

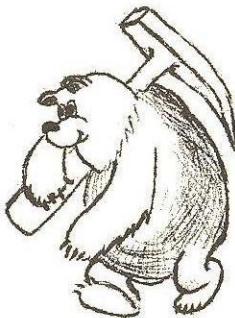
Б.М. Осовецкий

ТИПОХИМИЗМ ШЛИХОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Б.М. Осовецкий

ТИПОХИМИЗМ ШЛИХОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Справочник



Издательство Пермского университета

Пермь 2001

ББК 26.301

031

УДК 549.903.12:550.841:548.3

Б.М. Осовецкий

031 Типохимизм шлиховых минералов: Справочник / Пермь: Изд-во Перм.
ун-та, 2001. - 244 с.

ISBN 5-82421-0259-7

На основе нескольких тысяч отечественных и зарубежных источников приведены новейшие сведения по типохимизму 50 основных шлиховых минералов. Основное внимание удалено данным микрозондовых анализов. При характеристике каждого минерального вида (иногда группы минеральных видов – эпидота, гранатов, пироксенов, амфиболов, хромшпинелидов, хлоритов, платиноидов) даются сведения о макро- и микрокомпонентах, зональности химического состава и изотопии элементов.

Для студентов старших курсов и магистров, специализирующихся по минералогии, геохимии, кристаллохимии, поисковой геологии. Может быть использовано сотрудниками производственных геологических организаций в качестве справочного руководства.

Библиогр. 231. Табл. 159. Ил. 59.

Печатается по постановлению редакционно-издательского совета Пермского университета

Рецензенты: доктор геолого-минералогических наук Ю.В.Шурубор (Перм. гос. техн. ун-т), Пермское государственное геологосъемочное предприятие «Геокарта»

© Б.М. Осовецкий, 2001

ISBN 5-8241-0259-7

© Пермский государственный университет, 2001

ВВЕДЕНИЕ

При шлихогеохимических исследованиях все более важную роль играют методы, основанные на изучении особенностей химического состава шлиховых минералов. На первом этапе их применения (60-70-е гг.) преобладал подход, основанный на выявлении шлихогеохимических аномалий по шлиху в целом или какой-либо его части (электромагнитная, магнитная, неэлектромагнитная фракции и др.). При этом основным аналитическим методом являлся спектральный и главное внимание обращалось на определение содержаний рудных или индикаторных элементов.

На следующем этапе, с расширением практики использования микрозондовых анализов при шлихогеохимических исследованиях, потребовался учет особенностей конституции и химического состава зерен отдельных минеральных видов, играющих особую роль в поисковой геохимии (в частности, минералов-носителей, минералов-концентраторов, минералов-индикаторов и минералов-сорбентов).

Применение в минералогической практике микрозонда позволило резко повысить эффективность теоретических и прикладных исследований. В частности, получены важные данные о микронеоднородности минеральных зерен одного и того же минерального вида, их химической зональности. Выявлены многие особенности вариаций состава минералов, свидетельствующие о существенном расширении ранее установленных пределов смесимости компонентов при образовании твердых растворов. Соответственно значительно усложнилось представление о типохимизме минералов, обнаружилось множество дополнительных индикаторных признаковрудоносности объектов исследований.

На современном этапе применение шлихогеохимических методов поисков, основанных на изучении состава минеральных зерен, невозможно без учета специфических особенностей отдельных минеральных видов. Однако до сих пор в научной литературе нет обобщающих минералогических работ, в которых использовались бы новейшие результаты микрозондовых анализов, хотя разнообразные разрозненные материалы по типохимизму шлиховых минералов содержатся в многочисленных статьях, монографиях, посвященных отдельным минеральным видам (минералы-спутники алмазов, рудные минералы, россыпи образующие минералы и т.д.). С этой точки зрения из опубликованных работ наиболее важное методическое значение имеют, на наш взгляд, справочник «Типоморфизм минералов» (1989), монографии В.В.Ляховича «Редкие элементы в акцессорных минералах гранитоидов» (1973) и «Акцессорные минералы горных пород» (1979).

Основной целью настоящего издания является обобщение новейших данных по макрокомпонентному составу и содержанию элементов-примесей в шлиховых минералах. При его подготовке проработано несколько тысяч источников, включая монографии, справочники, обзоры, рефераты, статьи, в т.ч. на английском и других языках. Соответственно в библиографическом списке использованной литературы приведены только наиболее важные из них. Основная часть этой научной литературы опубликована в 80-90-х гг. Наша главная

задача заключалась в том, чтобы обобщить данные микрозондовых анализов, опубликованные в мировой литературе в последние годы. Значительное количество подобного рода информации в виде частных определений и средних данных приведено в таблицах, являющихся важным приложением к тексту.

Нам также предоставилась возможность изучить информацию, содержащуюся в журнале «Mineralogical Magazine» (периодика за 1970-1999 гг.). Вся подписка за указанные годы была любезно подарена профессором М. Пизом (Pease, Великобритания) библиотеке Пермского госуниверситета. Наибольший интерес среди публикаций данного журнала представляли те, которые содержали данные микрозондовых анализов по шлиховым минералам.

В данном справочнике решались также две задачи. Первая – учебная, обобщить новейшую минералогическую информацию для использования в курсах «Кристаллохимия», «Шлиховой метод», «Генетическая минералогия», «Типоморфизм минералов» и др. Вторая – прикладная, снабдить геологов-производственников, использующих шлиховохимические методы в геолого-поисковой практике, данными, полезными для обоснования методики работ. В то же время он задуман автором как приложение к учебному пособию «Шлиховохимический метод» по одноименному курсу, которое готовится к печати.

Выбор минералов определялся тремя критериями: достаточно высокой встречаемостью в шлихах, участием в процессах россыпнеобразования в качестве полезных компонентов, наличием большого числа микрозондовых определений химического состава. Для некоторых из широко распространенных шлиховых минералов сведения о химическом составе оказались весьма скучными (лейкоксен, гидрогетит, гематит и др.).

Для каждого минерального вида (или группы) применен единый порядок изложения фактического материала: макрокомпонентный состав, элементы-примеси, зональность химического состава и изотопный состав элементов.

Автор признателен за сделанные замечания рецензентам, а также сотрудникам кафедры минералогии и петрографии Пермского университета – профессору Ф.А. Курбацкой, доцентам Р.Г. Ибламинову и И.И. Чайковскому. Их советы в значительной степени учтены при подготовке рукописи к изданию. Большую благодарность выражают также Е.В. Чайковской за компьютерную подготовку рукописи к изданию.

АЛМАЗ

Элементы-примеси. Наиболее высокие содержания элементов-примесей наблюдаются в технических сортах алмазов - борте и карбонадо. Высококачественные алмазы содержат сравнительно мало элементов-примесей.

Главным из них является азот. По содержанию азота алмазы подразделяются на две группы: 1) азотистые, содержащие азот в количестве до 0,55%; 2) безазотные, содержащие менее 0,025% азота. Последние сравнительно редки и составляют обычно несколько процентов в общей массе промышленных алмазов. Только в одной кимберлитовой трубке Премьер (ЮАР) установлено более высокое содержание безазотных алмазов (до 17%). Есть сведения о том, что в мелких кристаллах алмазов отмечено большее количество безазотных разностей. В некоторых безазотных разностях алмаза присутствует бор, изоморфно замещающий углерод, в количестве до 0,026 ppm (Гаранин и др., 1991).

Безазотные алмазы отличаются важными физическими свойствами и находят широкое применение в современных областях радиотехники и радиоэлектроники, ряде высокотехнологичных производств, медицине, теплотехнике и т.д. Поэтому стоимость таких алмазов исключительно высока.

В основной массе алмазов содержание азота соответствует его среднемантийной концентрации, которая по оценке составляет 10-20 г/т. Однако наблюдается значительный диапазон его значений в зависимости от наличия в кристаллах включений других минералов. Так, в алмазах трубок Финиш и Премьер (ЮАР), содержащих в виде включений минералы эклогитового парагенезиса, концентрация азота колеблется от 15 до 1639 г/т, а в алмазах с перидотитовыми минералами-включениями - от 7 до 1206 г/т. В алмазах из кимберлитов Заира концентрация азота варьирует от 100 до 2100 г/т.

Принято считать, что концентрация азота в алмазах определяется исходной его концентрацией в соответствующем участке мантии, температурой и фугитивностью кислорода.

Содержание водорода в алмазах составляет в среднем 0,01%. Однако в карбонадо и борте оно достигает 0,5%.

Изучены элементы-примеси в 13 кристаллах алмаза кубической формы и нитевидной структуры, а также одного кристалла октаэдрической формы из месторождений Ботсваны. Использован нейтронно-активационный анализ с определением содержания 31 элемента. Концентрации элементов-примесей варьируют от 20 до 800 ppm. Все эти элементы разделены на две группы: 1) ассоциированные с матриксом самого алмаза и 2) связанные с присутствием микровключений. Алмазы, содержащие жидкые включения, содержат довольно высокие концентрации калия и ряда других несовместимых с матриксом элементов (мас. %): Ba – 0,4-0,6; Sr – 0,2-0,5; (ppm): Br – 20-50; Cs – до 30; Rb – 500-1000; Sc – 20-50; Zr – до 2000; Zn – около 500; Th > 30; U > 10; Ta – 4-12; Ni – 1000; Co – 100; La – 300-600; Sb – около 4; Cr – около 500. Все указанные элементы имеют отрицательную корреляцию с концентрацией SiO₂ во флюидах. Отношения Sr/Ba (около 1) и K/Rb (около 250) аналогичны таковым для кимберлитов и лампроитов. Отмечено существенное обогащение жидкими вклю-

чений в алмазе, имеющих как водный, так и карбонатный состав, редкими элементами.

Более детально состав жидких включений изучен на примере алмазов Якутии и Индии. Для исследования выбраны 10 кристаллов кубической формы с нитевидной внутренней структурой. Состав жидких включений варьирует от карбонатитового конечного члена, богатого CaO, FeO, MgO, K₂O, до водного, обогащенного SiO₂, K₂O, Al₂O₃, H₂O. Содержание SiO₂ в жидких включениях варьирует от 9 до 70%. Отмечена прямая корреляция между содержаниями SiO₂ и Al₂O₃. В то же время наблюдается обратная корреляция содержаний CaO, FeO, MgO и P₂O₅ с SiO₂. В алмазах, бедных кремнием, установлено очень высокое содержание натрия при низких содержаниях калия. Отмечено сходство состава жидких включений в алмазе с составом включений магматического расплава в мегакристаллах и мантийных ксенолитах.

Присутствие разнобразного состава элементов-примесей установлено для карбонадо и якутита (разновидность импактного алмаза). При изучении трех образцов карбонадо черной и коричневой окраски из осадочных пород Африки и Бразилии и одного черного образца якутита из аллювия р. Ибеллях нейтронно-активационным методом на 39 элементов установлено, что концентрации более половины элементов оказались ниже пределов чувствительности анализа. Для 18 элементов содержания определены с достаточной степенью точности (табл.1).

Таблица 1

Концентрации Fe и редких элементов в карбонадо и якутите
(по Shibata et al., 1993)

Элемент	Карбонадо			Якутит
	Ц. Африка	Бразилия		Сибирь
	Коричневый	Черный	Коричневый	Черный
Fe	0,539	0,471	0,010	0,0486
Sc	6,33	0,504	0,260	0,0943
Cr	57,2	38,4	2,737	2,72
Co	1,88	3,41	0,203	0,212
Ba	97,9	71,0	7,0	-
La	43,0	22,5	3,84	0,611
Ce	79,0	33,7	3,15	0,845
Nd	36,2	9,50	1,4	-
Sm	8,76	1,57	0,241	0,106
Eu	1,92	0,307	0,0459	0,0108
Tb	3,01	0,240	0,038	-
Yb	12,0	0,858	0,449	0,0786
Lu	1,63	0,116	0,0731	0,0121
Hf	1,66	0,197	0,189	0,0934
Ta	0,447	0,049	1,42	0,022
Th	12,4	1,51	1,53	0,286
U	4,39	0,725	0,28	-
Au	1,23	5,92	69,7	2,09

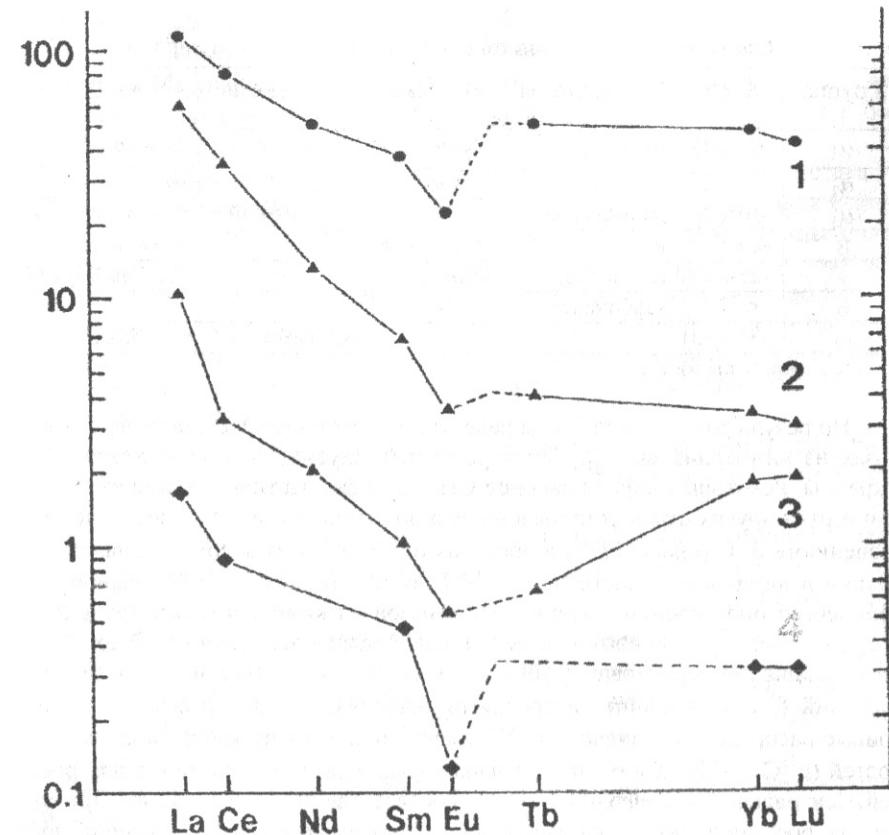


Рис. 1. Нормализованные по хондриту графики содержаний лантаноидов в карбонадо (Центральная Африка) и якутите (Сибирь): 1-4 – номера образцов (по Shibata et al., 1993)

Для алмазов отмечено высокое значение отношения легких лантаноидов к тяжелым. По графику распределения TR карбонадо и якутит не похожи на кимберлиты и карбонатиты, но сходны с коровыми образованиями, что подтверждает гипотезу о коровой природе карбонадо (рис.1). Концентрации редких элементов в карбонадо обусловлены включениями силикатов и в меньшей мере других минералов. Для африканских карбонадо характерны включения флоренсита, которые определяют повышенные концентрации в них TR.

Изотопный состав. В мантии изотопный состав углерода непостоянен. Существуют регионы с различными его значениями, которые наследуются алмазами. Э.М.Галимовым (1984) предложена следующая классификация алмазов по изотопному составу углерода (табл. 2).

Таблица 2

Систематика алмазов по изотопному составу углерода

Группа	$\delta^{13}\text{C}^*$	Морфология	Окраска	Парагенезис	Месторождение
α_1	-4 -(-1)	октаэдры	бесцветн.	ультраосн.	кимберлитов
α_2	-7 -(-4)	—«—	—«—	—«—	—«—
α_3	-10 -(-5)	додекаэдры	—«—	эклогитовый	россыпей
β	-20 -(-7)	кубы	оранжевые	—«—	импактитов
γ	-25 -(-19)	окт. и дод.	темноцв.	—	рос. Сев. Якутии
δ	< -25	карбонато	—	—	—
ω	-3 -(+3)	—	—	эклогитовый	рос. Австралии

* Здесь и далее в промилле.

По результатам свыше 700 определений изотопного состава углерода в алмазах из кимберлитовых трубок и россыпей Якутии, россыпей Урала, Саян, Украины, некоторых других районов СНГ, а также частично россыпей Австралии и ряда других стран установлено, что большинство из них характеризуется значениями $\delta^{13}\text{C}$ (шкала PDB) в пределах от -2 до -9. В целом же диапазон вариаций величины $\delta^{13}\text{C}$ составил от -34,2 до +2,4 (Галимов, 1984). Наибольшее количество определений сделано для алмазов из кимберлитовых трубок Восточной Сибири (около 400). Среди них преобладали значения от -3 до -8. При этом каждая кимберлитовая трубка характеризовалась особым распределением значений $\delta^{13}\text{C}$ и различными средними значениями. Для россыпных алмазов кривые распределения значений $\delta^{13}\text{C}$ смещены в сторону изотопно-легких разностей ($\delta^{13}\text{C} < -10$). Кроме того, зафиксировано заметное различие для россыпей Центральной и Северной Якутии (соответственно -9,6 и -13,8). При этом алмазы россыпей Якутии не имеют аналогов в мире в связи с большой долей изотопно-легких разностей.

Важным является вывод о том, что алмазы, содержащие эклогитовый парагенезис минеральных включений, характеризуются аномальным обогащением более легким изотопом углерода (в среднем на 1,5-2,5%).

По данным изучения изотопного состава углерода в алмазах из кимберлитов Архангельской провинции (всего 68 определений) $\delta^{13}\text{C}$ составляет от -2,9 до -22,2. Распределение этих значений наиболее сходно с таковым алмазов Урала. Причем лишь пять кристаллов оказались изотопно-легкими. В наиболее изотопно-тяжелых алмазах ($\delta^{13}\text{C}$ от -1 до -6) отмечены включения только ультраосновного парагенезиса.

По данным изучения изотопного состава углерода в 84 кристаллах алмаза из кимберлитовой трубки Финиш (ЮАР) значения $\delta^{13}\text{C}$ составили от -2,7 до -8,4 с учетом как ультраосновного, так и эклогитового парагенезиса.

Обзор результатов всех определений изотопного состава углерода в алмазах мира показывает, что большинство анализов для кимберлитов «укладываются» в диапазон значений $\delta^{13}\text{C}$ от -10 до -1 при среднем значении около -6,5. Алмазы из лампроитов Австралии имеют диапазон вариаций $\delta^{13}\text{C}$ от -19,0 до

+5,0 с преобладанием значений от -12 до -9. Алмазы из оливиновых лампроитов Индии (трубка Маджган) имеют изотопный состав, характеризующийся довольно узким диапазоном значений $\delta^{13}\text{C}$: от -3,66 до -7,22. При этом для них характерны включения ультраосновного парагенезиса, что согласуется с особенностями изотопного состава углерода.

Для кимберлитовых алмазов установлено различие изотопного состава углерода в алмазе-«хозяине» и алмазе-включении, которое достигает двух единиц и более. При этом включения оказались изотопно более легкими. Принято считать, что ранняя генерация алмаза связана с процессами фракционирования, а поздняя – с более однородным источником углерода. Тем самым появились дополнительные аргументы в пользу гипотезы о двухстадийном механизме образования алмаза: формировании его на первой стадии из флюида, движущегося в породах мантии, и доращивании на втором этапе в более стабильных условиях за счет углерода среды.

Все результаты изотопных исследований по кимберлитовым и лампроитовым алмазам однозначно указывают на мантийный источник их происхождения.

Алмазы импактного происхождения обогащены легким изотопом углерода. Так, для мелких алмазов из Попигайского метеоритного кратера $\delta^{13}\text{C}$ составляет от -12,3 до -17,6, алмазов Украины – от -13,7 до -21,6. Кстати, сходство изотопных данных по углероду для импактных алмазов и графита позволило подтвердить предположение о непосредственном переходе графита в алмаз в процессе импактного метаморфизма. Сделано предположение, что среди россыпных алмазов всегда присутствует определенная доля импактных, что и обуславливает их обогащенность легким изотопом углерода.

Россыпные алмазы Австралии (Э.М.Галимовым изучено 45 кристаллов из штата Новый Южный Уэльс) резко отличаются от основной массы алмазов мирира существенным сдвигом диапазона значений $\delta^{13}\text{C}$ в сторону положительных величин (диапазон от -3,3 до +2,4, среднее +0,5).

Интересны данные Э.М.Галимова и др. (1989) по изотопии углерода в уральских алмазах в связи с актуальностью решения проблемы поисков их первоисточников. Всего сделано 120 определений, причем выбраны кристаллы, содержащие минеральные включения. Диапазон изменения величины $\delta^{13}\text{C}$ составил от -1,74 до -24,3, причем половина кристаллов имеют значения от -4 до -7. Средний изотопный состав углерода уральских алмазов (-6,85) отличается от такового коренных месторождений Якутии (от -4,5 до -5,5). Доля изотопно-легких алмазов в россыпях Урала составляет 8%, что несколько выше, чем в кимберлитовых трубках Центральной Якутии, но существенно ниже, чем в россыпях Северной Якутии (30-50% и более).

Астеносферные алмазы из кимберлитов трубы Ягерсфонтейн (Ю.Африка) характеризуются величиной $\delta^{13}\text{C}$ от -18,9 до -24,4, а более глубинные алмазы из окрестностей рудника Коффифонтейн – от -2,9 до -6,1. Алмазы кимберлитов Ягерсфонтейн имеют бимодальное распределение значений $\delta^{13}\text{C}$. С учетом изотопного состава алмазов удается наметить их возможные источники.

Детально изучен изотопный состав углерода и азота в алмазах кимберлитового поля Мбужи-Майи (Заир), представленного 14 трубками. Величина $\delta^{13}\text{C}$ в алмазах варьирует от $-4,6$ до $-10,5$. Отмечено, что мелкие кристаллы характеризуются более значительным разбросом изотопных данных, по сравнению с крупными. Эти различия, по-видимому, обусловлены более высокой скоростью роста крупных кристаллов в среде, богатой углеродом. Значения $\delta^{15}\text{N}$ меняются от $+6,0$ до $-11,2$. Эти величины значительно ниже, чем таковые для верхней мантии. Обеднение алмазов изотопом ^{15}N могло произойти в результате изотопного фракционирования за счет диффузии в процессе дегазации магмы при ее подъеме или в результате смешивания атомов азота, происходящих из разных источников. При этом источник с $\delta^{15}\text{N} < -11$ является более глубинным. Исходя из данных изотопного состава азота и углерода выделено две группы алмазов, которые соответствуют двум эпизодам внедрения кимберлитов, установленным в результате геологических исследований. В каждой из этих групп наблюдается обратная корреляционная связь значений $\delta^{15}\text{N}$ и величин $\delta^{13}\text{C}$.

Алмазы из метаморфогенных пород Северного Казахстана так же, как и импактные, обогащены легким изотопом ^{12}C (средние значения $\delta^{13}\text{C}$ составляют для разных типов пород -17 и $-11,6$).

