форстеритовым кальцифиром, переходящим в периклазовый мрамор (отмечен точками). Тажеран, Прибайкалье, обр. Т-071, 3/4 натур. вел.;

2 "кольцевые" инъекции аляскитового расплава по единичным трещинам в доломитах и развитие ритмично-полосчатых скарнов с замещением обломков доломита. Тин-Крик, Аляска, США, естеств. обн.;

3 инъекции аляскита, секущие текстуры ритмично-полосчатых скарнов. Там же, обр. АС-0884, 1/2 натур. вел.;

4 секущие инъекции гранита в ритмично-полосчатых скарнах. Там же, обр. АС-0562, натур. вел.

Таблица VII

1 неравномерность развития магнетит-шпинель-кальцитовых и диопсидовых, замещенных флогопитом, ритмов. Сяньхуалин, КНР, колл. М.П.Материкова, обр. К-206, увел. 60;

2 контакт шпинель-магнетит-кальцитовых ритмов с форстеритовым кальцифиром. Итеньюргинское проявление, Восточная Чукотка, обр. ЧД-15, увел. 60;

3 замещение людвигитсодержащего клиногумитового скарна (верхняя часть снимка) салит-андрадитовым известковым скарном (нижняя часть снимка); новообразования магнетита в салите наследуют радиально-лучистую форму агрегатов бората. Холь-Тон, КНДР, обр. С-059, натур. вел.;

4 замещение котитового мрамора с вростками магнезиолюдвигита агрегатом данбурита (Д) с новообразованиями магнетита. Кэбереньинское проявление, хр. Тас. Хаяхта, обр. В-0473, натур. вел.

Таблица VIII

1 прожилковое развитие оливинового скарна с замещением диопсидового скарна; новообразования наследуют вкрапленность и шпинели и людвигита замещаемого скарна. Моральный, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-01032, натур. вел.;

2 концентрически-полосчатые периклазовые мраморы, заместившие доломит. Хоуп, Калифорния, США, естеств. обн.;

3 агрегат шестоватых кристаллов высокофтористого флюоборита с признаками неоднократного возобновления их роста; на поверхности обломка новообразования экзогенного гидромагнезита. Там же, обр. АС-021, натур. вел.;

4 обломки доломитов из туфов, замещенные ночеритом. Ночера, Италия, обр. Н-07-09, 1/3 натур. вел.

Таблица IX

1 перекристаллизованный сахаит (светлое) с людвигитом (черное) в интерстициях кристаллов карбонатобората. Эфкачан, Селенныхский краж, обр. В-01400, натур. вел.;

2 ассоциация диопсида (светлое), харкерита (темно-серое) и вонсенита (черное). Докучан, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-01235, увел. 30;

3 ассоциация везувиана (светлое) и вонсенита (черное). Моральный, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-0249, увел. 30;

4 почти полное замещение пироксенового скарна (П) суанитом (светло-серое) с последующим замещением бората людвигитом (черное). Наледное, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-0418, увел. 20

Таблица X

1 Замещение кальцит-форстеритового скарна магнезиолюдвигитом (темное). Западное, Восточное Забайкалье, обр. ЗШ-053, натур. вел.;

2 замещение форстерита (светлое) людвигитом (черное). Таежное, Алданский щит, обр. Т-66, увел. 20;

3 вкрапленность людвигита (черное) в оливиновом скарне. Моральный, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-0385, увел. 20;

4 ассоциация людвигита (черное) с флогопитом. Темир-Тау, Горная Шория, обр. ТТ-081, увел. 20

Таблица XI

1 замещение трещиноватых магномагнетитовых руд (темно-серое) магнезиолюдвигитом (черное); на контакте с боратом происходит укрупнение зернистости магнетита. Западное, Восточное Забайкалье, обр. ЗС-35-081, натур. вел.;

3 замещение магномагнетита (серое) людвигитом (темно-серое). Железный Краж, Восточное Забайкалье, обр. РЗ-204-105, увел. 20;

4 реликты магнетита (белое) в магнезиолюдвигите. Окна-де-Фер, Румыния, обр. Р-0152, увел. 20;

4 замещение доломита магнезиолюдвигитом (черное); вкрапленность форстерита (Фo) замещения не испытывает. Ново-Базановское проявление, Восточное Забайкалье, обр. НБ-011, увел. 20

Таблица XII

1 сферолиты кристаллов магнезиолюдвигита, заместившие доломит. Падь Токовая, Быстринское рудное поле, Восточное Забайкалье, обр. СО-03, 3/4 натур. вел.;