Определены величины изотопного отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ в 13 южноафриканских алмазах массой 1-2 карата. Они колеблются в достаточно широких пределах и в целом выше первичного отношения изотопов гелия в метеоритах. Полагают, что полученные отношения первичны и отвечают их мантийному происхождению. Алмазы с наиболее высокими значениями $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($7 \cdot 10^{-6}$) могут содержать первичный гелий, который выделялся при формировании Земли. Низкие значения данного отношения возможны в случае высоких содержаний урана и тория или более молодого возраста алмазов.

Необычно высокое значение изотопного отношения $^3\text{He}/^4\text{He}$ ($5,84 \cdot 10^{-4}$) обнаружено в алмазе метаморфогенного происхождения из Кокчетавского массива (Шуколюков и др., 1993). Характерны также чрезвычайно большие пределы колебаний этого отношения при проведении ступенчатого отжига (от $4,68 \cdot 10^{-1}$ при 500° до $1,96 \cdot 10^{-8}$ при 1700°C). Сделан вывод, что изотопные характеристики гелия алмазов метаморфогенного происхождения резко отличаются от таковых кимберлитовых алмазов, что, вероятно, связано с разным механизмом их образования.

Изотопный состав водорода изучен в борте трубы "Мир". Он дается как отклонение от среднего значения его изотопного состава в воде мирового океана (SMOW). В большинстве природных образований водород изотопно легче, чем в воде, и таким образом характеризуется отрицательным значением δD . Но и в минералах мантийного происхождения водород, как правило, обеднен дейтерием. По совокупности имеющихся данных изотопный состав водорода мантии оценивается величиной δD , равной -80 (Мальцев, Галимов, 1989).

В изученных алмазах значения δD существенно отклоняются от теоретически ожидаемых и составляют $+180 \pm 30$. При этом значения $\delta^{13}\text{C}$ составили в

В изученных алмазах значения δD существенно отклоняются от теоретически ожидаемых и составляют $+180 \pm 30$. При этом значения $\delta^{13}\text{C}$ составили в среднем $-11,7\%$, т.е. были вполне приемлемыми. Таким образом, исследованный борт оказался заметно обогащенным дейтерием. Наиболее вероятной причиной этого является заимствование вещества углистого хондрита метеоритного происхождения. Возможны и другие причины, до конца не изученные.

Установлена зональность кристаллов алмазов по изменению изотопного состава углерода. В частности, внутренние зоны (ядра) и внешние (оболочки) различаются по величинам $\delta^{13}\text{C}$. Эти различия могут достигать $2-3\text{‰}$ и иногда более (до 10‰). Отмечены вариации как в направлении утяжеления оболочки изотопом ^{13}C , так и ее облегчения.

Причиной этой зональности считают особенности процесса кристаллизации алмазов в мантии. Зональность характерна только для тех кристаллов, которые отличаются аномальным изотопным составом (наиболее тяжелым или наиболее легким) и содержат включения эклогитового парагенезиса. Предполагается, что образование таких алмазов происходило за счет разных источников углерода – корового и мантийного, сначала в земной коре, а затем – в мантии (Каминский, 1985).

Установлена изотопная изменчивость серы ($\delta^{34}\text{S}$ от $+4$ до $+25$), содержащейся в сульфидных включениях в алмазах разных районов мира, что считается одним из признаков гетерогенности их мантийных источников.

АМФИБОЛЫ

Макрокомпоненты. Международной минералогической ассоциацией в 1997 г. утверждена новая номенклатура амфиболов с целью ее упрощения и включения минеральных видов, открытых и названных после 1978 г., когда была принята предыдущая схема. В результате используется на 20 названий меньше, чем раньше, и применяется 50%-ное правило разделения изоморфных рядов.

Новая классификация группы амфиболов основана на их химическом составе и определяется общей структурной формулой: $\text{AB}_2\text{C}_5^{\text{VI}}[\text{T}_8^{\text{IV}}\text{O}_{22}](\text{OH})_2$.

Основные ионы, участвующие в формировании структуры амфиболов, распределяются по структурным позициям следующим образом:

Na	A или B	$\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	C
K	A	Ti^{4+}	Сили Т
Ca	B	Zr^{4+}	C
$\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Li}$	C или B	Si	T
$\text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$			
Al	C или T	$\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}, \text{O}$	(OH)

Прежде всего амфиболы делятся на четыре подгруппы в зависимости от того, какими катионами занята структурная позиция В (в скобках – наиболее распространенные минеральные виды):

- 1) магнезиально-железисто-марганцево-литиевая (антофиллит, жедрит, куммингтонит, грюнерит, холмквистит);
- 2) кальциевая (эденит, паргасит, гастингсит, керсунит, tremolит, актинолит, роговая обманка, чермакит);
- 3) натриево-кальциевая (рихтерит, катофорит, винчит);
- 4) натриевая (глаукофан, рибекит, арфведсонит, экерманит).

Сложность структуры амфиболов сочетается с большим разнообразием химического состава (табл. 3).

Таблица 3
Средний химический состав основных минеральных видов группы амфиболов различных районов мира, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	54,14	41,66	48,37	52,28	53,54	49,39	58,98	44,53	43,40
TiO ₂	0,04	0,12	0,02	0,03	0,05	-	0,16	1,15	1,60
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	0,27	-	-
Al ₂ O ₃	3,08	18,63	0,09	0,23	1,64	0,13	12,04	7,00	10,84
Cr ₂ O ₃	0,08	0,03	-	-	0,02	-	-	-	1,92
FeO*	19,12	27,93	24,10	13,20	24,04	33,76	12,45	20,93	15,65
MnO	0,29	0,70	13,36	14,76	0,65	8,90	0,13	0,86	0,17
MgO	20,74	8,41	8,52	13,62	16,80	4,64	9,79	9,29	11,43
CaO	0,29	0,21	2,29	3,92	0,48	0,45	0,55	10,40	10,90
NiO	0,01	-	-	-	-	-	-	-	0,02
ZnO	-	0,16	-	-	0,26	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0,15	1,99	0,05	0,02	0,13	0,20	0,37	2,40	2,31
K ₂ O	0,04	0,02	0	0,02	0,05	0,01	0,26	1,12	0,92
Li ₂ O	-	-	-	-	-	2,96	-	-	-
H ₂ O	2,32	1,94	-	-	-	2,25	1,95	-	-
F	-	-	-	-	-	0,16	-	-	-
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ	100,3	101,8	96,80	98,08	97,66	97,48	100,1	99,90	99,16
N	31	27	1	2	9	1	7	6	8

Примечания: 1 – антофиллит, 2 – жедрит, 3 – данненморит (Fe-Mn-куммингтонит), 4 – тиродит (мангано-куммингтонит), 5 – куммингтонит, 6 – грюнерит, 7 – холмквистит, 8 – эденит, 9 – паргаситовая роговая обманка, 10 – ферропаргасит, 11 – магнезиогастингсит, 12 – керсунит, 13 – tremolит, 14 – актинолит, 15 – чермакитовая роговая обманка, 16 – обыкновенная роговая обманка, 17 – Mn-актинолит, 18 – рихтерит, 19 – катофорит, 20 – глаукофан, 21 – рибекит, 22 – арфведсонит; N – число анализов (здесь и далее); * FeO+Fe₂O₃ (здесь и далее).

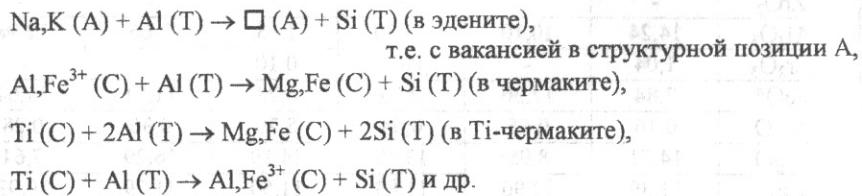
Продолжение табл. 3

Компонент	10	11	12	13	14	15
SiO ₂	43,03	44,13	39,88	54,47	54,35	44,35
TiO ₂	1,30	0,50	5,70	0,06	0,07	0,52
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	14,24	10,10	13,30	1,63	2,66	12,98
Cr ₂ O ₃	1,04	-	0,09	0,10	-	-
FeO*	7,84	17,30	9,76	6,73	11,01	19,64
MnO	0,16	0,65	0,08	5,79	0,30	0,28
MgO	14,71	8,95	13,12	14,19	16,29	7,64
CaO	11,39	12,96	11,83	11,50	11,79	10,93
NiO	0,05	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	0,06	-	-
SrO	-	-	0,29	-	-	-
Na ₂ O	3,01	1,66	2,58	0,59	0,97	1,87
K ₂ O	0,88	1,13	1,15	0,03	0,15	1,01
Li ₂ O	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	2,05	-
F	-	-	0,29	-	-	-
Cl	-	-	0,12	-	-	-
Σ	97,65	97,38	98,19	95,15	99,64	99,22
N	12	20	44	13	25	4

Окончание табл. 3

Компонент	16	17	18	19	20	21	22
SiO ₂	42,80	52,58	51,23	45,73	56,45	50,94	48,93
TiO ₂	1,54	0,15	2,22	1,77	0,18	0,57	0,84
ZrO ₂	-	-	0,19	0,15	-	-	1,50
Al ₂ O ₃	11,54	1,97	1,34	7,19	8,82	1,73	1,40
Cr ₂ O ₃	0,10	-	0,28	-	-	0,07	-
FeO*	13,88	10,48	19,68	26,42	17,66	28,66	29,62
MnO	0,35	7,35	0,71	0,94	0,18	0,53	0,94
MgO	12,32	14,93	9,70	3,32	6,77	4,75	3,42
CaO	11,26	9,82	4,82	5,28	0,80	1,63	2,76
ZnO	0,01	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	1,93	0,26	5,47	5,73	7,01	6,89	6,80
K ₂ O	1,44	0,08	2,35	1,38	0,02	0,62	2,06
Li ₂ O	-	-	-	-	-	0,45	-
H ₂ O	-	-	-	-	2,10	2,11	-
F	0,04	-	1,20	-	-	0,99	-
Cl	0,75	-	-	-	-	-	-
Σ	97,96	97,62	99,19	97,91	99,99	99,94	98,27
N	21	2	34	4	8	20	19

Вариативность химического состава конкретных образцов и зерен амфиболов объясняется исключительным разнообразием схем изоморфизма. Наиболее характерные замещения: $Mg \leftrightarrow Fe^{2+}$ и $Si \leftarrow Al$. Кроме того, встречаются следующие схемы:



Высокие содержания TiO_2 (5-7%) характерны для керсититов – типичных амфиболов из щелочных базальтических силлов. Они отличаются также повышенными содержаниями фтора (обычно около 0,4%) и высокими значениями отношения Na/K . В амфибалах типичных лампроитов TiO_2 составляет 3-5%.

Хлор-калиевые амфиболовые являются типичными метасоматитами железорудных залежей, реже встречаются в гранитах, калиевых сиенитах и гнейсах. Так, в амфибалах Дацкесана содержание хлора достигает 7,24%. В гастигситах и феррогастигситах скарновых месторождений Приморья содержание K_2O достигает 4,2%, Cl – 2,7%. Обогащение хлором (3,5-4,4%) установлено также для гастигситов из скаполит-биотитовых пород свинцово-цинкового месторождения Китая. Для этих пород характерно наличие хлора в большом количестве (2,0-3,9%). Обнаруженный в них гастигсит имеет также высокое содержание $Na+K$, которое достигает 0,97 ат. ед. Богатые хлором амфиболовые известны в скарнах Дацкесана, сфалеритовом скарне Юкона, метаморфизованных океанических породах, габброидах, амфиболитах и др.

Высокие содержания K_2O (3,07-4,55 %) обнаружены в гастигситах из гнейсов Восточной Антарктиды. В них отношение Na/K составляет 0,04-0,31; присутствуют фтор и хлор в заметных количествах.

Рибекиты и арфведсониты могут отличаться повышенными содержаниями фтора и лития. В частности, в щелочных гранитах Новой Англии содержание F в этих минеральных видах достигает 3,5 %, а Li_2O – 1,16 %. Связь между содержаниями Li и Fe^{2+} обратная, что свидетельствует об изоморфизме между ними, в то время как между содержаниями Li и Na связь прямая.

Редкий Li-амфибол – холмквистит – был обнаружен в СССР, США, Канаде. Он встречается в контактной зоне амфиболитов и долеритов, образуется за счет миграции лития из пегматитов в амфиболиты. Наиболее высокими содержаниями Li_2O (до 3,76 %) отличаются холмквиститы Западной Австралии.

Постоянное присутствие циркония установлено в амфибалах (арфведсонит, экерманит, эденитовая роговая обманка) из нефелиновых сиенитов. Максимальное его содержание (до 4,13 % ZrO_2) обнаружено в натриевых амфибалах из дайки бенмореита (Гренландия). Вхождению циркония в кристаллическую решетку амфиболов способствует высокая щелочность растворов, обогащенных Zr, на поздней стадии кристаллизации.

Кристаллохимия амфиболов является весьма показательной при восстановлении условий их образования. Так, содержания Si и Al^{IV} увеличиваются, а Al^{VI} и Na уменьшаются с увеличением степени метаморфизма. Содержание Na возрастает с увеличением температуры, а Al^{VI} и Na_B – с увеличением давления. В то же время состав амфиболов является функцией состава пород. В этом отношении показательны данные по изменению состава роговой обманки в пределах реакционной зоны на контакте пироксенита и кислого пегматита в одном из районов Ирландии (табл. 4).

Таблица 4
Изменение состава роговой обманки на контакте пегматитов и пироксенитов, мас. % (по Kanaris-Sotiriou, Angus, 1979)

Оксид	Расстояние от контакта, мм						Средний
	1	1	4	5	22	56	
SiO_2	46,57	49,18	49,26	50,27	52,11	51,05	49,74
TiO_2	0,58	0,03	0,23	0,14	0,11	0,06	0,19
Al_2O_3	9,23	9,04	7,56	6,81	6,19	7,33	7,69
FeO^*	9,65	8,92	7,61	7,59	7,25	6,19	7,87
MgO	18,35	18,33	18,93	21,35	20,17	19,61	19,46
CaO	11,48	11,48	11,63	11,59	11,38	11,95	11,59
Сумма	95,86	96,98	95,22	97,75	97,21	96,19	96,54

Другим примером может служить исследование по изменению химического состава амфиболов на контакте фенитов с карбонатитами в карбонатитовом комплексе Loe Shilman (Пакистан). Здесь амфиболовы представлены твердым раствором Mg-арфведсонита и Mg-рибекита (табл. 5).

Таблица 5
Химический состав щелочных амфиболов в карбонатите и контактовой зоне с фенитами в комплексе Loe Shilman, Пакистан (по Mian, Le Bas, 1986), мас. %

Оксид	Карбонатит	Зона 1	Зона 2	Зона 3
SiO_2	55,48	55,16	53,38	53,06
TiO_2	0,13	0,43	0,53	0,32
Al_2O_3	0,32	0,55	1,18	0,91
Cr_2O_3	0,05	0,01	0,10	0,07
Fe_2O_3	8,62	9,16	10,56	13,69
FeO	4,11	5,69	9,98	11,82
MnO	0,06	0,27	0,40	0,24
MgO	16,34	15,00	11,16	8,56
CaO	0,84	0,54	0,76	0,67
Na_2O	8,05	8,38	7,86	7,21
K_2O	2,76	2,34	1,82	1,02
Сумма	96,76	97,53	97,73	97,57
Удаление от контакта, м	-	0,03 – 6,0	15 – 25	40 – 60
Число анализов	2	4	2	5

Наиболее заметно с удалением от контакта меняются содержания оксидов Al, Fe, Mg, Mn, K в соответствии с составом пород. При этом в карбонатитах состав амфибола соответствует Mg-арфведсониту, а в 3-й зоне – Mg-рибекиту. Изменение состава амфиболов обусловлено здесь действием фенитизированных флюидов, мигрирующих через сланцы и филлиты, снижением температуры и изменением физико-химических условий.

Наиболее заметен эффект изменения химического состава роговой обманки по величине отношения Si/Al, которая существенно возрастает с удалением от контакта.

В ряде магматических комплексов, например расслоенной интрузии Lilloise (Гренландия), наблюдается изменение соотношения по вертикали между Mg и Fe^{2+} , изоморфно замещающих друг друга. В более глубинных зонах интрузива возрастает содержание магния (от 8,8 до 14,9%).

Типохимизму роговой обманки гранитоидов различных районов СССР посвящена детальная работа Т.Т. Ляхович, В.В. Ляхович (1985). Отмечено, что высокая железистость характерна для роговой обманки из гранитоидов платформ, низкая – подвижных зон.

Наблюдаются также некоторые закономерности в приуроченности амфиболов определенного состава к тем или иным типам магматических образований. Амфиболы в ксенолитах ультрамафитов из верхней мантии значительно варьируют по составу. Среди них распространены паргасит, калиевый рихтерит, керсунит, паргаситовая роговая обманка и др. В химическом составе этих амфиболов заметную роль играют MgO (до 22,9%), TiO₂ (до 4,9%), Cr₂O₃ (до 2,4%), встречается NiO (до 0,36%).

Амфиболы из нефелиновых сиенитов образуют в основном две группы: 1) изоморфная серия от Mg-гастингсита до катофорита и 2) рихтерит и Mg-арфведсонит. Различие состава амфиболов магматического и метаморфического происхождения установлено с применением диаграммы (Na+K)-Al^{IV} (рис. 2).

Относительно слабо изучены особенности химического состава марганцево-кальциевых амфиболов. На примере метаморфических пород Центральной Швеции показаны характерные разновидности изоморфного ряда tremolite – ferroactinolite с повышенным содержанием марганца (рис. 3).

Элементы-примеси. А.Ф. Ефимовым (1986) рассчитаны кларки элементов-примесей в амфиболах основных типов изверженных пород (табл. 6).

По данным В.В.Ляховича (1972) среднее содержание редких элементов в роговой обманке гранитоидов составляет (г/т):

Li – 27,2	Be – 8,3	Ta – 3,1
Rb – 19,0	Sc – 1324	Tl – 0,6
Cs – 5,0	Nb – 22,4	Ga – 19,2

В керсуните из основных интрузивных пород площади Taourirt (Марокко) определено содержание элементов-примесей (ppm):

U – 0,32	Ta – 9,54	Rb – 77,9	Ni – 259	Eu – 2,84
Th – 1,06	Ba – 829	Sb – 0,02	Sc – 26,2	Tb – 0,92
Zr – 213	Sr – 1714	Cr – 153	La – 29,8	Sm – 7,5
Hf – 5,6	Cs – 2,1	Co – 70,5	Ce – 68,7	Yb – 0,91

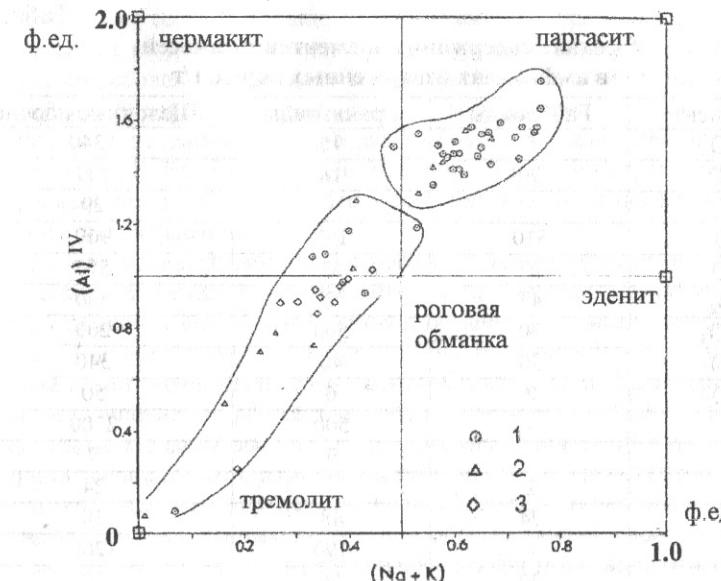


Рис. 2. Состав амфиболов из шарового габбро (Турция) на диаграмме (Na+K) – Al^{IV}: А – магматические, Б – метаморфические; 1 – центры шаровых образований, 2 – матрикс шаровых пород, 3 – вмещающие породы и скарны (по Yazgan, Mason, 1988)

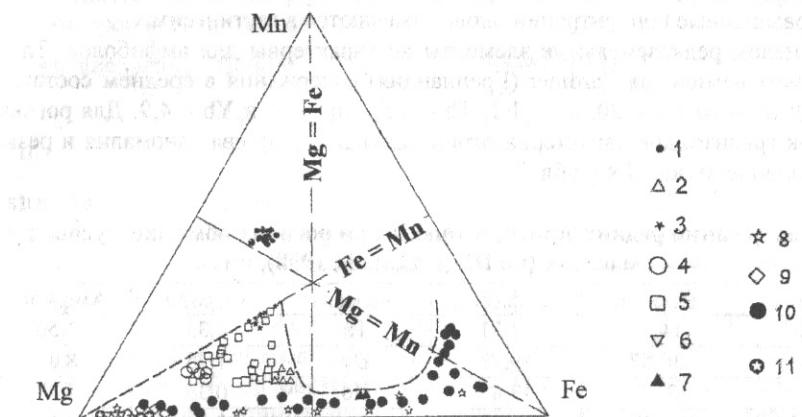


Рис. 3. Состав Mn-Са амфиболов метаморфических пород Центральной Швеции: 1 – богатый Mn актинолит из Mn-силикатных скарнов; 2 – Mn-актинолит, окружающий 1; 3 – ядра зональных актинолитов из Mn-силикатных скарнов; 4 – края; то же; 5 – незональный актинолит; то же; 6 – tremolite, Ca-силикатные скарны; 7 – актинолит из Ca-силикатных метасоматически измененных скарнов; 8 – актинолит и ферроактинолит площади Alvlangen-Vikerg; 9 – tremolite и актинолит скарнов района Stollberg; 10 – актинолит и ферроактинолит из метасоматически измененных скарнов Stollberg; 11 – актинолит из железных руд Osjoberg-Sirjoberg. Выделена граница поля с максимальным вхождением Mg, Fe и Mn в tremolite-ферроактинолиты (по Damman, Lustenhouwer, 1992)

Таблица 6

Средние содержания элементов-примесей
в амфибалах изверженных пород, г/т

Компонент	Габброиды	Гранитоиды	Щелочные породы
Li ₂ O	5	15	1340
Rb ₂ O	90	18	101
Cs ₂ O	-	-	29
SrO	310	197	960
BaO	27	51	570
ZrO ₂	47	120	800
TR ₂ O ₃	70	500	200
Nb ₂ O ₃	30	40	340
Ta ₂ O ₃	2	6	50
Zn	-	500	2700
Pb	-	9	7
Be	2	-	24
B	74	48	30
V	-	190	1200
Cr	20	56	70
Ni	70	23	80
Co	40	30	30
Cu	40	30	20

Повышенные концентрации олова отмечаются в гастигситах.

В целом редкоземельные элементы не характерны для амфиболов. Так, в амфибалах комплекса Gardiner (Гренландия) содержания в среднем составили (в ppm): La – 10, Ce – 30, Eu – 1,1, Tb – 0,5, Tm – 0,4 и Yb – 4,9. Для роговых обманок гранитоидов характерна отрицательная европиевая аномалия и резкое преобладание легких TR (табл. 7).

Таблица 7

Содержания редких земель в тоналите и роговой обманке Чусовского массива (по Шардаковой, 1998), г/т

Элемент	Порода	Амфибол	Элемент	Порода	Амфибол
La	14,65	31,71	Tb	0,33	1,50
Ce	30,57	89,73	Dy	1,75	8,86
Pr	3,77	13,87	No	0,36	1,77
Nd	15,18	62,10	Er	0,84	4,54
Sm	2,77	13,88	Tm	0,12	0,67
Eu	0,84	2,70	Yb	0,77	4,19
Gd	2,38	10,74	Lu	0,13	0,59

Таким образом, при отсутствии собственных минералов-носителей TR возрастает роль прочих породообразующих минералов как концентраторов редких земель.

Изменения состава и концентрации элементов-примесей в амфибалах также зависят от их положения относительно рудных залежей. Так, при изучении состава амфиболов (Ti-паргасит и керсунит) из горнбледитовой жилы, внедренной в перидотит, отмечено обогащение их легкими лантаноидами, Ti и Sr. С удалением от жилы в амфибалах уменьшается доля легких TR, а также концентрации K, Ba, Sr, Rb, Zr, Nb. Наоборот, в том же направлении возрастают содержания Na, Y, V, Cr. Все эти изменения являются показателями реакции перидотита с расплавом.

Состав элементов-примесей в роговой обманке во многом наследует geoхимические особенности материнских пород. Так, при переходе от основных пород к кислым и щелочным в роговой обманке уменьшаются содержания Cu, Ni, Co, V и возрастают – Nb, Zr, Li, Be, F (Ляхович и др., 1985). Роговая обманка гранитоидов значительно богаче Cr, Cu, TR, Sr, Sc, по сравнению с та-ковой осадочно-метаморфических пород. Отмечены различия в ассоциациях и концентрациях редких элементов для роговых обманок высокого- и низкотемпе-ратурных парагенезисов, разновозрастных массивов гранитоидов, их генетиче-ских типов. Отмечена определенная особенность, которая должна быть учтена при использовании данных по роговой обманке как минерале-концентраторе. Она заключается в том, что в ряде случаев содержание элементов в них существенно выше, чем в породе. Однако имеются и обратные случаи. Кроме того, следует учитывать, что средние содержания одних и тех же элементов в рого-вых обманках из гранитоидов разных регионов оказываются неодинаковыми. Наблюдается также дифференциация состава элементов-примесей в разных фа-зах внедрения гранитоидов:

Фаза внедрения Порода

I Гранодиориты

II Граниты

I Сиениты

II Граносиениты

Содержание, г/т

Ta

Nb

5,4

32,2

2,7

150,0

15,2

296,8

На состав малых элементов влияют также процессы изменения (метасоматоз, выветривание и др.).

В наиболее полной сводке по геохимии золота (Boyle, 1979) указано, что его содержание в амфибалах колеблется в пределах 1,6–82,3 мг/т. Наиболее вы-сокие концентрации Au связаны с метасоматически измененными разностями и границами фаций метаморфизма. Концентрации золота определены в роговой обманке из гранитоидов Центрального Казахстана и составили 0,48–0,66·10⁻⁶%. Характерно, что эти концентрации не отличались существенно для золотонос-ных и незолотоносных массивов. Невысоки эти концентрации в амфибалах разных фаций метаморфизма (табл. 8).

Зональность. Зональность типа «ядро-оболочка» изучена для кристаллов рильтерита из оливинового нефелинита Марокко. В нем наблюдаются вариации в содержаниях Fe, Ti, Mg, Na, K, F.

Таблица 8

Концентрации Au в амфибалах из метабазитов (по Сазонову, 1990), мг/т

Фация	Порода	Минерал	Число анал.	Содержание: от-до (среднее)
Зеленосланцевая	Сланцы, амфиболиты	Тремолит	8	4,45-8,49 (6,21)
		Актиноолит	12	2,18-10,2 (5,9)
Эпидот-амфиболитовая	Микросланцы, амфиболиты	Рогов. обм.	12	1,49-23,09 (4,97)
		« «*	2	13,48-14,96 (14,22)
Амфиболитовая	Сланцы, амфиболиты	Роговая обманка	8	1,48-3,94 (2,59)
Гранулитовая	Гнейсы, гранулиты	Роговая обманка	7	3,08-28,32 (12,55)

Примечание: * псевдоморфоза роговой обманки по актинолиту.

В камptonитах Тувы ядра мегакристаллов роговой обманки отличаются наиболее низкими содержаниями Ti (0,049 ат. ед.) и Al (2,062), но наиболее высокими – Si (6,442) и Mn (0,138), а также максимальной железистостью. По составу они соответствуют баркевикуту. В краевых частях наблюдается обратная тенденция в изменении содержания компонентов.

Другим широко распространенным типом зональности является изменение химического состава по зонам роста кристаллов, отражающее эволюцию среди минералообразования. Примером может служить исследование по амфиболам метаморфических пород Западных Алт. Здесь эволюция обстановок метаморфизма привела к смене минеральных видов амфиболов в одном и том же кристалле. Регрессивная стадия метаморфизма проявляется в смене актинолитовой роговой обманки (в центре кристаллов) актинолитом (в краях). Прогрессивная стадия сопровождается сменой актинолита чермакитовой роговой обманкой.

Для керсититов из камptonитов Норвегии выявлено несколько различных видов зональности, среди которых преобладают типы «ядро-оболочка» и ритмическая (табл. 9).

Наряду с ритмической в указанных выше кристаллах керситита распространена т.н. «нормальная» зональность: ядро, обогащенное SiO_2 , MgO , и оболочка, богатая Al_2O_3 , FeO^* , Na_2O .

Широко распространена в амфибалах секториальная зональность. Один из ее вариантов детально изучен на примере керсититов из камptonитов Марокко. В частности, сектор роста кристаллов {011} обнаруживает более высокие содержания Si и Mg и, наоборот, пониженные – Fe, Al, Ti, по сравнению с секторами {100} и {110}. Для последних секторов характерны наиболее высокие содержания калия. Интересно, что в содержаниях малых элементов различий по секторам не обнаружено. Вместе с тем в каждом секторе дополнительно проявляется зональность, обусловленная изменением состава слоев роста кристаллов: от центра кристалла к его краю содержания Mg и Si уменьшаются, а Fe и Al – возрастают.

Таблица 9

Химический состав ритмически зональных керсититов из камptonитов (по Scott, 1980), мас. %

Оки- сил	1-й кристалл			2-й кристалл				3-й кристалл			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO_2	40,38	41,0	41,35	40,22	40,00	39,92	40,50	39,83	39,90	39,69	41,0
TiO_2	4,56	4,57	4,62	4,34	4,54	5,29	4,03	4,47	4,66	5,52	3,85
Al_2O_3	13,63	13,07	12,80	14,06	13,49	12,78	12,59	13,78	13,87	13,67	11,88
FeO^*	11,88	9,05	9,31	10,75	9,38	10,01	12,05	12,79	10,04	10,66	13,62
MnO	0,23	0	0	0	0	0,29	0	0	0	0,33	
MgO	11,74	13,86	12,82	13,52	14,26	13,44	12,55	11,36	14,13	13,15	11,55
CaO	11,92	12,20	12,17	11,78	12,25	12,43	11,98	12,08	12,12	12,24	11,66
Na_2O	2,40	2,18	2,37	2,10	1,89	2,15	2,40	2,29	2,11	2,15	2,48
K_2O	1,11	1,22	0,94	1,24	1,33	0,89	0,93	0,99	1,23	0,99	1,12
Σ	97,85	97,15	96,38	98,01	97,14	96,91	97,32	97,59	98,06	98,07	97,49

Примечания: 1, 4, 8 – темно-коричневое ядро; 2, 5 – светлая промежуточная зона; 3 – темная внешняя зона; 6 – внешняя зона; 7 – наружная оболочка; 9 – светло-коричневая промежуточная зона; 10 – темная внешняя зона; 11 – край кристалла.

Изотопный состав. Величина отношения D/H в амфибалах из четвертичных лав Курило-Камчатской гряды колеблется в широких пределах, достигая максимального значения (-25 SMOW) в лавах Центральной Камчатки. Наблюдается тенденция к уменьшению этих значений с севера на юг. Эти данные позволили оценить район как зону утоненной коры и минимальной контаминации мантийного магматического вещества коровыми материалами.

В амфибалах метаморфических пород Кемпирского массива значения δD (от -61 до -77) показывают относительную обедненность водорода дейтерием, по сравнению с амфиболами хромитовых руд и перидотитов (от -44 до -57). Аналогичные различия отмечены и по изотопии кислорода, хотя и не столь отчетливые ($\delta^{18}\text{O}$ соответственно 5-7 и 4,1-10,1). На основе этих данных сделан вывод о том, что амфиболизация перидотитов и хромитовых руд массива не была генетически связана с процессами образования амфиболов в метаморфических породах.

Аналогичные исследования проведены для роговых обманок из вулканических пород 16 вулканов Японии. В амфибалах из пемз, которые охлаждались очень быстро, отношение D/H сравнительно постоянно, значения δD (относительно SMOW) колеблются в пределах от -40 до -60, тогда как в амфибалах из застывших лавовых и пирокластических потоков различия в значениях δD значительно заметнее (от -20 до -110). Диапазон δD от -40 до -60 более близок к вулканическому пару, нежели к мантийным водам, что позволяет предположить иные источники воды, участвовавшие в генезисе магмы вулканов островных дуг.

Для амфиболов из ультрамафитовых ксенолитов в кимберлитах различных районах мира установлены пределы изменения изотопных характеристик ряда

элементов (табл. 10). Наиболее показательными являются значения $\delta^{18}\text{O}$, которые находятся в пределах 5-6, что типично и для других верхнемантийных фаз.

Таблица 10

Изотопный состав элементов в амфиболах из мантийных ксенолитов (по данным Dawson, Smith, 1982)

Минерал	Порода	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{18}\text{O}$	δD
Паргасит	Лерцолит	0,7027-0,7041	-	-
«	Вебстерит	-	-27,9	
«	«	-	-29,5	
Роговая обманка	Пироксенит	-	-31,8	
Керсунит	Эклогит	0,7030-0,7027	5,57	-54
«	Верлит	-	5,13	-49
Рихтерит	Лерцолит	-	-	-120
«	«	-	-	-79,5
Паргасит. р.обм.	Лерцолит	0,7037	-	-
Керсунит	«	0,7036	5,26	-87

Величина δD для рихтерита из глимеритовых нодулей в кимберлитах составляет от -103,1 до -132,5; для перидотитовых нодулей соответствующее значение равно -79,4 (Dawson, Smith, 1982).

АНДАЛУЗИТ

Макрокомпоненты. Химический состав андалузита довольно простой. Содержания главных компонентов (Al_2O_3 и SiO_2) варьируют в сравнительно небольших пределах. Кроме них в числе макрокомпонентов может быть только Mn_2O_3 (разновидность — виридин). Ранее в научной литературе предельное содержание Mn_2O_3 указывалось около 7 %. Однако последние исследования показали, что эти пределы следует расширить (табл. 11).

Характерным показателем состава андалузита является отношение Al/Si , которое обычно несколько отклоняется от теоретического (2,0). При отклонении этого отношения в большую сторону за счет изменения андалузита образуется, в частности, хлорит, обогащенный алюминием.

Химический состав виридина показывает, что марганец изоморфно замещает алюминий и, по-видимому, практически весь находится в трехвалентной форме. В виридине также отмечено повышенное содержание железа, что позволяет трактовать его как изоморфную смесь трех компонентов: Al_2SiO_5 , Mn_2SiO_5 и Fe_2SiO_5 с соотношением (%) в среднем для изученных образцов 77,6: 18,3: 4,1.

Элементы-примеси. Кроме марганца характерными примесными элементами в составе андалузита являются Fe, V, Cr, в меньшей мере — Mg, Ca, Ti, Na, K (см. табл. 11). Наиболее разнообразен набор элементов-примесей в виридине. В андалузитах из черных сланцев Австралии обнаружено повышенное содержание V (до 1,39% V_2O_3) и Cr (до 1,09% Cr_2O_3), которые изоморфно замещают алюминий. Характерно, что зерна с очень высоким содержанием ванадия име-

ют наиболее яркую желтую окраску. Причиной повышенных содержаний указанных элементов в андалузите считается унаследование состава первичных осадочных пород, в которые в свою очередь поступили из морской воды.

В ряде анализов андалузитов указываются H_2O и (OH) .

Таблица 11

Химический состав андалузита по данным микрозондовых анализов, мас. %

Оксисел	1	2	3	4	5	6	7
Al_2O_3	62,06	61,63	62,25	61,83	61,18	61,88	45,49
SiO_2	36,74	37,00	36,65	36,94	35,83	36,99	34,19
Fe_2O_3^*	0,20	0,32	0,97	0,07	1,50	1,43	3,76
Mn_2O_3^*	0,03	<0,01	H/оп	0,01	0,03	0	16,65
V_2O_3	H/оп	0,65	«	0,65	H/оп	H/оп	H/оп
Cr_2O_3	0,02	0,32	«	0,26	0,04	«	0,04
MgO	0	0,05	«	0,05	0,02	0	0,08
TiO_2	0	0,08	«	0,07	0,06	0	0,11
CaO	H/оп	H/оп	«	H/оп	H/оп	0	0,02
K_2O	«	«	«	«	«	H/оп	0,01
Na_2O	«	«	«	«	«	«	0,01
Сумма	99,05	100,05	99,87	99,88	98,66	100,30	100,36
Число анал.	1	10	1	3	1	1	8

Примечания: 1-6 — андалузиты: 1 — включение в граните; 2,6 — зона kontaktового метаморфизма; 3 — из гидротермальной жилы; 4 — из черных сланцев; 5 — из пегматитов; 7 — виридин из зоны kontaktового метаморфизма; * — суммарное содержание оксидов Mn и Fe; H/оп — не определялось (здесь и далее).

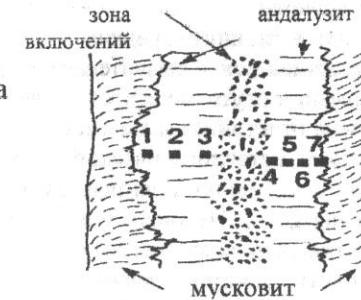


Рис. 4
Внутреннее строение (а) и зональность

химического состава (б)

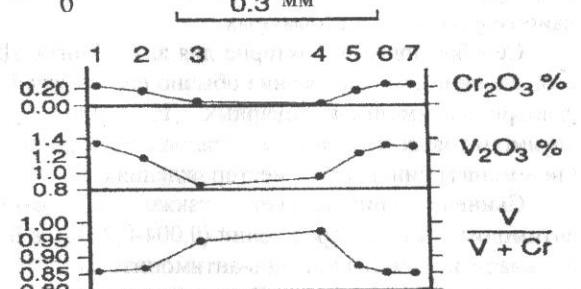
зерна андалузита из кон-

тактовой зоны черных

сланцев Австралии:

1-7 — траверс поперек зерна

(по Morand, 1990)



Зональность. Исследована зональность химического состава зерна андалузита с повышенным содержанием V и Cr (рис. 4). Состав определен микрозондом в 7 точках по траверсу поперек зерна. Установлено увеличение содержания Cr и V от центра к периферии зерна.

Нередко кристаллы андалузита имеют розовое плеохроичное ядро, которое содержит больше железа, чем внешние зоны.

АНТИМОНИТ

Макрокомпоненты. Содержания главных компонентов достаточно стабильны и близки к теоретической формуле. Тем не менее роль макрокомпонентов иногда выполняют мышьяк, содержания которого в некоторых уникальных низкотемпературных золоторудных месторождениях (например Карлин, США) достигают в антимоните 2-7%; свинец – в количестве до нескольких процентов (кварц-сульфосольно-антимонитовые месторождения); цинк – в некоторых сурьмяно-ртутных рудах.

Элементы-примеси. В минерале установлено присутствие разнообразных примесей. Значительная их часть связана с микровключениями других минералов (сфалерита, халькопирита, галенита, киновари, арсенопирита, золота и др.). Некоторые элементы являются изоморфными примесями (Hg, Cu, Ag, Zn). Анализ показывает, что присутствие определенных редких элементов имеет важное типоморфное значение.

Ртуть является типичным редким элементом в составе антимонита, ее концентрация увеличивается в низкотемпературных гидротермальных месторождениях. Содержания ртути меняются в очень широких пределах – от 0,025 до 750 г/т. Отмечена отчетливая зависимость концентрации ртути в антимоните от рудной специфики металлогенической провинции. Так, в провинциях с развитием ртутного оруденения повышается и содержание ртути в антимоните (примерно на порядок). Наконец, установлена тенденция к накоплению Hg в более поздних генерациях антимонита.

В большинстве месторождений концентрация мышьяка в антимоните не превышает: десятых долей процента – в ртутных и сурьмяно-вольфрамовых месторождениях, сотых долей – в полиметаллических и частично золоторудных; наиболее низкая – в сурьмяных.

Серебро также характерно для антимонита. Для кварц-антимонитовых месторождений его содержание обычно составляет 10-60 г/т и снижается в кварц-флюорит-антимонит-киноварных и, далее, в кварц-карбонат-киноварь-антимонитовых. Вообще не установлено серебро в антимоните кварц-диккит-(антимонит)-киноварных месторождениях.

Свинец присутствует также в антимоните кварц-(флюорит)-антимонитовых месторождений (0,004-0,27%), в более низких концентрациях – в кварц-карбонат-киноварь-антимонитовых и кварц-флюорит-антимонит-киноварных (600-1000 г/т). В целом содержания свинца заметно варьируют, что обусловлено присутствием микровключений галенита и сульфосолей.

Цинк в антимоните редко присутствует в количестве более 1% (микровключения сфалерита), типичен для кварц-сульфосольно-антимонитовой формации. Обычные концентрации – сотые доли процента.

Медь – также типичная примесь в антимоните. Обычные содержания составляют 100-200 г/т.

Присутствие золота в антимоните обычно связано с наличием самородного металла в виде мельчайших микровключений. Наиболее высокие концентрации Au в антимоните установлены для золоторудных месторождений района Гилмер (Аляска), которые достигают 100 г/т. Детальные исследования выполнены для комплексных ртутно-сурьмяных месторождений с присутствием ртутистого золота, относящихся к территории бывшего СССР. Среднее содержание Au в антимоните составило 1,17 г/т (пределы колебаний 0,06-6,2 г/т, сделано 10 определений). В то же время в одном образце обнаружено ураганное содержание – 74 г/т (в расчетах среднего не учитывалось). Для антимонита месторождений Средней Азии содержание Au (г/т) в среднем составило 1,05, Южной Ферганы – 1,5, Центрального Таджикистана – 0,6.

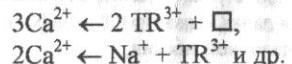
Элементы группы платины встречаются в несколько меньших содержаниях. Для комплексных ртутно-сурьмяных месторождений территории бывшего СССР они составляют (г/т, среднее по 10 анализам): Pt – 0,77; Pd – 0,01; Rh – 0,044. Содержания характеризуются существенным разбросом значений (до двух – трех порядков). В более поздних генерациях минерала средние содержания платиноидов, а также золота несколько снижены по сравнению с ранними генерациями.

В количествах более 10 г/т в антимоните встречаются также Se, Sn, от 1 до 10 г/т – Tl, In, Ga, Ge. Имеются сведения о присутствии в минерале Mo и Re (Типоморфизм минералов, 1989).

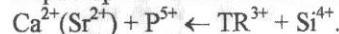
АПАТИТ

Макрокомпоненты. Для апатита характерны три основных типа изоморфизма: 1) замещение в структурной позиции катиона (примеси Sr, TR, Y, Fe, Mn, Mg, Na, K, Ba, Pb, Ag, Zn, Cd, Sc³⁺, Bi, U⁴⁺); 2) замещение анионного комплекса (SiO₄, SO₄, CO₃, VO₄, AsO₄, CrO₄ и др.); 3) замещение в позиции дополнительного аниона - F, Cl, (OH).

Замещение в структурной позиции катиона происходит по некоторым схемам:



Характерны также комплексные изоморфные замещения типа



Среди типичных разновидностей апатита преобладает фторапатит, реже встречаются хлор- и гидроксилапатиты и очень редко – бритолитовый апатит, обогащенный TR, Sr и Si; свинцовый апатит; карбонат-апатит и др. (табл. 12).

Таблица 12

Химический состав апатитов, мас. %

Оксисел	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SO ₃	-	-	-	-	-	0,54	-	-	-	-
P ₂ O ₅	38,10	41,60	41,67	42,25	40,65	38,26	24,83	30,28	38,76	39,69
SiO ₂	0,60	0,41	0,21	-	0,97	1,31	9,16	1,98	0,96	0,36
TiO ₂	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	1,30	-	-	-	-	0,72	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0,13	0,02	-	-
La ₂ O ₃	-	-	0,13	0,14	0,82	0,22	6,92	1,16	-	-
Ce ₂ O ₃	-	-	0,28	0,28	2,13	0,47	8,79	1,90	-	-
Pr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0,59	0,07	-	-
Nd ₂ O ₃	-	-	0,15	0,12	0,65	-	1,85	0,26	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,16
FeO*	0,18	-	-	0,02	0,11	-	-	-	-	0,07
MnO	0,03	-	-	0,03	-	0,05	0,09	0,18	-	0,04
CaO	54,82	53,66	54,96	54,28	50,08	54,32	41,30	46,35	52,01	50,88
MgO	0,20	-	-	-	-	0,11	-	-	0,19	-
SrO	0,52	0,82	-	0,85	1,41	0,43	1,98	3,52	3,29	4,04
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	-
Na ₂ O	-	-	0,23	0,07	-	0,16	0,22	4,38	0,12	-
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	0,07	1,40	0,23	-
H ₂ O	0,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	4,12	-	2,25	2,16	-	2,54	3,61	6,12	3,20	3,43
Cl	0,30	-	0,02	0,02	-	0,14	-	-	0,22	-
Σ	101,17	96,49	99,90	100,22	96,82	99,27	99,54	97,62	99,04	98,67
N	10	7	13	11	3	24	3	4	11	10

Примечания: 1 – оливиновые лейциты (Австралия); 2 – карбонатиты (Гренландия); 3 – карбонатиты (Норвегия); 4 – карбонатиты (Африка); 5 – карбонатитовая дайка щелочного комплекса Rajasthan (Индия); 6 – щелочные породы и карбонатиты (Италия, Уганда, Бразилия, ФРГ); 7 – бритолитовый апатит, натрокарбонатитовая лава (Танзания); 8 – Sr-Na-апатит, то же; 9 – лампроиты (Алданский щит); 10 – Хибинский щелочной массив;

Окончание табл. 12

Оксисел	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SO ₃	-	-	-	0,15	0,29	0,35	-	-	-	-
P ₂ O ₅	42,07	42,29	40,12	30,79	40,61	40,75	40,40	41,97	40,81	40,86
SiO ₂	0,21	0,22	-	0,03	0,63	0,35	1,13	-	0,22	-
CO ₂	-	-	-	-	0,23	0,24	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	0,06	-	-	0,02	0,07	0,17	0,06	-
La ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,08	0,91	-	-	-
Ce ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,20	1,54	-	-	-
Pr ₂ O ₃	0,36	-	0,49	-	-	-	0,14	-	-	-
Nd ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,10	0,62	-	-	-
Sm ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0,12	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-
FeO*	0,41	0,93	0,35	-	0,35	0,07	0,16	-	0,09	0,24
MnO	0,07	0,29	-	-	0,30	0,03	0,01	-	0,15	-
CaO	54,79	53,36	53,75	38,62	54,81	54,68	51,94	55,15	54,60	48,71
MgO	0,04	0,25	-	-	-	0,08	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	0,08	0,51	0,86	0,01	0,36	7,56
BaO	-	-	-	-	-	0,01	-	-	0,25	0,03
PbO	-	-	-	21,29	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0,05	0,16	-	-	0,20	0,09	0,12	-	0,07	-
K ₂ O	-	-	-	-	0,12	0,02	-	-	-	-
H ₂ O	0,27	-	-	-	0,08	0,17	-	-	-	-
F	3,09	2,38	1,14	0	3,90	3,30	3,63	3,28	3,58	-
Cl	0,18	0,37	3,02	0,38	0,12	0,16	0,03	0,02	-	-
Σ	101,54	100,25	98,93	91,26	101,72	101,21	101,68	100,60	100,28	97,40
N	7	7	14	6	1	17	14	32	4	3

11 – интрузия Skaergaard (Гренландия); 12 – граниты (Перу); 13 – магнетит-апатитовые руды (Чили); 14 – Pb-апатит, рудное поле Wanlockhead (Шотландия); 15 – скарны Broken Hill (Австралия); 16 – скарны в гранулитах (Канада); 17 – кварциты (Гренландия); 18 – ставролит-силлиманитовый сланец (Ирландия); 19 – мусковитовый сланец, месторождение золота Hemlo (Канада); 20 – метаморфические породы группы Sawser (Индия).