2 пористые псевдоморфозы магнетита по вонсениту, наследующие обособления кальцита в борате. Моральный, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-0256, натур. вел.;

3 замещение вонсенита (черное) и диопсида (светлое) турмалином (серое). Инское, Горный Алтай, обр. ИН-7-029, увел. 20;

4 реликты котоита (светлое) в сахаите (черное). Лю-Лю, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-0961, увел. 20

Таблица XIII

1 частично замещенный новообразованиями сахаит с зональным строением кристаллов и ассоциирующий кальцит (К). Керел, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-01147, увел. 10;

2 реликты периклаза (П) в ореоле брусита как продукты замещения доломита с образованием периклазового мрамора и развитие по последнему сахаита (черное). Моральный, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-01076, увел. 20;

3 замещение форстеритового (Фo) кальцифира сахаитом (черное); в интерстициях кристаллов сахаита развит кальцит (К). Докучан, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-01231, увел. 20;

4 кристаллы харкерита (серое) и магнетит (черное), выполняющий пространство между ними. Моральный, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-01102, 1/2 натур. вел.

Таблица XIV

1 корродированные зерна котоита (К) и магнезиолюдвигита (черное) в массе боркарита, заместившего котоитовый мрамор. Снежное хр. Тас-Хаяхта, обр. В-0532, увел. 20;

- 2 ассоциация боркарита с ссайбелиитизированным магнезиолюдвигитом (черное). Там же, обр. В-0533, увел. 20;
- 3 новообразования боркарита (Б) в псевдоморфозах по сахаяту (черное). Эфкачан, Селенныхский кряж, обр. В-0789, увел. 20;
- 4 прожилок боркарита в харкерите (черное). Керел, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-0628, увел. 20

Таблица XV

- 1 сростки кристаллов гулсита (темное) на выветрелой поверхности диопсидового кальцифира. Гора Брукс, Аляска, США, обр. АС-0521, 3/4 натур. вел.;
- 2 ассоциация гулсита (черное) с диопсидом в матрице кальцита. То же, увел. 10;
- 3 различия в отражательной способности разноориентированных полисинтетических кристаллов гулсита; черное — пироксен. То же, увел. 10;
- 4 замещение диопсидового кальцифира (К) агрегатом пайгеита (черное), салита (светлое) и андрадита (темно-серое). Пайгеит-Проспект, гора Брукс, Аляска, США, обр. АС-0467, натур. вел.

Таблица XVI

- 1 ассоциация пайгеита (черное) с диопсидом, везувианом (В) и кальцитом (К). Пайгеит-Проспект, гора Брукс, Аляска, США, обр. АС-0471, увел. 10;
- 2 пайгеит (черное) в пироксеновом скарне с вкрапленностью кальцита (К). Там же, обр. АС-0471, увел. 10;
- 3 различия в отражательной способности разноориентированных кристаллов пайгеита как следствие ее анизотропии. Моральный, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-0262, увел. 10;
- 4 новообразования игольчатого вонсенита (черное) и касситерита (темно-серое) по пайгеиту во флюорит-флогопитовом агрегате. Гора Из, Аляска, США, обр. АС-0225, увел. 10

Таблица XVII

- 1 радиально-лучистые и параллельно-шестоватые агрегаты норденшильдита замещают диопсид (Д) и ассоциируют с флюоритом (черное). Гора Из, Аляска, США, обр. АС-0201, увел. 40;
- 2 ассоциация норденшильдита (серое) с новообразованиями вонсенита (черное) и касситерита (Ка) по пайгеиту. Гора Из, Аляска, США, обр. АС-0206, увел. 40;
- 3 кристаллы норденшильдита во флюорите (черное). Гора Брукс, Аляска, США, обр. АС-0305, увел. 20;
- 4 кристаллы норденшильдита в уралитизированном пироксене. Идеал, Селенныхский кряж, обр. В-0847, увел. 20

Таблица XVIII

- 1 разноориентированные кристаллы малофтористого флюоборита в матрице кальцита, замещающие доломит. Фресно, Калифорния, США, обр. из колл. Р.Эрда, увел. 20;
- 2 развитие радиально-лучистых сростков малофтористого флюоборита с замещением котоитового мрамора. Бейца-Бихор, Румыния, обр. Р-040, увел. 20;
- 3 стабильность вонсенита в ассоциации с пирротинном (светлое). Инское, Горный Алтай, обр. ИН-7-041, увел. 20;
- 4 нестабильность магнезиолюдвигита (темно-серое) в ассоциации с пирротинном (светлое); пирротин замещается магнетитом по периферии кристаллов раннего бората, а в контуре последнего концентрируются другие продукты замещения (черное). Железные Кряж, Восточное Забайкалье, обр. ЖС-5-041, увел. 20