Большинство находок хлорапатита приурочено к основным и реже щелочным изверженным породам (габбро и др.). Недавно он встречен в гранитах Cornwell (Великобритания), содержание хлора составило 3,7 %, а фтор не обнаружен.

Sr-апатиты характерны для гидротермальных образований, кварцитов, резко меньшие стронция в апатитах из гранитогнейсов и осадочных пород. Однако

апатит, ассоциирующий с карбонатами Ca, Ba, Sr, содержит обычно 1-7 % SrO, а в ассоциации с клинопироксенами или оксидами – до 16 %. Среднее содержание SrO в апатитах из основных пород Якутского комплекса Алданского щита составляет 2,3 %.

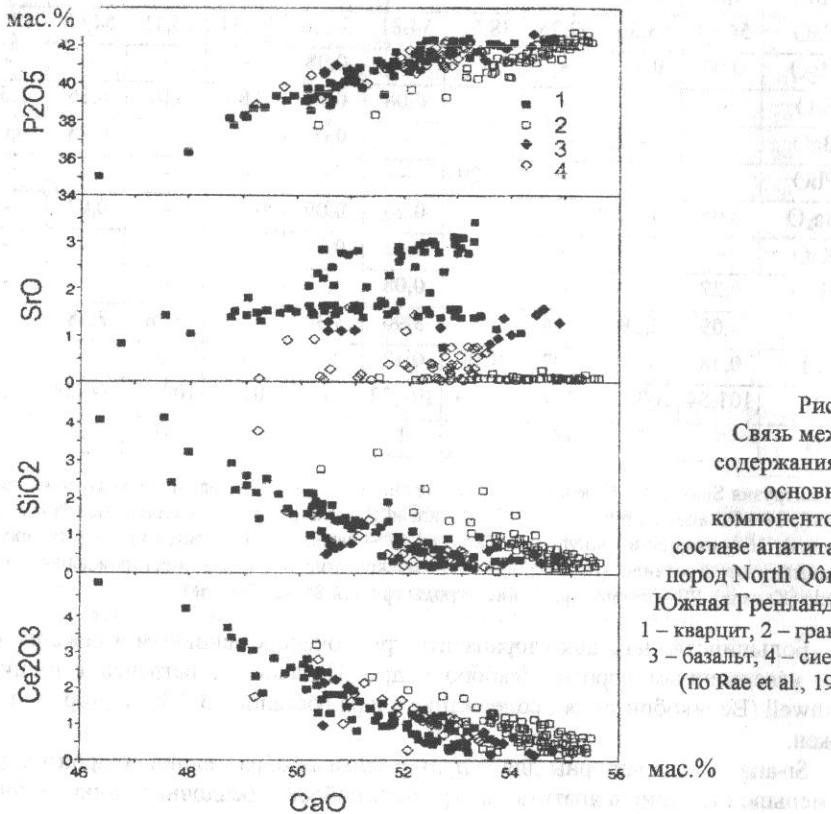
Апатиты с повышенными содержаниями серы (обычно >1%) установлены в щелочных породах.

Комплекс CO₃ обычен в апатитах биогенного происхождения, а также в карбонатитовых и осадочных. Анион [CO₃]²⁻ может занимать до 30% позиций аниона [PO₄]³⁻ (франколит). Установлена прямая связь между содержанием CO₂ и индикаторным отношением 100F/P₂O₅ в апатите осадочного происхождения:

CO ₂ , %	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7
100F/P ₂ O ₅	6,9-7,2	8,5-10,6	11,0-11,5	11,0-12,6	13,4-13,8	13,3-15,4

Надежным показателем генезиса апатита считается индикаторное отношение F/Cl. В среднем для осадочных апатитов оно равняется 180, для апатитов изверженных пород – 17,5 и пегматитовых – 8,6-32.

В апатитах разного происхождения меняется и характер связи между основными компонентами (рис. 5).



Апатиты лампроитов отличаются высокими содержаниями F, Sr, Ba и легких TR, карбонатитов – повышенными содержаниями Sr и пониженными – Mn. Поэтому для последних используется индикаторное отношение Sr/Mn.

Для метаморфических пород характерен фторапатит с соотношением F/Cl=10-30, реже менее 10, и с невысокими содержаниями Ba, Sr, Na, Mn, Mg. Апатит гранулитов постоянно содержит 0,4-0,7% SiO₂, от 0,15 до 0,3% Sr, Na и TR, но крайне незначительные количества SO₃, CO₂, Cl и Mn. В породах амфиболитовой фации содержания SiO₂, Na₂O, TR₂O₃ и SrO обычно близки к 0,1%. Апатит зеленосланцевой фации метаморфизма отличается повышенными содержаниями Al, Si и Mg. С повышением температуры возрастает способность к изоморфным замещениям в решетке апатита (Капустин, 1986).

Апатиты осадочного происхождения обогащены натрием.

Отмечено влияние состава вмещающих пород на типохимизм апатита. Так, с понижением содержания CaO в породах наблюдается заметный рост концентраций Y и La в апатите.

Д. Хогард (Hogarth, 1988) приводит характерные средние значения содержаний ряда макрокомпонентов в апатитах, имеющих важное типохимическое значение (табл. 13).

Таблица 13
Содержания отдельных компонентов в апатитах разного генезиса

(по Hogarth, 1988), мас. %

Порода	Район	SrO	Ce ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	F	Cl	CO ₂
Скарн	Канада	0,34	0,15	0,05	0,31	3,31	0,16	0,5
«	«	0,24	0,86	0,23	0,37	3,7	0,01	1,07
«	Слюдянка	0,18	0,006	0,27	0,63	2,88	0,12	0,48
Карбонаты	Канада	4,06	1,10	0,52	0,14	3,52	0	-
Мраморы	«	0,70	0,25	0,09	0,29	3,00	0,22	-
Фениты	«	4,17	0,96	0,41	0,13	3,79	0,01	1,6
Метаморфические	Земной шар	0,34	0,36	-	-	-	-	-
	«	0,18	0,33	0,27	0,79	2,60	0,71	0,62
Силик. изверж.	«	0,28	0,43	0,28	0,09	3,11	0,18	0,26
Изверженные	«	0,17	0,08	-	-	-	-	-
Гранит, пегматит	США	0,09	0,02	0,11	-	3,3	0,08	0,14
Фосфориты	Земной шар	0,03	0,035	0,53	1,06	3,79	0,03	3,03

Примечание: использовано 170 анализов.

Элементы-примеси. Обычными элементами-примесями в апатите являются редкие земли. Для апатита метаморфических пород Алданского щита и обра-

зованных за их счет конгломератов характерны существенное преобладание лёгких лантаноидов и слабая европиевая аномалия (табл. 14).

Таблица 14

Концентрация редкоземельных элементов в апатите из пород Алданского щита (по Гулий, Рид, 1989), г/т

Элемент	Конгломераты	Апатит-карбонатные породы	Апатит-силикатные породы	Скарны
La	6267	4853	6772	3300
Ce	6267	5124	7300	3083
Pr	5133	4280	5770	2500
Nd	3567	2986	3885	1747
Sm	2094	1739	2333	1107
Eu	939	833	788	433
Gd	1178	950	1572	717
Dy	786	558	940	417
Er	509	397	706	320
Yb	349	281	500	235
Сумма	27089	22001	30566	13859

В апатитах из гранитоидов и метасоматитов того же района относительные доли лантаноидов составляют (%):

La	- 12,0-24,6	Eu	- 0 - 2,7	Er	- 2,7-7,5
Ce	- 19,6-43,0	Gd	- 8,9-19,6	Tm	- 0,3-2,1
Nd	- 5,9-15,0	Dy	- 4,6-14,1	Yb	- 1,5-7,3
Sm	- 0 - 9,2	No	- 1,0-3,5	Lu	- 0 - 2,1

Как следует из этих данных, отрицательная европиевая аномалия проявляется значительно сильнее, чем в апатитах из метаморфических пород.

Для двух районов Приморья изучены концентрации редкоземельных элементов в апатитах из магматических пород (табл. 15).

Таблица 15

Концентрации редких земель в апатитах магматических пород Приморья (по Руб и др., 1991), г/т

Район	Порода	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Приханкайский	Габбро	185	102	91	18	2,2	2,2	2,6	0,24
	Граниты биот. I фазы	55,6	38,5	24,3	4	0,8	0,71	3,81	0,64
	Граниты заключ. фазы	41	16	28	8,2	0,05	1,8	7,2	0,88
	Монцонит	325	773	203	40	0,15	9	92	11
	Диорит-монцонит	631	948	327	59	2,6	8,9	22	2,6
Центральный Сихотэ-Алинь	Рудные тела, связанные с редкомет. гранитами	4,4	5	14	1,2	0,59	1,7	5,4	0,83
		12	6,5	14	0,6	1,1	2,9	14	1,7

Апатиты магматических пород Карелии (Щипцов и др., 1991) отличаются резким преобладанием легких TR и отсутствием европиевой аномалии (г/т, среднее по 13 анализам):

La	- 320	Sm	- 131	Tb	- 17	Lu	- 2
Ce	- 819	Eu	- 41	Yb	- 8		

В апатитах магматического комплекса Gardiner средние содержания редкоземельных элементов составляют (ppm):

La	- 824	Nd	- 505	Eu	- 36	Tb	- 13	Yb	- 9,4
Ce	- 1186	Sm	- 104	Gd	- 112	Tm	- 3,2	Lu	- 0,6

В апатитах месторождения золота Hemlo (Канада), метаморфические породы которого претерпели гидротермальную переработку, повышается роль тяжелых лантаноидов (ppm):

La	- 117	Nd	- 525	Eu	- 48	Dy	- 192	Yb	- 88
Ce	- 438	Sm	- 172	Gd	- 142	Er	- 86		

Согласно данным изучения щелочных массивов Восточного Китая (провинции Хэбэй, Цзянсу, Шаньдун, Шаньси) апатиту свойственны обогащенность легкими РЗЭ и отчетливая отрицательная европиевая аномалия.

Для апатитов Ковдорского месторождения установлены следующие средние содержания элементов-примесей (мас. %): Mn - 0,043; Mg - 0,16; Y - 0,007; La - 0,035; Yb - 0,0006. При этом существенного изменения этих содержаний на разных глубинах не наблюдается.

Для оценки изменения кислотно-щелочных условий среды минералообразования используют индикаторное отношение легких и тяжелых лантаноидов, величина которого понижается от апатитов палингено-метасоматических гранитоидов к апатитам кварц-ортоклазовых метасоматитов. Наиболее высокие значения характерны для щелочных условий.

На примере апатитов магматических пород Карелии установлено, что они становятся богаче редкими землями при переходе от древних к молодым комплексам. В породах Хибинского щелочного массива суммарное содержание TR, как и F, в апатитах повышается от ранних генераций к поздним, в то время как SrO - понижается (рис. 6). Характерно также изменение соотношения двух- и трехвалентных лантаноидов в разновозрастных апатитах, что связано с эволюцией физико-химических параметров среды минералообразования (рис.7).

Концентрации радиоактивных элементов в апатите из эфузивов щелочного состава составили (г/т): U - 1,6 и Th - 7,0, из магматических пород Карелии соответственно - 41,4 и 38,6.

Повышенные содержания титана (до 1000 г/т) отмечены в апатите из рутилоносных амфиболитов и габбро-амфиболитов дорифейских метаморфических комплексов Урала. Наоборот, в парагнейсах и кристаллических сланцах апатит содержит очень мало Ti, но обладает повышенными концентрациями Cr (50-80 г/т).

Зональность. Зональность типа «ядро-оболочка» обычна в апатитах различного генезиса. Она может проявляться в существенном изменении содержаний только определенных компонентов (обычно F, Cl, TR).

зональности РЗЭ, при этом ядро апатита обогащено элементами, а края – обогащены лантаноидами и щелочными элементами (табл. 15). Для апатитов из карбонатитовых дайк Индии зональность проявляется в изменении содержаний K, Si, Ca, Sr.

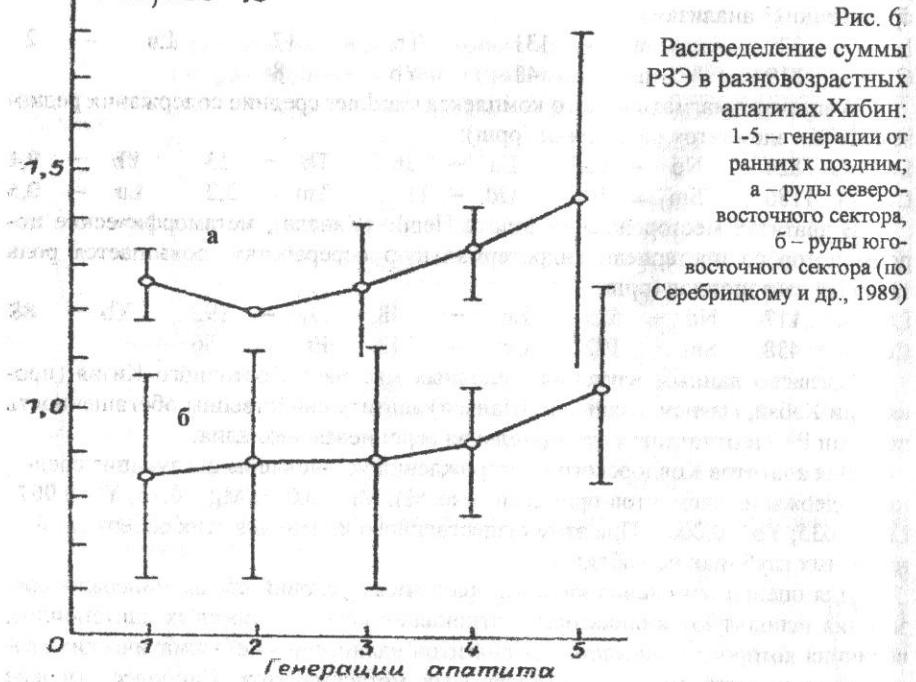


Рис. 6.
Распределение суммы РЗЭ в разновозрастных апатитах Хибин:
1-5 – генерации от ранних к поздним;
а – руды северо-восточного сектора,
б – руды юго-восточного сектора (по Серебрицкому и др., 1989)

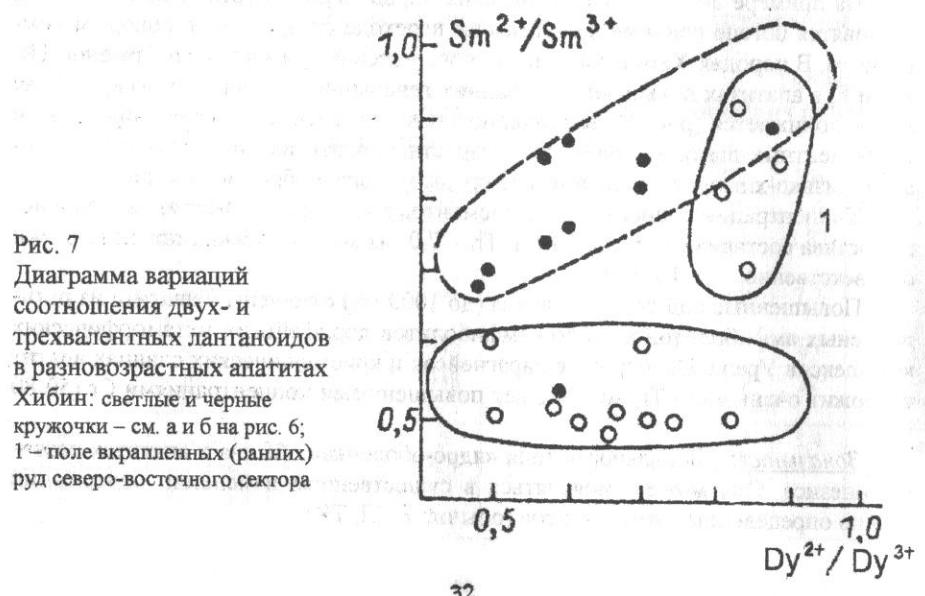


Рис. 7
Диаграмма вариаций соотношения двух- и трехвалентных лантаноидов в разновозрастных апатитах Хибин: светлые и черные кружочки – см. а и б на рис. 6;
1 – поле вкрапленных (ранних) руд северо-восточного сектора

Для апатитов ультраосновных пород зональность проявляется в изменении содержаний K, Si, Ca, Sr. В ядрах обычно выше концентрации Ca, Si, Fe, Cl, в краях зерен – Sr, K.

В апатите из карбонатитовой дайки щелочного комплекса Rajasthan (Индия) ядро наиболее близко по составу к теоретической формуле, а края обогащены TR и SiO₂ (табл. 16).

Таблица 16
Химический состав зонального апатита из карбонатитов Индии, (по Wall et al., 1993), мас. %

Зона	P ₂ O ₅	SiO ₂	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	CaO	SrO	Сумма
Ядро	43,02	-	-	1,16	-	51,59	1,73	97,50
Край	37,11	2,91	2,46	5,22	1,96	45,95	1,61	97,22

Однако апатиты месторождения Hemlo имеют ядра, существенно обогащенные лантаноидами (табл. 17), а темные ядра в этих апатитах обогащены Si, Mn, Fe и Y.

Таблица 17
Распределение редких земель в зональном апатите из золоторудного месторождения Hemlo, Канада (по Pan et al., 1993), ppm

Зона	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb
Ядро	165	560	610	190	52	145	200	90	100
Край	69	315	440	155	45	140	185	83	76

Часто наблюдается внешнее проявление химической зональности апатитов в виде разноокрашенных зон. Так, в апатитах из карбонатитовых лав Южной Гренландии темно-синие зоны имеют низкие содержания стронция, голубые ядра отличаются более высокими содержаниями этого элемента, причем от центра к краям ядер отмечается постепенное снижение его концентрации.

Во многих случаях ядро отделено от оболочки переходной зоны, существенно отличающейся как от ядра, так и от края кристалла по химическому составу (табл. 18). В частности, такая зона может выделяться по аномальным содержаниям F, Cl, TR и других элементов.

На примере кристаллов апатита из жил Ляялягуа (Боливия) изучена секциональная зональность. Установлено, что наблюдаются существенные различия в концентрации РЗЭ между секторами {0001} и {1010}. Особенно заметна разница в содержаниях элементов редких земель между этими секторами для La, а также для Sm и Nd. Определение абсолютного возраста для разных секторов позволило получить продолжительность кристаллизации апатита, которая составила 43,8±4,7 млн лет.

Зональность весьма характерна для метасоматических апатитов (табл. 19).

Неправильный характер этой зональности обусловлен множественностью метасоматических позиций с различным составом и источниками каждой флюидной эманации.

Таблица 18
Химический состав зональных апатитов из магнетит-апатитовых месторождений Чили (по Treloar, Colley, 1996), мас. %

Компонент	A			B			C			D		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
P ₂ O ₅	41,10	40,09	38,39	40,20	41,10	38,93	39,25	40,36	39,25	40,66	41,05	40,31
Y ₂ O ₃	0,04	0,03	0,06	0,07	0,02	0,07	0,22	0,09	0	0,08	0	0
TR ₂ O ₃	0,12	0,24	0,30	0,13	0,30	0,03	1,34	0,98	0,55	0,55	0,36	0,45
CaO	56,10	52,06	52,56	52,74	54,33	53,18	51,57	53,02	52,81	55,46	55,15	55,24
FeO	0,10	0,12	0,98	0,37	0,07	1,21	0,06	0,22	1,31	0,03	0,02	0,06
F	2,12	0,13	0,13	0,12	1,65	0,13	0,32	1,10	0,28	2,85	2,51	0,63
Cl	1,92	5,87	3,65	6,33	2,73	3,95	6,59	2,28	3,67	0,17	0,34	2,30
Сумма	101,5	98,54	96,07	99,96	100,2	97,50	99,35	98,05	97,87	99,80	99,43	98,99

Примечания: А,В,С,Д – зерна; зоны: 1 – ядро, 2 – промежуточная, 3 – краевая.

Таблица 19

Химический состав зональных метасоматических апатитов из пород сиенитовых комплексов Гренландии (по Rae et al., 1996), мас. %

Компонент	Кварциты			Сиениты			Базальты		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
P ₂ O ₅	40,86	36,30	39,37	41,72	39,16	40,06	42,01	40,93	
SiO ₂	0,82	3,21	1,52	0,62	1,69	1,00	0,70	0,70	
La ₂ O ₃	0,85	2,80	1,44	0,43	1,28	0,85	0,07	1,17	
Ce ₂ O ₃	1,04	4,22	1,76	0,93	2,75	1,79	0,12	2,20	
Pr ₂ O ₃	0,03	0,27	0,08	0,17	0,19	0,18	0,10	0,19	
Nd ₂ O ₃	0,25	1,43	0,55	0,55	1,06	0,89	0,10	0,85	
Sm ₂ O ₃	0,10	0,25	0,02	0,16	0,09	0,28	0,12	0,04	
Y ₂ O ₃	-	-	0,01	0,14	0,31	0,17	0	0,13	
FeO*	0,32	0,41	0,23	0,07	0,39	0,05	0,12	0,17	
MnO	0	0	-	-	-	-	-	-	
CaO	51,84	47,98	50,57	52,96	50,42	51,09	53,65	50,74	
SrO	2,69	1,04	2,46	0,04	0,04	0,14	0,95	1,11	
Na ₂ O	-	-	0,04	0,16	0,27	0,28	0,01	0,47	
Cl	0,01	0	0,02	0	0	0,02	0,01	0,01	
F	3,44	3,98	3,68	3,65	3,84	3,66	3,68	3,91	
Сумма	102,25	101,89	101,75	101,60	101,49	100,46	101,64	102,62	

Примечание: 1-3 – зоны.