Таблица XIX

- 1 реликты агрегатов суанита в людвигите (черное); кристаллы раннего бората сохраняют их морфологические особенности при замещении ссайбелиитом. Эфкачан, Селенныхский кряж, обр. В-041, натур. вел.;
- 2 псевдоморфозы раннего крупнокристаллического и позднего мелкочешуйчатого ссайбелиита по суаниту; поздний ссайбелиит замещает магнезиолюдвигит (нижняя часть снимка). Там же, обр. В-0804, увел. 20;

3 псевдоморфозы людвигита (черное) и ссайбелиита по суаниту с наследованием форм кристаллов раннего бората. Броссо, Италия, обр. БИ-03, увел. 20;

4 сохранение форм кристаллов суанита при его замещении ссайбелиитом. Наледное, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-0419, увел. 20

Таблица XX

1 псевдоморфозы людвигита по суаниту с сохранением незамещенных участков раннего бората, позднее ссайбелиитизированного; в строении агрегатов людвигита отчетливо наблюдаются неоднократные остановки роста кристаллов. Наледное, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-01586, натур. вел.;

2 остановки роста в агрегатах людвигита, развивающегося с замещением суанита. Маг, хр. Тас-Хаяхта, естеств. обн.;

3 "оолитовые" сростки кристаллов суанита в мраморе, приобретающие более темную окраску при частичном замещении людвигитом и в виде отрицательных форм, проявленных в выветрелой части образца (левая часть снимка). Бейца-Бихор, Румыния, обр. Р-036, натур. вел.;

4 псевдоморфозы брусита (темное) и ссайбелиита (серое) по суаниту. Эфкачан, Селеняхский кряж, обр. В-0804, увел. 20

Таблица XXI

1 псевдоморфозы кальцита по ссайбелиитизированному суаниту, наследующие форму раннего бората, в мраморе. Аргыш-Таг, Горная Шория, обр. АС-361-0226, увел. 20;

2 "струйчатая" ссайбелиитизация котойтовой породы; черное — неизменный магнезиолюдвигит. Моральный, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-01091, увел. 20;

3 "петьчатая" ссайбелиитизация котойтовой породы. Там же, обр. В-01090, увел. 20;

4 отчетливая граница ссайбелиитизированного магнезиолюдвигита и его же, но с замещением ссайбелиита серпентином (черное). Западное, Восточное Забайкалье, обр. ЗС-35-0147, натур. вел.

Таблица XXII

1 ссайбелиитизированный магнезиолюдвигит с новообразованиями гематита и магнетита (светлое). Западное, Восточное Забайкалье, обр. ЗС-35-0127, увел. 20;

2 псевдоморфозы по сахайту в матрице кальцита (светлое). Моральный, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-01011, увел. 10;

3 прожилки вторичных ольшанскита (светлое) и боркарита (серое) в сахайте (черное). Эфкачан, Селеняхский кряж, обр. В-0790, увел. 20;

4 псевдоморфозы хлорита и сибирскита по харкериту в матрице кальцита. Юлия, Хакассия, обр. колл. Н.Н.Васильковой. Увел. 20

Таблица XXIII

1 поверхность выветривания агрегата ссайбелиитизированного суанита и людвигита; отрицательные формы рельефа соответствуют растворенному в экзогенных условиях ссайбелииту. Маг, хр. Тас-Хаяхта, естеств. обн. обр. В-0993;

2 натеки и корки индерита и иньоита на поверхности экзогенно-измененных боратных руд. Там же, естеств. обн.;

3 ровная поверхность обломков сахайтовой породы с вкрапленностью магнезиолюдвигита (темное). Эфкачан, Селеняхский кряж, обр. В-0790, натур. вел.;

4 характерный рельеф экзогенного преобразования харкеритовых пород. Докучан, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-01170, натур. вел.;

Таблица XXIV

1 новообразования гипергенных иньоита и индерита на поверхности выветривания сахайтовых пород и вдоль прожилков ольшанскита; темное — магнезиолюдвигит. Моральный, хр. Тас-Хаяхта, обр. В-0956, натур. вел.;

2 отрицательные формы выветривания везувиан-диопсид-харкеритовой породы. Гора Брукс, Аляска, США, обр. АС-0548, натур. вел.;

3 псевдоморфозы гидроокислов железа по магнезиолюдвигиту. Железный Кряж, Восточное Забайкалье, обр. ЖС-204-086, натур. вел.;

4 красные лишайники на поверхности обломков людвигитовых руд. Моральный, хр. Тас-Хаяхта, натур. вел.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОТ РЕДАКТОРА	3
ВВЕДЕНИЕ	5
<i>Часть 1</i>	
ПРОЦЕССЫ МАГМАТИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД И МЕТАСОМАТИЧЕСКАЯ ЗОНАЛЬНОСТЬ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНОВ	7
Глава 1	
Геохимическая обстановка формирования магнезиальных скарнов магматического этапа	11
Состав карбонатных пород	12
Интенсивность магматического замещения доломитов	16
Геолого-тектоническая обстановка формирования скарнов	21
Геохимия процесса магматического замещения магнийсодержащих карбонатных пород	34
<i>Часть 2</i>	
ПОСТМАГМАТИЧЕСКОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ И ФОРМИРОВАНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОРА И ОЛОВА В МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНАХ	63
Глава 2	
Минералообразование ранней щелочной стадии	64
Постмагматические магнезиальные скарны	65
Преобразование состава магнезиальных скарнов магматического этапа	67
Проявление известковых скарнов на магнезиально-скарновых месторождениях	68
Геохимия бора и олова в процессах формирования и высокотемпературного преобразования магнезиальных скарнов	75
Глава 3	
Высокотемпературные типы оруденения на магнезиально-скарновых месторождениях	79
Магнетитовая минерализация магматического этапа	80
Магнетитовые месторождения с локальным проявлением людвиговитового оруденения	83
Месторождения и рудопроявления магнезиальных боратов	106
Метасоматическая зональность и локализация раннего боратного оруденения	111
Боратная и борооловянная минерализация наложенных известковых скарнов и скарноидов	139
Высокооловоносные магнезиально-железистые бораты серии гуслита — пайгеита и норденшильдит	153
Глава 4	
Геохимическая обстановка минералообразования кислотной стадии	165
Особенности процессов грейзенизации на месторождениях магнезиально-скарновой формации	167
Грейзенизация магнезиальных скарнов, испытавших известково-скарновое преобразование	172
Процессы отложения сульфидной минерализации	174
Глава 5	
Геохимическая обстановка минералообразования поздней щелочной стадии	185
Гистерогенные замещения эндогенных боратов	187

Часть 3

ГИПЕРГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ БОРА И ОЛОВА

Глава 6

Геохимическая обстановка минералообразования в зоне гипергенеза	211
Гипергенные изменения магнизиальных боратов	212
Гипергенные изменения карбонатоборатов и карбонатоборатсиликатов	214
Гипергенные изменения магнизиально-железистых боратов серии людвигита-вонсенита	216
Гипергенные изменения ссайбеидитизированных магнизиально-железистых боратов	218
Гипергенные изменения оловосодержащих боратов и минералов	219

Часть 4

ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОРА И ОЛОВА В МАГНЕЗИАЛЬНЫХ СКАРНАХ И ИХ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОИСКОВ	221
--	-----

Глава 7

Физико-химические условия образования месторождений бора и олова	221
Температурный режим формирования скарнов и оруденения	223
Кислотность — щелочность гидротермальных растворов	228
Режим кислорода, серы и углекислоты	230
Среда минералообразования и ее роль	236
Химические формы миграции олова и бора	238

Глава 8

Геохимические критерии прогноза, поиска и оценки месторождений бора и олова	240
Региональное геохимическое прогнозирование	242
Поисковые геохимические критерии в пределах рудных полей и месторождений	245
Критерии обнаружения раннего боратного оруденения	247

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	252
----------------------	-----

ЛИТЕРАТУРА	254
----------------------	-----

Станислав Михайлович Александров

ГЕОХИМИЯ БОРА И ОЛОВА В МЕСТОРОЖДЕНИЯХ МАГНЕЗИАЛЬНО-СКАРНОВОЙ ФОРМАЦИИ

Утверждено к печати

Институтом геохимии и аналитической химии АН СССР

Редактор издательства О.А. Харнас, Художник Ю.И. Артюхов

Художественный редактор М.В. Версоцкая, Технический редактор А.Л. Шелудченко

Корректор М.А. Марченко

ИБ № 24159

Подписано к печати 05.07.82, Т — 14006, Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 2.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 17,0 + 1,5 вкл. Усл. кр.-отт. 18,8. Уч.-изд. л. 23,8. Тираж 700 экз.
Тип. зак. 1332. Цена 3 р. 60 к.

Издательство "Наука", 117864 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. 60 к.

3753