Изотопный состав. В магматических породах Карелии выделено две группы апатитов в зависимости от величины изотопного отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 1) 18,4-22,0 и 2) 31,7-37,1.

Изотопный состав свинца для апатитов из различных пород Карелии свидетельствует о преобладании изотопов ^{206}Pb и ^{208}Pb (табл. 20).

Таблица 20

Изотопный состав свинца в апатитах пород Карелии (по Шипцову и др., 1991), отн. ед.*

Порода	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
Карбонатит	22,02	15,92	51,28
"	35,28	17,47	114,21
Пироксенит	18,44	14,48	39,80
"	37,10	17,38	52,25
"	31,67	16,75	45,10
Биотит-амфиб. сланец	36,42	18,91	53,26
Метадиорит	21,86	15,95	42,94
Гранит	207,44	46,88	62,84
"	93,82	27,58	40,88

Примечание: * $^{204}\text{Pb} = 1$.

АРСЕНОПИРИТ

Макрокомпоненты. Химический состав арсенопирита существенно зависит от генезиса (табл. 21).

Таблица 21

Химический состав арсенопирита разного генезиса (по Stanley, Vaughan, 1982), мас. %

Элемент	Амфиболиты		Гидротермальные жилы									
	Fe	As	33,20	32,08	34,4	34,8	34,9	34,8	33,5	33,8	33,9	34,7
As	41,78	44,75	44,2	43,7	44,9	43,9	47,1	46,3	44,2	44,8		
S	21,05	19,21	20,2	21,4	19,6	20,9	19,8	20,2	21,1	20,8		
Co	0,34	3,39	-	-	-	-	-	-	-	-		
Ni	2,05	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-		
Sb	0,27	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-		
Au	0	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-		
Zn	0,08	0	-	-	-	-	-	-	-	-		
Cu	1,37	0	-	-	-	-	-	-	-	-		
Bi	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-		
Ag	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-		
Сумма	100,14	99,69	98,8	99,9	99,4	99,6	100,4	100,3	99,2	100,3		

Примечание: – содержание не определялось.

Для арсенопирита амфиболитов характерны пониженные содержания железа, по сравнению с гидротермальным, что компенсируется вхождением в кристаллическую решетку изоморфных компонентов, замещающих Fe, – Cu, Ni, Co и др.

Соотношение макрокомпонентов зависит от температуры образования арсенопирита: с повышением температуры величина отношения S/As (ат.%) уменьшается. Данный фактор изучен на примере арсенопирита оловорудной минерализованной зоны месторождения Комсомольского района, относящегося к касситерит-силикатно-сульфидной формации. Для изученного месторождения изменение соотношения S/As с глубиной характеризуется следующими данными (Ольховая, Гавриленко, 1986):

Глубина, м	-40	-60	-60	-100	-120	-140	-170	-250	-260
S/As	1,17	1,17	1,15	1,14	1,15	1,14	1,12	1,12	1,13

Элементы-примеси. Одно из наиболее детальных исследований по ассоциациям малых элементов в арсенопиритах выполнено М.С. Сахаровой и др. (1990) на примере гидротермальных месторождений Au, Ag, Cu, Ni, Sb, Co, Sn. Учтены данные почти 350 анализов монофракций арсенопирита микроспектральным лазерным методом. Изучены сульфидные месторождения различных формационных типов восточных районов бывшего СССР. Авторами выделено 9 групп (клusterов) арсенопирита в зависимости от преобладания в ассоциации одного или нескольких малых элементов. При этом суммарное содержание изученной группы элементов принято за 100% (табл. 22).

Таблица 22

Соотношение компонентов в разностях арсенопирита из гидротермальных месторождений (по Сахаровой и др., 1990), %

Номер группы	Название группы	Au	Cu	Ag	Ni	Co	Sb	Sn
1	Cu-Ag	3,11	45,75	18,18	4,13	8,99	6,52	13,31
2	Cu(Ni,Au)	8,04	49,47	13,50	16,63	4,19	2,91	5,26
3	Ni(Sb,Au)	8,12	26,32	9,33	27,37	8,39	10,84	9,62
4	Au(Cu,Ag)	14,87	48,39	17,16	8,93	2,20	3,30	5,24
5	Sb-Cu(Au)	9,20	35,80	12,04	10,24	6,03	13,05	13,64
6	Cu-Ni	3,61	49,01	6,70	25,32	5,11	3,92	6,33
7	Ag	3,76	24,52	45,28	5,97	4,68	4,77	11,02
8	Sn с Co	3,03	20,40	6,33	4,72	19,17	5,20	41,17
9	Co с Sn	2,50	16,43	10,98	11,36	39,75	4,13	14,85

Установлено, что арсенопирит со средним уровнем содержаний примесей и при повышенных концентрациях Cu и Ag не является золотоносным. Для арсенопирита с повышенными содержаниями золота (группы 2-5) характерны высокие содержания Ni, Sb, Cu. Далее, арсенопирит с высокими содержаниями Sn и Co в основном распространен в ранних допродуктивных ассоциациях золоторудных месторождений. Группа арсенопирита, содержащего

преимущественно Co с Sn, типична для серебряно-полиметаллических месторождений.

Состав элементов-примесей в арсенопиритах касситерит-силикатно-сульфидной формации на примере месторождения Комсомольского района характеризуется следующими данными (табл. 23).

Таблица 23

Средние содержания элементов-примесей в арсенопирите касситерит-силикатно-сульфидного месторождения (по Ольховой, Гавриленко, 1986),
n·10⁻³%

Типы руд	Число анал.	Co	Ni	Bi	Sb	Cu	Pb	Ag	In	Mn	Ti	Sn
А	8	400	49	140	150	76	67	5,5	0,78	22	9,3	260
Б	3	430	58	210	250	86	16	5,3	0,55	32	8,8	94
В	2	1240	110	120	130	39	41	1,8	0,39	26	8,4	120
Г	7	380	55	120	140	130	47	3,1	0,64	30	11,0	140
Среднее	20	440	57	140	160	69	45	4,0	0,57	26	9,8	160

Примечания: А – с касситеритом, Б – с кварцем, В – чистый арсенопирит, Г – с сульфатами.

Отмечено, что в изученном месторождении содержание кобальта в арсенопирите увеличивается с глубиной. Кроме того, по мере снижения температуры среди его концентрация уменьшается. Аналогичные закономерности поведения отмечены для никеля.

Для месторождений олова (с присутствием Pb и Zn) территории Забайкалья установлены следующие характерные концентрации редких элементов в арсенопирите (г/т): Sb – 500; Bi – 300; In – 100; Sn – 60; Pb – 40; Ag – 15; Ni – 10; Mn – 10; Co – 8.

Большое внимание уделяется проблеме золотоносности арсенопирита в связи с использованием его в качестве минерала-концентратора при шлихогеохимических поисках. Так, М.К. Силичевым (1987) по данным полуколичественных спектральных анализов определения содержаний элементов-примесей в арсенопиритах одного из золоторудных месторождений рассчитаны парные коэффициенты корреляции между концентрациями элементов. Для арсенопиритов из минерализованных зон с богатым золотым оруднением наиболее тесные связи установлены для следующих пар элементов: Cu-Co (r=0,80), Cu-Ni (0,69), Pb-Co (0,67), Cu-Pb (0,65). В то же время в арсенопирите из бедных руд не только резко сокращается спектр элементов-примесей, но и практически полностью утрачиваются все ранее установленные геохимические связи; довольно тесная связь остается только для пары Cu-Ni (r=0,50).

Для арсенопирита на примере одного из золоторудных месторождений Забайкалья, где установлено 8 стадий минералообразования, выделен ряд зональности элементов-примесей (слева направо – порядок смены подрудных элементов надрудными): Ti, Mn, Mo, Sn, Cu, Bi, Ag, Zn, Pb, Sb. Таким образом, с глубиной содержания Sb, Pb, Ag, Zn устойчиво снижаются, содержания Bi, Cu, Ti остаются практически на одном уровне, а Mo и Mn – возрастают. Для

арсенопирита кассiterит-силикатно-сульфидной формации характерно увеличение концентраций Cu, Pb, Ag, In в верхних горизонтах рудного тела.

Достаточно детально изучено распределение индия в арсенопирите на примере руд Правоурмийского оловорудного месторождения кассiterит-кварцевой формации (Буреинский массив). Выполнено 100 количественных спектральных определений. Пределы колебаний содержаний индия (г/т) – от 2 до 89, среднее 2,3 (Гавриленко, Погребс, 1992).

Зональность. В зональных кристаллах содержание мышьяка обычно увеличивается от ядра к периферии зерен. Отмечено также неравномерное распределение наиболее важных примесей (Ni, Co) в различных зонах. Так, в отдельных зонах роста содержание кобальта достигает 3 мас.%. Золото присутствует, главным образом, в трещинах и по границам зерен.

В кристаллах ранних генераций арсенопирита кассiterит-силикатно-сульфидной формации центральные зоны обогащены кобальтом. Для зерен арсенопирита той же формации установлено, что сурьма преимущественно накапливается во внешних зонах роста.

БАРИТ

Макрокомпоненты. Обычно химический состав барита довольно постоянный. Однако к числу макрокомпонентов иногда относятся также CaO (баритокальцит), SrO (стронциобарит) и PbO (англезобарит) (табл. 24).

Таблица 24

Химический состав барита, мас. %

Оксисел	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	-	2,01	0,48	0,02	-	-	-	-	-	-
BaO	64,7	62,49	64,40	62,58	62,04	50,63	49,76	49,03	48,6	48,95
SO ₃	34,3	34,09	34,33	34,43	-	-	-	-	36,2	32,24
SrO	1,1	-	0,10	2,06	0,51	0,49	1,78	2,69	14,7	-
FeO*	-	0,32	0,31	-	-	0	0	0	-	-
MnO	-	-	-	-	0,28	0,12	0,41	0,29	-	-
MgO	-	-	-	-	0,04	0,02	0,04	0	-	-
CaO	-	0,38	0,35	0,15	0	19,30	19,00	19,37	-	-
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-	17,78	
H ₂ O	-	0,54	0,31	0,20	-	-	-	-	-	0,60
Σ	100,1	99,83	100,28	99,44	62,87	70,56	70,99	71,38	99,5	99,57
N	3	1	1	2	1	1	1	1	1	1

Примечания: барит: 1 – марганцевые руды Postmasburg (ЮАР), 2 – игольчатый барит (Япония), 3 – рудник Трепка (Югославия), 4 – друзы рудника Добрево (Югославия), 5 – метаморфизованные месторождения марганца группы Sausar (Индия); баритокальцит: 6–8 – тоже, 9 – целестинобарит (Великобритания), 10 – англезобарит (Япония).

Соответственно барит может образовывать непрерывную серию твердых растворов до целестина. Доля PbSO₄ в изоморфной смеси доходит до 30%.

Элементы-примеси. Наиболее характерными элементами-примесями в баритах являются Sr, Ca, Mn, Mg, Fe. Обычная примесь SrO в баритах гипергенного происхождения составляет до 1,5 мас.%. В небольших количествах барий может замещаться Hg и Co.

Изотопный состав. Изучен изотопный состав серы в баритах разных месторождений сильно метаморфизованных пород архея на территории ЮАР. Всего сделано 7 определений величины $\delta^{34}\text{S}$, которые для трех групп месторождений составили $+20,6 \pm 4,3$; $+30,2 \pm 0,1$ и $+35,4 \pm 0,2$.

БИОТИТ

Макрокомпоненты. Биотит преимущественно включает два изоморфных ряда: флогопит-аннитовый и истонит-сидерофиллитовый.

В зависимости от соотношения основных изоморфных компонентов (Fe и Mg) выделяют следующие члены изоморфного ряда: флогопит, Mg-биотит, Fe-биотит, лепидомелан. Изоморфные замещения характерны для пар F – OH и Cl – OH (табл. 25).

В биотите часть тетраэдрических позиций всегда занята не только Al, но и Fe³⁺.

Ti-биотит характерен для вулканогенных пород. Так, в игнимбратах Турции содержание TiO₂ в биотите составляет 5,48–6,75%. Еще выше оно в биотитах из лампроитов. В богатых титаном биотитах Ti⁴⁺ занимает тетраэдрические позиции.

Содержания лития в биотите могут достигать 0,6%.

Обогащенный хлором биотит (до 0,5% Cl) встречен в амфиболитах Швеции, скаполит-биотитовых породах пояса минерализации Qinling в Китае (до 1,2%). В биотитах экскалитовых проявлений Швеции обнаружены необычно высокие содержания Cl (до 5,5%), причем в таких биотитах крайне мало F (<0,2%). В целом же повышенные содержания хлора характерны для более высокотемпературных флогопитов. По содержанию хлора можно также судить о генезисе гранитоидов. Так, среднее содержание Cl в биотитах сиалических гранитоидов Урала равно 200 г/т, а в таковых базальтоидных гранитоидов – в 4–15 раз больше.

Va-биотит обнаружен в амфиболитовых метасланцах Новой Зеландии (BaO 0,99–1,77%), в слюдисто-корундовых породах Трансваала (4,41%), слюдисто-альбит-сидеритовых породах Китая (до 2,21%). В последних также отмечены повышенные содержания хлора (до 1,55%).

Вхождение бария в решетку биотита происходит вследствие изоморфизма по схемам:



Для биотитов найдено множество характерных типохимических признаков. В частности, их состав отражает условия формирования и особенности химизма пород. Разности флогопит-аннитового ряда отвечают малоглубинным условиям кристаллизации гранитоидов, а разности истонит-сидерофиллитового

Оки- сел	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
P ₂ O ₅	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	37,06	37,46	32,47	35,50	38,42	38,61	37,03	35,34	40,00	39,33	37,06
TiO ₂	6,34	1,63	1,92	1,60	1,22	1,47	1,77	1,95	0,65	1,40	1,22
Al ₂ O ₃	13,15	15,72	15,37	20,41	16,57	18,08	19,70	17,98	16,00	18,90	16,41
Cr ₂ O ₃	0	0,09	0,09	-	0,07	-	-	0,01	-	0,73	-
FeO*	13,80	14,45	30,01	22,40	14,46	11,56	16,79	20,04	17,90	10,29	16,19
MnO	0,39	0,10	0,04	0,08	0,10	0,32	-	-	0,17	-	0,04
MgO	15,77	14,57	3,86	7,74	15,07	15,14	11,97	10,08	11,38	16,74	13,99
CaO	0,05	0,12	0,05	0,01	0,15	-	-	-	0,13	-	0,06
BaO	-	0,09	1,32	-	-	1,38	-	-	-	-	-
NiO	0,02	0,01	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-
SrO	-	0,20	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	0,44	0,20	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	1,03	0,12	0,10	0,08	0,39	0,22	0,30	-	0,82	-	0,12
K ₂ O	8,66	8,41	7,41	8,90	8,75	8,98	7,64	9,43	8,40	9,50	7,77
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	0,24	0,07	-	-	-	-	-	-	-	0,59
Cl	-	0,80	1,08	-	-	-	-	-	-	-	0,98
Σ	96,31	94,01	93,96	97,16	95,40	95,76	95,20	94,83	95,45	96,89	94,43
N	3	9	11	3	3	25	2	2	1	7	4

Примечания: 13 – игнимбриты (Турция); 14 – стратиформное месторождение Pb-Zn-Cu руд Tongmugou (Китай); 15 – Ba-Cl-биотит, там же; 16 – гранатовые кварциты (Южная Африка); 17 – амфиболиты (США); 18 – Ba-биотит, амфиболитовые сланцы (Новая Зеландия); 19 – слюдистые сланцы (Альпы); 20 – ставролитовые гнейсы (Шотландия); 21 – пироксеновые кристаллические сланцы (Югославия); 22 – кристаллические сланцы (Ирландия); 23 – скаполит-биотитовые вулканокластические породы (Китай).

Биотит из ашлитов и пегматитов содержит больше Mg и F, но меньше Fe и Cl, по сравнению с биотитом из гранитов (рис. 8).

Установлены также определенные типохимические признаки биотитов, свидетельствующие о характере оруденения. Так, биотиты, обогащенные магнием, характерны для гранитов в зонах распространения Mo-W месторождений.

Элементы-примеси. Состав и содержания элементов-примесей в биотитах зависят от многих факторов – вмещающих пород, рудоносности, условий минералообразования, времени их выделения, минерального парагенезиса и т.д. (Ляхович и др., 1987; табл. 26).

ряда – более глубинным. Биотиты гранитоидов отличаются от таковых осадочно-метаморфических пород более низким содержанием Mg и более высоким Fe и F.

Повышенные содержания марганца типичны для биотитов магматического происхождения. С повышением щелочности магмы в биотите отмечается обогащение алюминием.

Содержания Ti и Ca в биотите возрастают с увеличением температуры, а Al^{IV} – по мере увеличения степени фракционирования вмещающих пород в следующем порядке: щелочное габбро – ларvikит – сиенит – нефелиновый сиенит.

Содержания TiO₂, MgO, K₂O возрастают, а Al₂O₃, Na₂O и FeO_{общ} уменьшаются при возрастании степени метаморфизма. Соответственно распределение Fe и Mg между сосуществующими гранатом и биотитом используется как эффективный геотермометр.

Таблица 25

Химический состав биотитов, мас. %

Оки- сел	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	35,08	36,46	33,54	35,06	35,82	35,94	38,87	37,10	35,98	36,96	35,87	35,05
TiO ₂	3,42	3,34	1,37	4,88	3,11	3,36	8,14	2,46	2,71	2,97	3,52	1,28
ZrO ₂	-	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	18,56	10,46	10,44	14,53	17,31	11,69	2,60	18,35	18,58	17,68	12,61	17,90
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	0,05	-	0,02	-	0,08	-	-	-
FeO*	21,10	26,44	38,76	24,29	20,72	27,03	23,90	23,01	20,63	20,50	24,46	24,04
MnO	-	2,32	2,16	-	0,26	1,48	0,13	1,32	0,34	0,40	0,07	0,05
MgO	8,50	8,38	0,61	8,08	8,07	6,78	10,98	3,83	7,82	9,18	8,20	7,55
CaO	-	0	0,01	-	0,03	0,05	-	-	0,12	-	-	0
BaO	-	-	-	1,28	-	-	1,05	-	0,23	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	-	0,28	0,43	-	0,06	0,50	0,61	0,37	0,17	0,30	0,18	0,31
K ₂ O	8,75	8,77	8,21	8,76	9,68	9,64	8,91	9,65	9,37	8,68	8,90	9,35
H ₂ O	-	3,06	3,35	-	-	-	-	-	2,76	-	3,49	-
F	-	1,51	0,50	-	-	-	1,30	-	-	-	0,77	-
Cl	-	0,08	0,03	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-
Σ	95,41	101,1	99,41	96,88	95,11	96,55	96,58	96,09	96,03	99,43	93,81	99,81
N	9	4	2	6	5	10	6	21	13	8	2	1

Примечания: 1 – ультрабазиты (Ирландия); 2 – щелочные габбро (Канада); 3 – аннит, там же; 4 – Ba-биотит, габбро (Шотландия); 5 – шаровые диориты (Канада); 6 – нефелиновые сиениты (Малави); 7 – лампроиты (США); 8 – граниты (Шотландия); 9 – граниты (Великобритания); 10 – граниты (Марокко); 11 – граниты (Гренландия); 12 – фельзитовые метавулканиты (Швеция).

Рис. 8

Изменение состава биотитов на треугольной диаграмме ($\text{FeO}+\text{MnO}$) – MgO – ($\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$):
 1 – пегматиты, 2 – граниты, 3 – диориты, 4 – габбро, 5 – перидотиты
 (по Heinrich, Levinson, 1955)

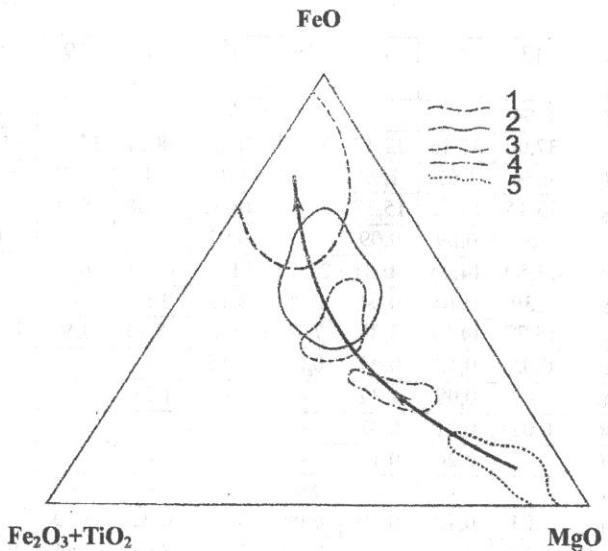


Таблица 26

Средние содержания элементов-примесей в биотитах различных пород, г/т

Элемент	Гранитоиды	Щелочные	Основные	Сланцы	Парагнейсы
Ba	1554,6	3419,6	1010,0	787,6	2343,0
Rb	906,2	1014,5	420,0	437,0	491,0
Li	776,3	452,7	76,0	279,5	263,0
Zn	378,2	470,2	168,4	62,9	-
Zr	175,3	377,6	88,7	132,0	165,9
Nb	164,3	375,3	99,3	52,3	88,6
V	135,4	-	320,0	437,5	878,2
Sr	124,7	1042,1	106,7	-	-
Cs	79,0	219,7	23,6	24,3	17,9
Sc	46,8	11,8	25,0	39,8	390,0
Cu	43,0	3,0	49,0	42,2	26,7
Sn	42,6	46,6	-	13,6	-
Cr	40,8	-	942,7	425,5	850,0
Ga	39,5	338,1	60,2	18,7	20,2
Pb	38,1	69,8	26,9	150,0	-
Co	34,5	13,8	55,3	94,2	88,9
Y	28,2	-	15,0	39,5	34,8
Ni	27,0	209,0	296,4	249,0	279,5
Ta	17,0	22,7	7,3	5,5	4,1
U	8,3	10,0	6,8	-	-
Be	5,6	3,7	0,3	3,2	0,7
W	5,0	2,1	0,8	-	-
Mo	4,2	5,4	3,2	-	-
Ag	0,1	-	0,06	-	0,12
Au	0,02	-	0,0116	-	0,0086

Установлены тесные связи между содержаниями микро- и макрокомпонентов в биотитах. Содержания W прямо пропорциональны глиноzemистости биотита и обратно пропорциональны его щелочности, Sn – увеличиваются с ростом их железистости и глиноzemистости, Sc и Cu прямо пропорциональны содержанию Fe и обратно пропорциональны – Mg. Содержания Rb и Cs снижаются с уменьшением железистости минерала, а Li - увеличиваются. Наиболее высокие концентрации редких и рудных элементов отмечаются в поздних выделениях биотита в результате концентрации их в остаточном расплаве.

Биотиты основных пород отличаются самыми высокими концентрациями Cr, Ni, Cu; щелочных пород – Cs, F, Nb, Ta, Ga, Sr; кислых – Li, W, B, Be; осадочных и метаморфических – Ba, Sc, V. С возрастанием степени метаморфизма в биотитах сланцев и парагнейсов содержания Mn снижаются, а Ti, V и Ga – повышаются.

Детально ассоциации малых элементов изучены для биотитов из гранитов Португалии. Исследования выполнены по 13 различным типам гранитов, в которых химическим анализом определены содержания основных макрокомпонентов в биотитах и в тех же пробах – 34 малых элементов (эмиссионным спектральным методом). Эти данные позволили оценить пределы концентраций малых элементов в биотитах, а также их связи с содержаниями макрокомпонентов (Neiva, 1976).

Среди элементов-примесей в биотитах из гранитов Португалии с учетом их средних содержаний (ppm) можно выделить группы:

- 1) Li,Rb
- 2) Cs,Zr,Nb,Zn,Sn,Au,Ba
- 3) Ga,W,Cr,V,Ni,Co,Cu,Nd,Ce,La,Pb
- 4) Ge,Sc,Bi,Y,Er,Dy,Gd,Sm,Pr,Sr
- 5) In,Tb,Tl

Наиболее тесные положительные связи установлены между следующими парами микро- и макрокомпонентов: Li – Si,Mn; Rb – Si; TR – Ti; Cr – Mg; Nb – Mn; Zr – Ti. Содержания Sn прямо коррелируют с концентрациями Li и имеют обратную связь с содержаниями Ti и Fe.

Аналогичные исследования выполнены для биотитов из гранитного plutона Марокко, хотя среди элементов-примесей учитывались только Rb, Sr, Co, Cr, Ni. Повышенные концентрации рубидия (>800 ppm) в них приурочены к высокоглиноzemистым разностям биотита с повышенным содержанием марганца. Содержания Cr и Ni превышают 100 ppm.

Различие ассоциаций и концентраций элементов-примесей в биотитах установлены для рудоносных коровых и глубинных гранитов (табл. 27).

Для биотитов гранитоидных пород установлена зависимость концентраций элементов-примесей от содержания кремнекислоты в породе. В частности, для Cr разница в содержаниях достигает одного порядка, для Li, Ba, Sn, Pb, Be, W – 6-9 раз.

Таблица 27

**Среднее содержание элементов-примесей в биотитах рудоносных гранитов
(по Руб и др., 1978), г/т**

Эле- мент	Коровьи граниты		Глубинные граниты	
	Сарыджазский р-н (Киргизия)	Приханкайский р-н (Приморье)	Лермонтовское м-ние (Приморье)	М-ние Восток-2 (Приморье)
Cr	2,8	8	104	135
Ni	13	9	243	148
Co	12,5	13	19,4	28
V	38	60	225	226
Sn	225	267	21	19
Pb	48	200	13,8	10
Zn	639	300	303	280
Sc	32	27	50	30
Mo	3,8	8	1,3	5,4
W	5,9	2,7	4,7	68
Ga	152	183	64	100
Ag	0,032	-	0,077	0,8
N	4	3	5	5

Выявлены также существенные различия в концентрациях элементов-примесей в биотитах разных фаз гранитоидов: поздние фазы выделений минерала содержат больше Nb, Ta, Sn, Li, Rb, Cs, по сравнению с ранними.

Для биотитов из девонских лав базальт-андезит-риолитового состава характерны повышенные концентрации Cr, Cu, Ni (>100 ppm).

Содержания редкоземельных элементов в биотитах из рудоносных гранитоидов колеблются в широких пределах – от 214 до 1263 г/т – и наибольших значений достигают в литийсодержащих биотитах. Отмечается ярко выраженный европиевый минимум. При этом наиболее асимметричные кривые с резким преобладанием легких РЗЭ характерны для безрудных гранитов, а более симметричные – для биотитов рудоносных гранитов ранней фазы внедрения. Тем не менее для биотита из тоналитов Чусовского гранитоидного массива характерна слабая положительная Eu-аномалия. Отмечено, что биотиты, свободные от включений, содержат только около 10 г/т TR.

Среднее содержание лития в биотите оценивается в 3300 ppm. В биотитах из аplit-пегматитов, с которыми связаны плагиоклаз-сподуменовые пегматиты с кассiterитом и tantalо-ниобатами, помимо лития наблюдаются повышенные содержания Sn (>0,01%), Nb (>0,1%) и Ga (>0,01%).

Содержание рубидия в биотитах возрастает с увеличением кислотности пород, а стронция – уменьшается. Примеси Ba и V характерны для биотитов относительно более древних гранитов.

Биотит считается типичным минералом-концентратором золота. Содержания последнего варьируют в зависимости от фации метаморфизма (табл. 28).

Таблица 28

**Средние концентрации Au в биотите метаморфических пород
(по Сazonovу и др., 1994), мг/т**

Фация	Зона	Порода	Содер- жание	Число анал.	Доля общей массы Au в породе, %
Зеленосланцевая	Биотитовая	Метапелиты	5,5	2	48
«	Гранатовая	«	12,0	2	38
Эпидот- амфиболитовая	Ставролит- андалузитовая	«	3,51	1	21
Амфиболитовая	Мусковит- силиманито- вая	«	8,6	1	35
«	Калишпат- силиманитовая	«	3,62	5	20
«	Переходная	Гнейсы	10,39	5	24,5
«	Гранат- кордиеритовая	«	2,49	4	15
«	«	Метабазиты	1,08	1	-

Содержания золота в биотите превышают таковые в породе для гнейсов и мусковит-силиманитовых сланцев. Более высокие концентрации Au наблюдаются в биотитах с наибольшей дефектностью кристаллической структуры и разностях, обогащенных абсорбционной водой. Отмечена также прямая связь концентраций Au в биотитах с их железистостью, причем Fe в них находится в высокой степени окисления. Для биотитов из гранитоидов Центрального Казахстана среднее содержание Au составляет 2,48 мг/т (по данным 117 анализов). Для биотитов метаморфических пород эти содержания довольно изменчивы: от 2,9 до 63,1 мг/т (табл. 29).

Таблица 29

**Концентрация Au в биотитах метаморфических пород
(по Сazonovу, 1990), мг/т**

Фация	Порода	Число анал.	От	До	Сред- нее
Зеленосланцевая	Сланцы, амфиболиты	1	-	-	11,9
Эпидот-амфиболитовая	«	1	-	-	2,92
Амфиболитовая	«	4	2,94	63,1	23,0
Гранулитовая	Гнейсы, гранулиты	1	-	-	3,61

Концентрация урана в биотите из кислых эфузивов оценивается в среднем в 4,7 г/т, тория – 21,2 г/т (Фомин, 1988); в флогопите из ксенолитов ультраосновных пород кимберлитовой трубки Булфонтейн урана до 0,03 г/т.

Установлено, что содержания малых элементов в биотитах зависят от степени их выветрелости. На одном из изученных объектов в процессе выветривания из биотитов выносились Ba, Cr, Zn и привносились Cu, Be, Ga. Отчетливо

прослежена связь концентрации аммония в биотитах со степенью их изменения на примере гранитного комплекса Rosses (Ирландия). Наиболее измененные разности минерала содержат на порядок больше NH_4 , по сравнению со свежими (соответственно 18 и 177 ppm). В то же время часть аммония в биотитах имеет первичное магматическое происхождение (обычно до 45% в свежих разностях и до 10% - в измененных).

Зональность. Для флогопитов из кимберлитов установлена зональность в изменении состава при переходе от центральных к периферийным зонам кристаллов. В этом направлении возрастают содержания Al_2O_3 , TiO_2 и снижаются – SiO_2 , MgO . Нередко в периферийной зоне кристаллов повышенено содержание Cr_2O_3 . Для фенокристаллов флогопита из лампроитов района Middle Park (США) характерно резкое изменение состава в краевых частях – увеличение содержаний Fe, Ti (до 8% TiO_2), Ba и уменьшение – Cr, Al и F (рис. 9). При этом нередко центральные части кристаллов отвечают по составу флогопиту, а краевые – биотиту (среднее по 7 анализам, мас.%):

Оксидел	Центр	Края
SiO_2	39,41	39,62
TiO_2	4,27	7,41
Al_2O_3	12,62	9,42
Cr_2O_3	0,78	0,01
FeO^*	5,39	10,86
MgO	21,79	17,50
NiO	0,19	0,03
F	2,08	3,60

Изотопный состав. Флогопиты из кимберлитов США, ЮАР и Индии показывают значения δD от –48 до –71, а в перidotитовых нодулях из кимберлитов иногда достигают величины –36. Эти значения практически полностью соответствуют установленным для минералов верхней мантии (от –40 до –80). Для биотитов из метаморфических пород зеленосланцевой фации, представляющих вмещающие породы месторождения золота турбидитового типа Hill End (Австралия), значения δD составили от –135 до –138.

Значения $\delta^{18}\text{O}$ для флогопита из кимберлитов Якутии составляют 4–8 (обычные значения для минералов верхней мантии 2–8,5), а для биотитов боковых пород вышеуказанного месторождения золота колеблются в пределах 5,5–9,1.

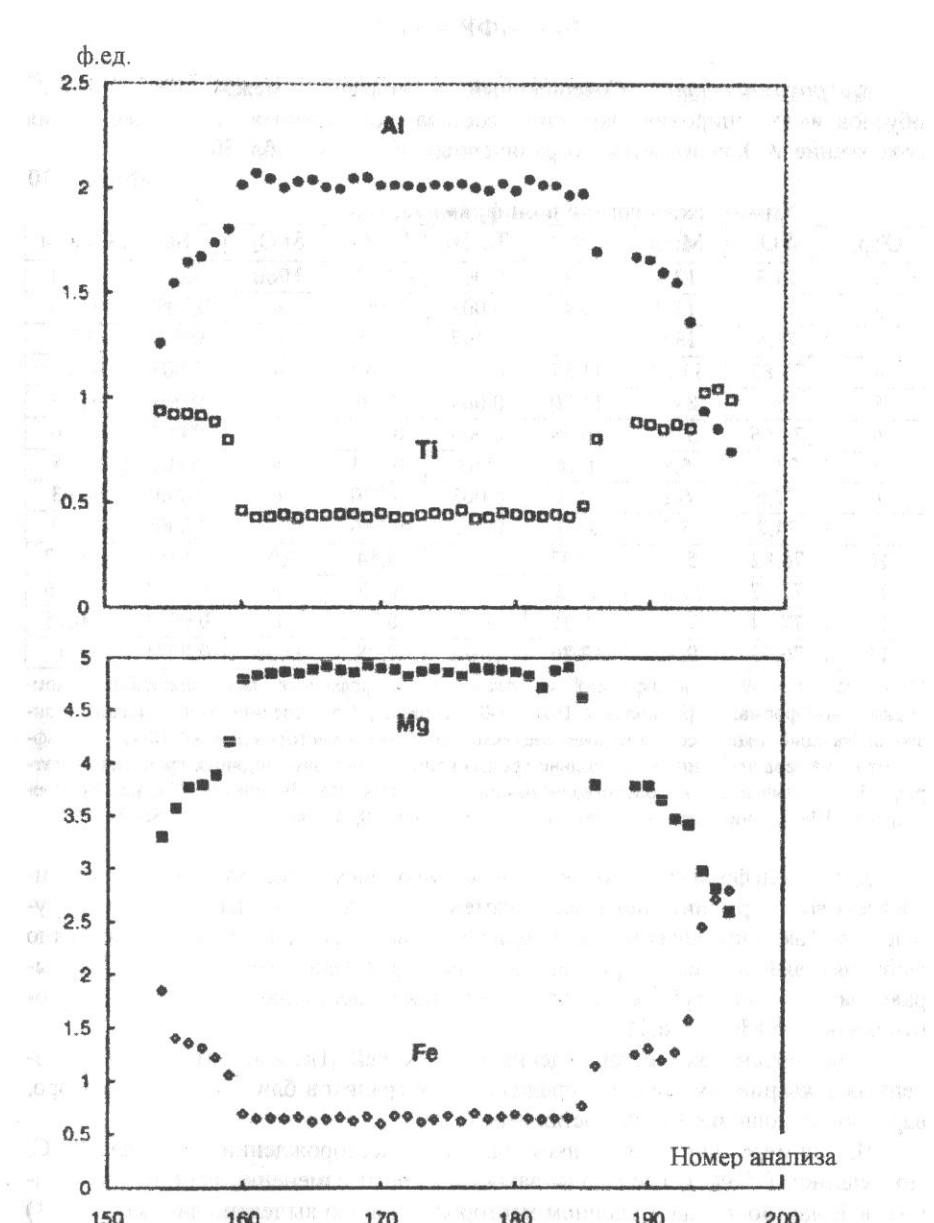


Рис. 9. Изменение содержания элементов (ф.ед.) в кристалле слюды шириной 0,3 мм в поперечном профиле (в центре флогопит, краях – биотит) (по Thompson et al., 1997)

ВОЛЬФРАМИТ

Макрокомпоненты. Совершенный изоморфизм между Fe^{2+} и Mn^{2+} обуславливает широкие вариации состава вольфрамита. В то же время содержание WO_3 колеблется в ограниченных пределах (табл. 30).

Таблица 30

Химический состав вольфрамита, мас. %

Обр.	WO_3	MnO	FeO^*	Ta_2O_5	Nb_2O_5	SnO_2	Sc	Сумма
1	74,3	12,4	7,1	0,065	0,57	H/оп	0,002	94,44
2	73,4	13,0	9,4	0,003	0,061	«	0,0003	95,86
3	73,4	18,0	5,4	0,147	0,35	«	0,003	97,3
4	73,85	11,27	11,37	0,009	0,115	«	0,003	96,62
5	73,8	8,47	11,90	0,009	0,19	«	0,001	94,37
6	74,46	5,74	16,78	0,005	0,071	«	0,001	97,06
7	73,6	5,6	17,4	0,03	0,044	«	0,001	96,68
8	71,6	6,1	16,3	0,003	0,030	«	0,0001	94,03
9	74,2	3,5	21,7	0,003	0,066	«	0,0006	99,47
10	76,82	5,76	17,07	-	0,54	0,01	0,07**	100,27
11	77,47	17,83	6,62	-	0,02	0	0,02**	101,96
12	77,04	7,20	15,35	0,13	0,74	0	0,09**	100,55
13	76,73	9,31	12,76	H/оп	0,28	H/оп	0,02**	99,1

Примечания: 1-9 – вольфрамит из оловянно-вольфрамовых месторождений кварц-гнейзеновой формации (Бедокуров, 1978); 1-3 – верхние, 4-5 – средние, 6-9 – нижние горизонты (каждый анализ соответствует среднему для одного месторождения); 10-12 – вольфрамит из минерализованных зон сильно гнейзенизованных двуслюдяных гранитов Суматры; 13 – вольфрамит из олово-вольфрамоносных гранитов Индонезии (Clarke, Beddoe-Stephens, 1987), дополнительно присутствуют (%): TiO_2 - 0,05, CaO - 0,01; ** - Sc_2O_3 .

Для вольфрамитов оловянно-вольфрамовых месторождений кварц-гнейзеновой формации прослежено изменение состава на разных уровнях оруденения. Так, в пределах верхних горизонтов вольфрамиты имеют существенно гюбнеритовый состав, на средних уровнях соотношение железа и марганца выравнивается, а на глубине их состав является существенно ферберитовым (соотношение $\text{Fe}/\text{Mn}=3:1-6:1$).

В вольфрамитах месторождения Carrrock Fell (Великобритания), приуроченных к кварцевым жилам в пределах поля гранитов близ контакта с габбро, вариации отношения Mn/Fe составляют 0,5-1,22.

На примере одного из редкометалльных месторождений Забайкалья И.С. Долгушиной (1989) исследованы закономерности изменения состава вольфрамитов. В частности, на изученном месторождении ею выделено два типа руд: 1) гнейзенизованные граниты и гнейзы с вкрапленностью вольфрамита и 2) кварцевые и кварц-полевошпатовые жилы с вольфрамитом. Химический состав вольфрамита определен количественным спектральным анализом по монофракции с размером зерен 0,25-0,1 мм.

В целом содержание MnWO_4 в вольфрамите колеблется на месторождении от 46,5 до 86,5%. При этом наиболее железистые разности встречаются в кварцевых жилах, прорезающих сланцы. Отмечено, что состав вольфрамитов зависит от состава вмещающих пород. В пределах участка жилы, где вмещающими породами являются лейкократовые граниты, содержание гюбнерита в вольфрамите в среднем составляет 83,5%, а на участках в пределах более железистых осадочно-метаморфических пород – уменьшается до 49%. Эти различия предположительно обусловлены изменением кислотно-щелочных свойств минералообразующей среды. В зонах околограничного метасоматоза по мере приближения к кварц-полевошпатовой жиле наблюдается уменьшение содержания гюбнерита, причем наименьшее его значение характерно для вольфрамитов самой жилы.

Исследовано также изменение состава вольфрамитов различных формационных типов месторождений Забайкалья (Апельцин и др., 1978). Для молибденово-вольфрамовой группы формаций доля гюбнерита в вольфрамитах наиболее высокая и составляет 80-99%. Оловянно-вольфрамовая группа формаций в целом отличается значительно более железистыми разностями вольфрамита, для которых доля гюбнеритового минала снижается иногда до 24%. Эта группа характеризуется значительными вариациями состава: для месторождений грейзеновой формации содержание MnWO_4 в вольфрамите составляет 32-87%, а для жильных месторождений – 24-54%. Сделан вывод о том, что на всех стадиях гипогенного процесса минералообразования состав вольфрамита остается довольно стабильным и близким к чистому гюбнериту.

Довольно железистый вольфрамит исследован на месторождении, представленном вольфрам-олово-медной кварцевой жилой (Португалия). Здесь содержание гюбнерита не превышает 12-20 мол. %. Для 40 образцов вольфрамита из месторождения выполнено 400 точечных микрозондовых анализов. В границах одного зерна содержание вольфрама варьирует обычно в пределах $\pm 2\%$.

Элементы-примеси. Наиболее характерными примесными элементами в вольфрамите являются Nb и Ta, менее характерными – Sc, Ti, TR, Y, Ca, Sn. Содержание ниobia в вольфрамитах из сильно гнейзенизованных гранитов и грейзенов достигает 1,8 мас. %, тантала – 0,6 мас. % (для редкометалльных месторождений Забайкалья). В первых также отмечены наиболее высокие концентрации Y (до 0,06%) и Sc (до 0,003%).

Вхождение ниobia в решетку вольфрамита объясняется изоморфизмом по схеме $(\text{Fe}^{2+}, \text{W}^{6+}) \leftrightarrow (\text{Fe}^{3+}, \text{Nb}^{5+})$.

Обогащение вольфрамитов ниобием приурочено к зонам, непосредственно прилегающим к разломам (рис. 10). На примере вольфрамитовой жилы одного из месторождений Португалии установлено, что на расстоянии 50 м от разлома содержание Nb_2O_5 в вольфрамите в среднем составляет 1000 ppm, на удалении 30 м – более 2000 ppm. Наиболее высокие концентрации (до 7400 ppm) отмечены в вольфрамитах, образовавшихся непосредственно вблизи разлома (Polya, 1988).

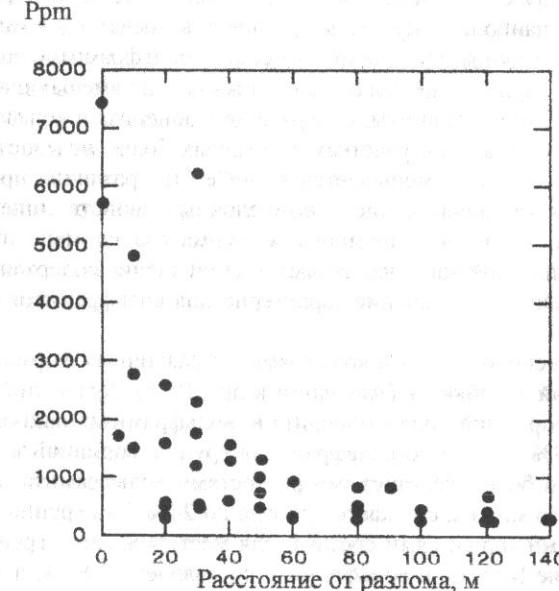
В вольфрамите месторождения Carrrock Fell примесь ниobia характерна для ферберитовых кристаллов.

Таблица 31

Сравнительные данные по концентрации тантала в гранитах и вольфрамитах (по Апельцину и др., 1978), г/т

Тип гранитов	Месторождение	Среднее содержание Та		Максимальное содержание Ta_2O_5 в вольфрамитах
		в биотитовых гранитах	в грейзенах	
«Литий-фтористый»	Борун-Цогто	116	68	6680
	Югодзырь	15	14	2750
«	Бага-Газрын	7,7	17	1930
«	Тумэн-Цогто	5,7	8,5	1300
«	Чулун-Хуриэтэ	2,9	15,5	1100
Среднее		29,5	24,6	2752
«Стандартный»	Салаа	1,3	2,5	350
«	Буяны	1,6	1,9	120
«	Их-Наратинхуу	1,6	2,1	150
«	Модото	1,4	1,4	130
«	Их-Хайрхан	2,8	3,0	190
Среднее		1,7	2,2	188

Рис. 10.
Изменение
содержания Nb_2O_5
в вольфрамитах
Barroso Grande
(Португалия) с
удалением от
главного разлома
(по Polya, 1988)



Для вольфрамитовых месторождений разных формационных типов Забайкалья Ф.Р. Апельциным и др. (1978) изучены особенности концентрации ниобия и тантала в вольфрамите. Использованы данные по 230 анализам. В общем содержание Nb_2O_5 варьирует в пределах от 0,03 до 0,77%, Ta_2O_5 – от 0,001 до 0,45%. Наиболее высокие концентрации ниobia и тантала отмечены в вольфрамитах грейзеновой формации. Для последних соотношение Nb/Ta составляет 1,5-3,6. Для вольфрамитов жильных месторождений это же отношение изменяется от 2 до 9,4, а для молибдено-вольфрамовых – возрастает до 20 и более. Установлена также прямая зависимость между концентрацией тантала в гранитах и связанных с ними грейзенах и содержанием Ta_2O_5 в ранних генерациях вольфрамитов (табл. 31). Из этого сделан важный для шлихогеохимических поисков вывод, что уровень концентрации тантала в ранних генерациях вольфрамита может служить признаком танталоносности гранитов и метасоматитов.

Для этих же месторождений изучено распределение РЗЭ в 130 монофракциях вольфрамита. Состав TR вольфрамитов оказался иттербиевым, однако спектр редкоземельных элементов в разных месторождениях существенно различен, что определяется, вероятно, геохимической спецификой гранитов.

Для месторождения Аксай (Центральный Казахстан), приуроченного к грейзенам, установлена отчетливая специализация элементов-примесей в разных типах пород (%) (Марин и др., 1990):

	Nb ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃
Грейзенизованный гранит	0,61	0,03
Кварц-мусковитовый грейзен	1,42	0,06
Кварц-топазовый грейзен	1,58	0,17

В качестве наиболее чуткого индикатора рудного процесса Ю.Б. Марин и др. (1990) рассматривают скандий, максимальная концентрация которого (0,34% Sc_2O_3) наблюдается в вольфрамите рудоносных топаз-кварцевых грейзенов. При этом вольфрамиты из однотипных метасоматитов в 2-3 раза богаче скандием в пределах рудных участков по сравнению с безрудными. Условиями, благоприятными для накопления Nb, Ta, Sc в вольфрамите, считаются повышение температуры, увеличение кислотности и окислительного потенциала рудоносных растворов.

В целом изменение состава редких элементов в вольфрамите считается результатом совместного воздействия двух основных факторов: метасоматической зональности и состава вмещающих пород. Например, во внутренних частях метасоматически измененных пород в вольфрамите увеличиваются концентрации Nb и Sc.

Зональность. Микрозондовым анализом исследована химическая зональность кристаллов вольфрамита для месторождений Корнуэлла, Великобритания (табл. 32).

Из данных этой таблицы следует, что по содержанию WO_3 центральные и периферийные зоны кристаллов вольфрамита не различаются. Наиболее существенные отличия прослеживаются по содержанию ниobia, которое заметно выше в краевых зонах кристаллов. Доля гюбнеритового компонента может повышаться или, наоборот, снижаться по мере роста кристаллов вольфрамита. Для редкометальных месторождений Забайкалья отмечено зональное распределение Та и Nb в кристаллах вольфрамита. В частности, содержание Та увеличивается во внешних зонах, а Nb – уменьшается.

Таблица 32

Изменение химического состава вольфрамита в центральной и краевых частях зерен (по Beddoe-Stephens, Fortey, 1981), мас. %

Зона	WO ₃	FeO*	MnO	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	Сумма
Центр	76,22	14,37	7,89	0,10	0,06	0	98,64
«	77,24	14,05	7,78	0,67	0,04	0,02	99,80
Среднее	76,73	14,21	7,84	0,39	0,05	0,01	99,23
Внешняя	75,87	13,96	8,15	0,36	0,08	0	98,42
«	77,58	14,12	8,03	0,98	0,03	0,03	100,77
Среднее	76,73	14,04	8,09	0,67	0,06	0,02	99,61

Изотопный состав. Изучен изотопный состав кислорода для 133 образцов вольфрамита из 30 вольфрамовых месторождений Южного Китая. Полученные данные позволили разделить вольфрамовые месторождения на четыре типа: 1) гидротермальные в равновесии с магматической водой; изотопный состав кислорода в вольфрамите характеризуется значением $\delta^{18}\text{O}$ порядка +5; 2) гидротермальные в равновесии с метеорной водой ($\delta^{18}\text{O}$ вольфрамитов около -1); 3) стратиформные (+3), для которых предполагается связь с подводными горячими источниками и 4) гидротермальные смешанного типа с многостадийной минерализацией ($\delta^{18}\text{O}$ для ранних вольфрамитов +5, поздних +4). Рассчитаны зависимости и получены соответствующие уравнения, связывающие изотопный состав кислорода в вольфрамите с температурой минералообразования.

ГАЛЕНИТ

Макрокомпоненты. Состав галенита сравнительно постоянный (табл. 33).

В полиметаллическом месторождении роллового типа, приуроченном к породам (конгломераты и песчаники), заполняющим русла древних рек в зоне развития пермо-триасовых пород центральной Англии, отмечена приуроченность галенитов, наряду с халькопиритом и сфалеритом, к небольшим разломам. Состав галенита также отличается однообразием (табл. 34).

Элементы-примеси. Наиболее характерными из них являются As, Sb и Bi, содержания которых могут составлять несколько процентов.

Отмечено, что галенит в общем сравнительно мало чувствителен по составу малых элементов к геологической обстановке минералообразования. В них заметно варьируют только содержания Sb и Ag.

Проведены работы по идентификации генетического типа месторождений по составу редких элементов в галенитах. Так, для оловянного, вольфрамового и молибденового типа оруденений применительно к территории Забайкалья получены различные ассоциации элементов-примесей в галенитах (табл. 35).

Таблица 33

Химический состав галенита (по Дир и др., 1966), мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
Pb	85,66	86,50	86,43	85,69	85,33	84,86	86,22
Ag	-	-	-	0	-	0,21	0,12
Cu	-	0,07	0,09	0	0,35	-	Сл.
Fe	-	-	-	0,52	0,10	-	0,01
As	-	-	-	0	-	1,07	-
Bi	-	-	-	-	0,003	-	0,06
Sb	-	-	-	0,45	Сл.	-	-
S	13,28	13,31	13,36	13,04	13,45	13,87	13,96
SiO ₂	-	-	-	-	0,36	0,40	-
H ₂ O	0,98	-	-	0,20	-	-	-
Сумма	99,92	99,88	99,88	99,90	99,59	100,41	100,37
Pb:S	0,997	1,007	1,002	1,050	0,995	0,979	0,961

Примечания: 1-3 – Хаут-Катанга (Конго); 4 – серебряный рудник Хайланд-Белл (Британская Колумбия); 5 – кварц-баритовая жила, месторождение Арсаган (СНГ); 6 – месторождение Акчагыл (СНГ); 7 – Садонское месторождение (СНГ).

Таблица 34

Состав галенита месторождения Alderley, Великобритания (по Ixer, Vaughan, 1982), мас. %

№	Pb	S	Cu	Fe	Zn	Cd	Co	Ni	Mn	Sb	Σ
1	85,90	13,26	0,04	-	0,09	0,03	-	-	0,02	-	99,34
2	85,78	13,37	0,02	0,03	-	0,02	-	0,03	-	0,04	99,29
3	87,84	13,33	0,03	-	0,08	0,07	0,03	0,06	-	0,07	101,51

Примечания: - не обнаружены; кроме того, не обнаружены Ag и As.

Таблица 35

Содержания элементов-примесей в галенитах из месторождений Забайкалья (по Бойко, Трошину, 1978), г/т

Тип оруденения	Sb	Bi	Mn	Ag	Cd	Be	Tl	Sn	Zn	As
Вольфрамовое	400	n%*	100	800	100	1	30	650	500	100
Оловянное	900	5000	50	1200	170	4	3	1500	5000	100
Молибденовое	3000	60	30	500	200	-	6	20	600	100

Примечания: * первые проценты, - содержание ниже пределов чувствительности анализа.

Наиболее показательны данные о содержании в галените Sb и Bi. Для молибденового оруденения характерны повышенные содержания Sb в галените и пониженные – Bi. Обратное соотношение отмечено для вольфрамовых руд. Отсюда предлагается использовать индикаторное отношение элементов для галенита с целью определения типа оруденения – Sb/Bi, значения которого составляют для вольфрамового оруденения – 0,02, оловянного – 0,18 и молибденового – 50. Установлено также, что концентрация золота в галените из полиметалли-

Таблица 36

Значения индикаторного отношения Ag/Sn в галенитах разных формационных типов месторождений (по Дроботу и др., 1991)

Регион	Рудная формация	Число месторождений	Число проб	Ag/Sn
Приморье	Олово-полиметаллическая	8	29	1,5
Якутия	«	8	46	3,4
Северо-Восток России	«	13	20	4,4
Хабаровский край	«	5	10	1,4
Приморье	Полиметаллическая	4	11	39,2
Якутия	«	8	31	28,8
Северо-Восток России	«	2	5	28

Изучено также различие состава редких элементов в галенитах редкometально-полиметаллической и редкметалльной формаций на примере одного из рудных полей Северного Тянь-Шаня (Житников, Турчинский, 1990). Применен лазерный микроспектральный анализатор LNA-1. Всего в галенитах установлено 20 элементов-примесей. Среди них преобладают петрогенные (Ca, Mg, Al, Si, Ba, Sr) и элементы группы железа (Fe, Cr, Co, Ni, Ti). Однако закономерного изменения содержаний этих элементов в галенитах разного генезиса не установлено. Иначе ведет себя группа халькофильных элементов (Cu, Ag, Bi, Zn, As), к которой примыкают Sn, W. Последняя группа отчетливо отражает зависимость от генетической принадлежности руд. Так, для редкметально-полиметаллических руд в галенитах отмечаются повышенные содержания Cu, Ag, Bi (рис. 11). При общих колебаниях содержаний серебра 0,39-16,17% для галенитов редкметалльной формации этот предел существенно уже – 0,051-4,32%, соответственно меньше и среднее значение.

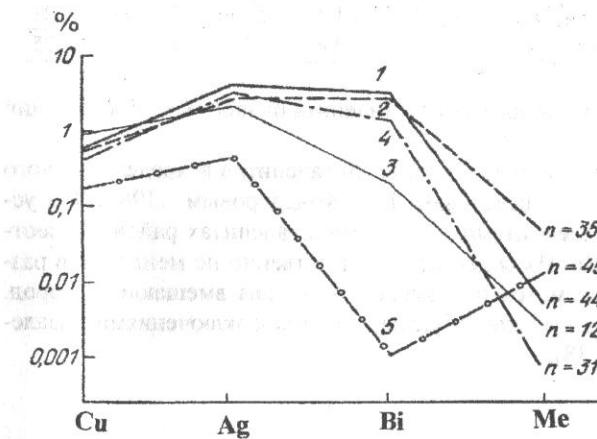


Рис. 11

Средние содержания элементов-примесей в галенитах редкметально-полиметаллических месторождений I (1 – оруденение в гнейсах, 2 – в гранофирах, 3 – в сланцах), II (4) и редкметалльном месторождении III (5); Me – элемент группы литофильных редких металлов; n – число анализов (по Житникову, Турчинскому, 1990)

ческих и золото-молибденовых руд на порядок и более выше, чем в таком из оловянных и вольфрамовых руд. В целом для галенитов вольфрамовых месторождений типичны повышенные содержания Bi, Mn, Tl, оловорудных месторождений – Sn, Zn, Ag, Be, молибденорудных – Sb, Cd (Бойко, Трошин, 1978).

Содержания ртути в галените золото-полиметаллических руд составляют 100-900-10⁻⁶%, в среднем – 362·10⁻⁶%. Еще ниже ее содержания в галенитах из рудопроявлений ртути (порядка 20-60·10⁻⁶%). Традиционно низкие содержания в галенитах характерны для индия. Так, в нескольких месторождениях галенит-пирротин-сфalerитовой формации (Зарница, Кутинское) определено содержание In в галенитах, которое находилось в пределах 0,0006-0,0015%.

Детально изучены типохимические особенности галенита из свинцово-цинковых проявлений хребта Карагату (Южный Казахстан). Спектральным полуколичественным, а также атомно-абсорбционным и нейтронно-активационным (для Au и Ag) анализами определены следующие содержания элементов-примесей в 109 монофракциях галенита (Ярцев, 1989):

Элемент	Содержание, г/т	Элемент	Содержание, г/т
Ni	3,8 - 40	Ag	30 - 1812
Co	6,4 - 47	Sb	19 - 568
As	266 - 1900	Bi	13 - 112,5
Cu	23 - 806	Au	0,005 - 0,54
Zn	460 - > 1%	Sn	2,5 - 101
Sr	185 - 5233	Zr	13 - 161
Ga	125 - 5000	Tl	10 - 1500
Cd	55 - 850	Mo	1,5 - 7,5

Для этих же проявлений установлена зависимость концентрации ряда элементов в галените от глубины (содержание Sb уменьшается, а Cu – возрастает) и температуры рудообразования (с повышением температуры возрастает концентрация Bi).

Особо рассматривался вопрос о типохимизме галенита с целью выявления поисково-оценочных критериев для оловянного оруденения (Дробот и др., 1991). К наиболее информативным элементам-примесям в галенитах данного типа оруденения отнесены Ag и Sn. Изучено содержание Ag и Sn в 160 образцах галенита из более чем 50 оловорудных и полиметаллических месторождений Востока России. Признано, что свинцовоносные растворы поздних стадий формирования руд олова отличаются умеренными содержаниями Sn и повышенными – Ag. Для изученных формаций индикаторное отношение Ag/Sn оказалось весьма чувствительным показателем (табл. 36).

Предложенное индикаторное отношение рекомендовано применять в качестве критерия для прогнозных и поисково-оценочных работ на скрытое оловянное оруденение по выходам галенитов содержащих руд.

Таблица 38
Содержание элементов-примесей в галенитах Садонского района, %

Место- рождение	Число проб	Cd	Mn	Fe	Ag	Cu	Zn	Hg, $\text{н} \cdot 10^{-6}$
1	16	0,009	0,002	0,11	0,31	0,010	0,36	83
2	8	0,007	0,002	0,21	0,52	0,034	0,37	37
«	6	0,016	0,04	0,36	0,87	0,070	0,30	32
3	7	0,006	0,0015	0,077	0,27	0,006	0,26	22
4	10	0,005	0,006	0,176	0,29	0,007	0,33	124
5	7	0,015	0,005	0,119	0,769	0,046	0,46	86
6	3	0,006	0,002	0,06	0,19	0,007	0,39	38

Примечания: 1- Левобережное, вмещающие породы - песчаники, сланцы; 2 – Архонское (гранитоиды); 3 – Октябрьское (эфузивы); 4 – Холстинское (гранитоиды); 5 – Ногкай (то же); 6 – Джими (кристаллические сланцы).

На примере Квайсинского рудного поля (Центральный Кавказ) изучена зависимость состава редких элементов в галените от состава вмещающих пород и уровня рудообразования (Самсонова, Жабин, 1989). Всего проанализирована 191 мономинеральная фракция галенита на 17 основных элементов-примесей. Наиболее интересные различия выявлены по средним содержаниям элементов-примесей для галенитов руд, приуроченных к силикатным и карбонатным породам. Так, в галенитах руд, расположенных в силикатных породах, содержание серебра на порядок выше, чем таковое в рудах, приуроченных к карбонатным породам. Наоборот, для галенитов руд в карбонатных породах характерны повышенные концентрации Cd, Tl, Ge. При этом в галенитах из карбонатных пород отсутствует сурьма, которая типична для галенитов в поле силикатных пород. В карбонатных вмещающих породах не наблюдается закономерного изменения состава элементов-примесей с глубиной. В отличие от этого в силикатных вмещающих породах галениты из верхних горизонтов концентрируют Ag, Sb, а таковые из нижних – Cu.

Средние значения содержаний некоторых элементов в галенитах руд, приуроченных к полям двух типов вмещающих пород, составляют:

Элемент	Ед. измерения, %	В известняках	В порфириях
Fe		0,13	0,09
Cu	$\text{н} \cdot 10^{-2}$	6,7	14,9
Cd	$\text{н} \cdot 10^{-3}$	16,5	8,5
Ni	$\text{н} \cdot 10^{-4}$	3,8	3,8
Tl	"	10,6	5,7
Ge	"	5,8	2,7

Изотопный состав. Изучен изотопный состав свинца в 32 пробах галенита из 20 различных месторождений свинцово-цинкового рудного района Пайн-Пойнт (США). Он оказался удивительно однообразным: среднее значение изотопного отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ равно $18,175 \pm 0,008$ на территории площадью несколько сотен квадратных километров. Данный факт объясняется односта-

Для галенитов изучена также зональность состава элементов-примесей в пределах жильных рудных тел по вертикали. Предложен следующий ряд зональности распределения элементов-примесей для одного из изученных месторождений (снизу вверх): Cr, Mn, Ti, Ni, Co, Sn, Bi, Zn, As, V, Mo, Ag, Cu, Sr, Sb (Григорян, 1987).

На примере галенитов разных участков Нагольного кряжа (Донбасс) исследовались особенности распределения и формы нахождения в них серебра. Содержание Ag определялось атомно-абсорбционным и количественным спектральным методами. Отмечено, что все образцы галенита содержат повышенные количества Ag и Sb (особенно в высокотемпературных образованиях) и незначительные – Bi и Cu. Между содержаниями Ag и Sb установлена тесная положительная связь ($r=+0,678$; $n=125$). Предполагается их нахождение в минерale в виде собственных минеральных фаз. С применением электронно-микроскопического анализа было установлено, что в галенитах с высокими содержаниями Ag и Sb (более 0,3%) находятся микровключения акантита и овикинита. В галенитах с низкими содержаниями этих элементов (менее 0,1%) аналогичных собственных минеральных фаз не обнаружено. Предполагается, что при невысоких концентрациях в галенитах Ag и Sb они входят в его кристаллическую решетку изоморфно по схеме $\text{Ag}, \text{Sb} \rightarrow 2 \text{Pb}$.

Вместе с тем установлено увеличение содержания Ag и Sb в галените при возрастании температуры и давления в среде минералообразования (табл. 37).

Таблица 37

Содержание элементов-примесей в галенитах Нагольного кряжа
(по Курило и др., 1984), %

Участок	T°, C	P, Pa	Cu	Ag	Sb	Bi	Число проб
Бобриково	250-400	$8 \cdot 10^7$ - $1,7 \cdot 10^8$	0,051	0,210	0,300	0,050	35
Журавка	200-300	$8 \cdot 10^7$ - $1,2 \cdot 10^8$	0,082	0,330	0,800	0,100	28
Острый бугор	260-310	$1,3 \cdot 10^8$	0,070	0,450	0,800	0,120	16
Есауловка	150-250	$5 \cdot 10^7$ - $7 \cdot 10^7$	0,041	0,140	0,350	0,030	21
Нагольник	175-250	$5 \cdot 10^7$ - $8,5 \cdot 10^7$	0,030	0,050	0,300	0,010	25

Содержания серебра в 59 монофракциях галенита из шести месторождений Японии составили $1,1\text{-}65 \text{ г/т}$.

Вариабельность состава элементов-примесей галенитов в пределах одного рудного района (Садонского) исследована И.Г. Кондауровым (1985). Им установлено, что типичными элементами-примесями в галенитах района являются Ag, Bi, Sb, As, Cu, Cd, Mn. Их содержания существенно не меняются в различных месторождениях, несмотря на изменение состава вмещающих пород. При этом вхождение ряда элементов обусловлено микровключениями (сфалерита, киновари и др.) (табл. 38).

Таблица 39

**Химический состав гематита
в рудах метаморфогенного происхождения, мас. %**

Оксид	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	0,04	0,06	0,08	0,05	-	0,41	0	0,17
TiO ₂	0,96	1,12	1,01	1,85	1,39	0,20	1,08	0,38
Al ₂ O ₃	0,03	0,03	0,03	0,01	0,06	0,29	0	-
Fe ₂ O ₃	96,03*	95,80*	97,38*	96,41*	97,95*	95,98*	98,28*	99,64
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,10	-	-
Mn ₂ O ₃	1,94	1,16	0,56	0,80	-	-	-	-
FeO	-	-	-	-	-	-	-	0,45
MnO	0,93	1,08	0,96	1,67	0,02**	3,22**	0,18**	0,07**
MgO	-	-	-	-	-	0,09	0,12	-
CaO	0,06	0,07	0,08	0,07	-	-	-	-
Сумма	99,99	99,32	100,10	100,86	99,42	100,29	99,66	100,71

Примечания: 1-4 – в гондитах (Индия); 5 – в хлоритовой зоне фации зеленых сланцев (Турция); 6 – контактово-метаморфические образования, обогащенные Mn (Индия); 7 – гематитовые рудные тела в ассоциации со скарнами (Швеция); 8 – в дюмортьеритовых кварцитах (Бразилия); * суммарное содержание оксидов железа; ** то же марганца; - не определялось.

Элементы-примеси. Обычными элементами-примесями в гематите кроме типичных для него Al, Mn, Ti являются Si, Mg, Ca, Cr (см. табл. 39). Однако гематиты, возникшие в корах выветривания и прошедшие стадию метаколлоидного минерала, могут содержать и другие элементы-примеси (Ni, Co, Cu, Pb и др.).

ГИДРОКСИДЫ ЖЕЛЕЗА

Макрокомпоненты. Химические анализы гидроксидов железа свидетельствуют о малом количестве макрокомпонентов в их составе (табл. 40). Характерной особенностью химического состава гидроксидов железа является переменное содержание воды (адсорбированной, капиллярной и др.). В некоторых разностях (псевдоморфозы, продукты гипергенных изменений минералов и др.) при особых условиях в число макрокомпонентов (содержания выше 1%) входят, помимо SiO₂ и Al₂O₃, также MnO, P₂O₅, SO₂, CO₂, реже CaO и MgO.

Микрозондовых анализов гидроксидов железа проведено мало. Примером могут служить данные по составу гетита из железных руд Западной Австралии (табл. 41).

диным поступлением свинца однородного состава 290 млн лет назад. При этом возраст свинца моложе возраста рудовмещающих среднедевонских пород (375 млн лет), но древнее постмеловых (около 100 млн лет) тектонических проявлений. В отличие от них свинец из девонских свинцово-цинковых месторождений платформы Маккензи исключительно неоднородный и более радиогеный. Это связано с различием геотектонических условий в период формирования рудных полей.

Для одного крупного кристалла галенита из гидротермальной жилы (США) установлены изотопные вариации для свинца (отношение $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и др.) на основе серии точечных анализов.

Для галенита месторождения Ренстрем (Швеция) в каждом из трех изученных образцов установлены два различных значения $\delta^{34}\text{S}$, что интерпретируется как образование двух генераций минерала в различных температурных интервалах. Эти значения находились в пределах от +0,60 до +1,36, при этом разница значений $\delta^{34}\text{S}$ в пределах одного образца составило около 10%.

Для галенитов месторождения Витватерсранд изотопный состав свинца характеризуется следующими значениями содержаний отдельных изотопов (%):

Изотоп	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
Доля,	1,088-	25,22-	21,17-	35,86-
от-до	1,539	41,88	23,69	49,55

Таким образом, в сравнении со многими минералами изотопный состав свинца в галените отличается примерно равными долями сразу трех его изотопов.

ГЕМАТИТ

Макрокомпоненты. Наиболее разнообразны по химическому составу новообразования гематита в корах выветривания. При детальном изучении минерального состава коры выветривания по туффитам среди них установлены две разновидности гематита: 1) с повышенным содержанием алюминия и 2) практически не содержащие алюминий. Первая представляет собой новообразования в богатой алюминием педогенной среде, вторая – трансформировалась непосредственно из магнетита.

Химический состав гематита метаморфического происхождения довольно разнообразен (табл. 39). Он практически никогда не соответствует идеальной формуле минерала. В число макрокомпонентов этих руд стабильно входят оксиды марганца и двуокись титана.

Другие опубликованные данные по химическому составу гематита (Дир и др., 1966) дают содержания (%): Fe₂O₃ в пределах от 96,86 до 99,52, FeO – до 1,39, MnO+Mn₂O₃ – до 0,92, Al₂O₃ – до 1,26, TiO₂ – до 0,34, SiO₂ – до 0,41 и H₂O – до 1,73.

Таблица 40

Химический состав гидроксидов железа (по Дир и др., 1966), мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	0,36	0,70	1,25	1,07	2,16	-	0,22	-	1,02
Fe ₂ O ₃	89,65	89,03	88,65	88,24	82,95	89,90	88,91	88,11	83,52
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	0,57	-	-	-	1,64
CaO	-	-	Сл.	-	0,39	-	-	-	-
H ₂ O	10,19	10,22	9,97	10,54	13,28	10,77	10,93	11,97	13,34
S	-	-	-	-	0,80	-	-	-	-
Сумма	100,2	99,95	99,87	99,85	100,15	100,67	100,06	100,08	99,52

Примечания: 1-5 – гетит; 6-9 – лепидокрокит.

Таблица 41

Химический состав гетита железных руд Западной Австралии
(по Fysh, Ostwald, 1983), мас. %

Район	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Сумма
Deepdale	89,6	0,1	0,8	90,5
“	88,4	0,1	0,9	89,4
“	86,9	0,8	2,4	90,1
“	87,1	0,9	1,7	89,7
Whyalla	88,7	0,1	0,2	89,0
“	89,4	0,2	0,4	90,0
Marrga Mamba	90,2	2,3	0,7	93,2
“	88,1	1,8	0,4	90,3
“	86,5	3,2	1,1	90,8
“	88,2	2,6	0,8	91,6
“	86,2	3,4	1,6	91,2
“	61,9*	1,2	1,7	64,8
“	69,2*	1,2	0,7	71,1
“	66,5*	0,7	2,1	69,3

Примечание: * Ферригидрит.

Элементы-примеси. Гидроксиды железа содержат весьма разнообразный набор элементов-примесей, который зависит от их генезиса и многих других факторов.

Псевдоморфозы гетита и гидрогетита наследуют элементы, которые находились в первичных рудных минералах (пирите, халькопирите и др.) гидротермального происхождения. В качестве примера приведем данные Л.В. Разина и И.С. Рожкова (1963) по золотоносности Алданского щита. На данной территории золото куранахского типа отличается микроскопическими размерами частиц. Преобладающая его масса первоначально была тонко диспергирована в пиритах. При их окислении часть самородного золота в виде чешуйчатых тонкодисперсных частиц размером 5-20 мкм осталась в структуре заместивших пирит гидроксидов железа. Содержание золота в псевдоморфозах по пириту со-

ставляет до $8,5 \cdot 10^{-4}$ %, серебра - $3 \cdot 10^{-4}$ % и меди – $1-5 \cdot 10^{-3}$ %. Характерно, что в почвах месторождений куранахского типа золото находится в тесной ассоциации с гидроксидами железа, что выражается в наличии прямой зависимости содержаний Au от содержания в почвах Fe₂O₃ и Al₂O₃.

Изучено поведение вольфрама в процессе гипергенеза скарново-шеелит-сульфидного месторождения (Копяткович и др., 1989). Последовательным растворением получены фильтраты хорошо растворимых вольфрамовых охр, затем – гидроксидов железа и на заключительной стадии – шеелита и ярозита. Установлен баланс вольфрама, связанного с различными гипергенными образованиями. Выяснилось, что основная масса вольфрама содержалась в гидроксидах железа (до 75% и более).

Изучены гидроксиды железа в зоне окисления двух месторождений кассiterит-сульфидного типа на Дальнем Востоке (Гавриленко и др., 1992). Для гетита характерно присутствие в заметных количествах ряда рудных элементов (табл. 42).

Таблица 42

Содержание элементов-примесей в гетите зоны окисления месторождений касситерит-сульфидной формации (по Гавриленко и др., 1992), п·10⁻² %

Анализ	Sn	Pb	Cu	Ni
1	3	24	2,2	22
2	3	24	14	43
3	20	37	6,8	-
4	32	100	11,5	-
5	17	100	39	-

Таким образом, содержание Pb в гетите достигало 1%, Sn – 0,3%.

В оранжевых охрах кор выветривания месторождений киноварь-барит-антимонитовой формации содержание ртути достигает 0,08%, что существенно превышает таковое в любом другом гидротермальном минерале месторождений.

Гетиты полиметаллических месторождений содержат примеси Cd и In.

В отличие от псевдоморфоз и продуктов кор выветривания аутигенные гидроксиды железа, образовавшиеся на стадиях седименто- и диагенеза, являются относительно «стерильными» в геохимическом отношении. Особенно заметная разница отмечена в уровнях концентрации таких халькофильных элементов, как Ag, Cu, Zn, Pb, Bi и др. (табл. 43).

Изотопный состав. Для гетитов изучен изотопный состав водорода. В частности, полученный диапазон изменения значений δD составляет -202 – (-98) , соответствующий интервал для связанных вод – от -110 до $+7$. Большинство образцов гетита с положительными значениями δD образовалось в условиях морских бассейнов.

Таблица 43

**Содержание элементов-примесей
в аутигенных гидроксидах железа, п·10⁻³%**

Элемент	1	2	3	4
Cu	3	9	7	0,7
Zn	30	90	90	-
Pb	5	15	9	0,7
Ag	0,05	0,09	0,03	-
As	10	40	18	5
Bi	-	-	0,2	-
Mo	0,3	0,5	1	0,1
Ni	3	15	30	0,7
Co	2	5	5	1
Cr	1,8	10	10	-
Mn	20	150	100	300
V	3	15	18	20
Ti	10	10	18	70
P	200	300	400	H/оп
Sn	-	-	0,3	«
Be	0,3	0,18	0,2	0,15
Zr	-	2	2	30
Ga	0,9	1	1	-
Y	-	-	1	2
Yb	-	-	0,1	H/оп
Ba	-	-	-	50

Примечания: 1 – среднеплейстоценовые пески (Чувашия), 2 – плиоценовые песчано-гравийные отложения (то же), 3 – верхнеплейстоценовые пески (то же), 4 – пойменные отложения р. Чулым, район г. Ачинска (Осовецкий, 1986); - содержания ниже пределов чувствительности спектрального приближенно-количественного анализа.

ГЛАУКОНИТ

Макрокомпоненты. По химическому составу различают две группы зерен глауконита: 1) обогащенные железом (более 20% FeO+Fe₂O₃) и 2) обогащенные алюминием (более 10% Al₂O₃). Наиболее заметные колебания отмечаются в содержаниях Al, Fe, Ca и K. По данным химических анализов (Дир и др., 1966) содержания основных компонентов колеблются в пределах (мас. %):

P ₂ O ₅	- сл.- 0,32	Cr ₂ O ₃	- 0 - 0,07	MgO	- 2,28-4,49
SiO ₂	- 43,33-49,29	Fe ₂ O ₃	- 6,42-24,87	CaO	- 0,07-1,03
TiO ₂	- 0,10- 0,21	FeO	- 1,36-3,39	Na ₂ O	- 0,02-0,23
Al ₂ O ₃	- 3,17-18,17	MnO	- сл.	K ₂ O	- 5,62-7,51
S	- 0-0,06	H ₂ O ⁺	- 6,00-7,21	H ₂ O ⁻	- 3,01-6,71

В типичных глауконитах отношение Fe³⁺:Al>3, разности с более низкими значениями этого отношения называются сколитами.

Для континентальных осадочных пород и морских базальтов выполнены широкие обобщения по колебаниям состава глауконита (табл. 44).

Таблица 44

Химический состав зерен глауконита из карбонатных песчаников по данным микрозондового анализа (по Buckley et al., 1984), мас. %

Зерно	3	4	6	7	8	16	17	19	20	21
N	9	7	4	11	17	14	4	7	3	5
Разн.	D	d	1	v	d	L	D	L	1	f
SiO ₂	52,0	53,3	50,8	52,2	49,4	47,7	50,7	53,4	50,9	50,5
Al ₂ O ₃	11,4	9,62	12,5	6,95	5,48	10,0	6,64	9,57	11,5	9,06
Fe ₂ O ₃	14,4	14,4	12,0	16,7	20,8	12,8	17,7	13,5	11,2	14,4
FeO	3,93	5,20	4,91	6,84	7,49	4,27	4,84	4,49	4,59	5,20
MgO	3,00	3,10	3,08	3,27	2,83	2,60	2,92	2,54	3,15	3,07
CaO	-	0,20	0,27	0,20	0,82	0,47	-	-	0,55	0,40
Na ₂ O	0,21	0,46	0,58	0,60	-	0,12	0,49	0,58	0,84	0,70
K ₂ O	7,30	7,37	7,13	7,05	7,02	5,18	7,50	6,15	6,57	6,66
Сумма	92,2	93,6	91,3	93,8	93,8	83,1	90,8	90,23	89,30	89,99

Примечания: D – крупные (> 1 мм) темные, L – крупные светлые, d – мелкие (< 1 мм) темные, 1 – мелкие светлые, v – пестроцветное, f – псевдоморфоза по растениям.

Из данных табл. 44 следует, что светлые разности содержат меньше окисного железа и больше глинозема по сравнению с темными.

По данным 57 микрозондовых анализов содержания макрокомпонентов колеблются в следующих пределах (%):

SiO ₂	-	37,20 - 52,87	CaO	-	0,16 - 4,06
TiO ₂	-	0 - 0,55	Na ₂ O	-	0 - 2,19
Al ₂ O ₃	-	2,22 - 9,41	K ₂ O	-	4,84 - 8,84
Fe ₂ O ₃	-	14,81 - 31,92	H ₂ O ⁺	-	5,32 - 8, 35
FeO	-	1,10 - 8,52	P ₂ O ₅	-	0,25 - 1,18
MnO	-	0,01 - 0,02	CO ₂	-	0,40 - 3,83

Эти данные свидетельствуют о широких вариациях состава зерен глауконита практически по всем макрокомпонентам.

Для некоторых районов отмечена тесная положительная связь между содержаниями закисного железа и K₂O (Кацнельсон, 1985).

Элементы-примеси. Детальное изучение содержания некоторых характерных примесей в глауконитах провел Ю.Я. Кацнельсон (1985) на примере микропрекций палеогена и верхнего мела в бассейне Дона и северо-востока Приазовья. Интерес к этой проблеме в последние годы возрос в связи с возможностью использования глауконита в сельском хозяйстве в качестве удобрений и рыбном хозяйстве. Содержания бора и лития определялись химическим анализом, хрома и ванадия – приближенно-количественным спектральным.

Содержание бора в глауконитах существенно выше, чем в клярковое для осадочных пород. Обзор опубликованных данных свидетельствует о различных концентрациях B, в основном, в пределах 0,022-0,25%. При этом рядом авторов отмечалась тенденция к увеличению его концентрации в аутигенных глаукони-

так по мере уменьшения их возраста (со среднего протерозоя до голоцен). Для территории бассейна Дона установлена зависимость содержания В в глауконитах от размера их зерен (максимальная концентрация наблюдается в классе 0,4–0,25 мм).

Литий в глауконитах также может концентрироваться. Обычные содержания Li_2O составляют 0,001–0,01%, максимальные достигают 0,4%. Между содержаниями Li и В наблюдается положительная связь.

Содержания хрома составляют обычно 0,001–0,04% и возрастают в наиболее темных разностях. Установлено также увеличение концентрации Cr в разностях глауконита повышенной плотности. Концентрации ванадия – 0,005–0,03%.

Нами изучены содержания элементов-примесей в монофракции зерен глауконита из меловых пород территории Чувашии (спектральный приближенно-количественный анализ). Содержание Р составило более 1%, Ti – 0,9%, Mn – 0,18%; в количестве от 0,1 до 0,01% обнаружены Zr, Ba, Sr, Cr, V, Ce; от 0,01 до 0,001% – Zn, Y, Cu, Ni, La, Nb, Pb, Co.

Исследованы также уровни концентрации аммония в глауконитах ряда районов Великобритании (Hall, Buckley, 1991), которые колеблются в пределах 41–289 ppm (по средним данным для отдельных районов исследования). При этом доля реакционно свободного NH_4^+ колеблется в широких пределах (от 6 до 79%).

Зональность. Некоторые зерна глауконитов имеют гетерогенное строение. В этом случае в пределах одного зерна наблюдаются существенные вариации состава. Так, для зерна № 8 (см. табл. 44) вариации содержания макрокомпонентов составляют (мас. %):

SiO_2	48,4 – 50,4	CaO	0,69 – 1,09
Al_2O_3	5,09 – 12,6	K_2O	6,66 – 7,28
FeO^*	20,2 – 26,8	MgO	2,38 – 2,94

Гетерогенность зерен обусловлена преобладанием среди глауконитов смешаннослоистых структур.

ГРАНАТЫ

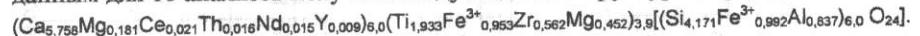
Макрокомпоненты. Наиболее распространены твердые растворы двух рядов: альмандин-спессартин-пироп (пирамальпти) и андрадит-гроссуляр-уваровит (уграндиты). Им соответствуют типичные схемы изовалентного изоморфизма: $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}$ и $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Al} \leftrightarrow \text{Cr}$. Кроме того, широко представлены разные варианты гетеровалентных замещений, например:

- 1) $\text{Y}^{3+} + \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Si}^{4+}$,
- 2) $\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Na}^+ + \text{P}^{5+}$,
- 3) $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Na}^+ + \text{Ti}^{4+}$.

В тетраэдрических позициях иногда может находиться группа (H_4O_4), представляющая гидрогранатовый компонент.

Гранаты с преобладанием уваровитового компонента характерны для серпентинитов, часто в ассоциации с хромитом, а также для скарнов. Уваровит-гроссуляры встречаются в kontaktово-метаморфических образованиях (например, на контакте графитового сланца с серпентинитами), диопсид-гроссуляровых жилах в серпентинитах и т.д.

В карбонатитах Polino (Италия) встречен редкий циркониевый шорломит, в котором содержание TiO_2 достигает 15,6%, а ZrO_2 – 15,8%. По средним данным для 16 анализов получена следующая его структурная формула:



Для циркониевых гранатов наблюдается обратная связь между содержаниями Zr и Si. Отсюда следует, что часть катионов Zr^{4+} может быть размещена в тетраэдрических позициях.

Титановые гидроандрадиты встречены в кимберлитах Пакистана и метаморфизованных ультрамафитовых породах Центральной Японии. Содержание TiO_2 в них варьирует от 0,71 до 5,64%, H_2O – от 1 до 5,3%. Генезис таких гранатов не до конца ясен (метасоматический или гидротермальный).

Кноррингит состава $\text{Mg}_3\text{Cr}_2[\text{SiO}_4]_3$ присутствует как существенная часть пироповых гранатов кимберлитов. Этот минерал наиболее характерен для высокогохромовых низкокальциевых разностей.

Голдманит (ванадиевый аналог уграндитов) с формулой $\text{Ca}_3\text{V}_2[\text{SiO}_4]_3$ впервые был найден в уран-ванадиевом месторождении, приуроченном к метаморфизованным песчаникам территории штата Нью Мехико (США). В дальнейшем обнаружен в скарнах (Западная Сибирь), карбонатных сланцах (Казахстан) и др. Наиболее богатыми V_2O_3 (до 28,7%) оказались корейский голдманит, приуроченный к черным сланцам с уранинитом, и обломочный, извлеченный из керна скважины, пробуренной в Северном море. Образование голдманита способствовало высокое содержание ванадия в породах.

Моримотоит, имеющий формулу $\text{Ca}_3\text{TiFe}^{2+}[\text{SiO}_4]_3$, в отличие от шорломита содержит в своем составе закисное железо. Он может образоваться из андрадита путем изоморфного замещения по схеме $\text{Ti} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$. Обнаружен в скарнах на контакте монцонитовой дайки и известняков в Японии (табл. 45).

Кальдерит обнаружен в кварцитах, бедных Al и богатых Fe, Mn, на острове Андрос (Греция). Чистый минерал имеет состав $\text{Mn}^{2+}3\text{Fe}^{3+}[\text{SiO}_4]_3$. Он устойчив только при сравнительно высоком давлении. Однако твердый раствор кальдерит-андрадит-спессартин стабилен при повышенных температурах и более низких давлениях. Наиболее обогащенный кальдеритовым компонентом гранат (до 69%) обнаружен в метаморфизованных силикатных марганцевых породах группы Sausar и железорудной формации Wabush (Индия).

Меланит (Ti-андрадит) из фойяита, описанного в одном из районов Гренландии, содержит TiO_2 в количестве (%) 3,72; Fe_2O_3 – 23,01; CaO – 30,67.

Увеличение содержания марганца в гранатах способствует повышению их устойчивости при более низких давлениях. Например, гранаты, содержащие 20–25% спессартина, могут кристаллизоваться в гранитном расплаве при давлении около 3 кбар. Более высокие содержания марганца отражают соответствующий состав расплава.

Таблица 45

Химический состав гранатов, мас. %

Окисел	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	-	-
SiO ₂	37,52	38,43	38,17	36,74	34,47	35,07	36,21	39,39	42,06	41,58	40,89	40,50	42,00	40,75	35,61
TiO ₂	0,14	0,06	0,02	0,12	-	-	0,18	0,03	0,50	0,27	0,25	0,55	0,29	0	0
Al ₂ O ₃	21,02	20,27	21,38	21,12	19,96	19,93	20,30	21,94	23,79	21,93	18,52	18,75	20,25	15,40	20,42
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	0,08	0,25	1,67	6,64	4,69	4,31	9,75	0
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	0,82	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	1,32	2,59	31,29*	34,71*	24,35*	28,03*	23,07*	20,25*	7,30	8,16	7,33	6,75*	8,02*	2,53*	11,64*
FeO	26,84	24,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MnO	1,93	3,46	2,85	4,41	18,44	14,35	19,12	0,70	0,33	0,38	0,35	4,51	0,39	3,15	31,86
MgO	4,05	3,97	3,48	1,66	0,69	0,60	0,34	10,27	20,28	19,98	19,59	20,40	20,02	17,00	0,12
CaO	7,06	7,93	3,47	1,71	1,01	1,59	0,37	7,02	5,10	4,59	5,50	4,62	5,34	10,55	0,31
NiO	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	0,01	0	-	-
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	0,04	0,03	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	0	-	-	-
H ₂ O	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ	99,93	99,91	100,66	100,47	98,92	99,57	100,23	99,83	100,18	99,57	99,54	100,47	100,98	99,45	99,96
N	8	3	15	6	15	24	13	5	3	4	4	100	4	2	4
Alm	62,2	56,5	69,7	78,3	53,4	61,4	53,6	41,2	14,5	15,0	14,5	6,7	12,5	0,7	26,1
And	4,2	8,1	-	-	3,0	4,5	-	3,1	2,9	2,6	1,5	0,3	1,4	-	0,8
Gros	15,4	13,9	10,0	4,9	-	-	15,7	9,4	8,0	2,8	0,2	4,2	-	0,1	-
Spes	4,7	8,2	6,5	10,1	41,3	31,8	45,0	1,5	0,7	0,8	0,7	10,5	0,8	11,2	72,5
Pyr	13,5	13,3	13,8	6,7	2,3	2,3	1,4	38,3	71,8	69,3	67,5	72,1	71,3	58,1	0,5
Uvar	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,7	4,3	13,0	10,2	9,8	30,0	-

Продолжение табл. 45

Окисел	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	34,71	36,07	35,84	30,18	35,03	33,30	35,96	36,72	35,40	35,67	35,36	34,15	26,93	35,65	24,53
TiO ₂	0	0,23	0,02	13,73	0,56	1,70	0,06	1,28	0,96	0,16	0,15	-	18,51	0,67	15,12
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,48	-	6,78
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	0,35	-	-	-	-	-	-
ThO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,41
Al ₂ O ₃	20,26	13,48	0,40	0,74	6,30	6,72	5,11	16,12	18,20	3,61	14,01	0,22	0,97	3,17	4,21
Cr ₂ O ₃	0	-	0,01	-	0,22	-	-	-	-	23,20	-	-	-	0,04	-
Y ₂ O ₃	0,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09
Ce ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,33
Nd ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,24
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24,47
Fe ₂ O ₃	2,14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,21
FeO	8,76	14,65*	29,72*	20,96*	22,23*	19,82*	23,95*	8,84*	2,10	3,71	-	-	7,78	0,57	-
MnO	33,18	20,26	0,27	0,37	0,36	0	0,50	0,70**	0,15	0,21	38,12	16,12	0,23	0,56	0
MgO	0,09	0,31	0,09	0,43	0,18	0	-	0,20	1,42	0,15	0,62	-	0,87	0,01	2,59
CaO	0,52	14,59	33,61	32,97	33,29	35,25	32,49	34,52	35,38	29,93	2,69	18,92	31,35	33,92	31,61
NiO	-	-	0,04	-	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	-	0,02	0,45	0,03	0	-	0	0,08	0,03	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	0,01	0,02	0,16	-	0	0,15	0	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	1,82	-	-	-	-	-	-
Σ	100,16	99,59	99,97	99,89	98,00	97,37	98,07	98,38	102,58	100,38	100,09	99,19	99,54	99,06	101,12
N	6	8	12	7	5	2	12	7	2	1	12	4	7	9	16
Alm	19,2	18,5	0,2	0,1	0,5	-	3,2	4,7	-	11,7	-	-	1,3	-	-
And	1,3	32,5	98,8	-	74,8	-	76,6	22,3	-	6,5	7,6	60,0	-	-	-
Gold	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	82,2	-	-

	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Minal	0,2	0,7	-	-	23,0	-	19,0	60,8	-	5,9	0,4	-	-	-	12,2
Gros	78,9	47,0	0,6	0,9	0,9	-	1,2	1,5	-	0,5	66,3	1,2	-	-	1,3
Spes	0,4	1,3	0,4	1,8	0,8	-	-	0,5	-	0,6	2,1	-	-	-	0,1
Pyr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	74,8	-	-	-	-	0,1
Uvar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	23,6	-	-	-	-
Cald	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gh	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,1	-	-	-	-	-
Shor	-	-	-	-	97,2	-	-	-	-	7,3	-	-	-	38,8	-
															2,8

Примечания к таблице: 1 – альмандин, гнейсы (Пакистан); 2 – то же, пегматиты (Пакистан); 3 – то же, амфиболиты (США); 4 – то же, граниты (Великобритания); 5 – альмандин-спессартин, граниты (Израиль); 6 – то же, пегматиты и аplitы (Израиль); 7 – то же, граниты в щелочных базальтах (Венгрия); 8 – пироп-альмандин, ксенолиты транулита в щелочных базальтах (Западная Австралия); 10 – то же, кимберлиты (Западная Австралия); 11 – Cr-пироп, кимберлиты (Западная Австралия); 12 – то же, пироп, ксенолиты гранатовых вебстеритов в мутогеритовой дайке (Австралия); 13 – то же, кимберлиты транулита в алмазе, кимберлиты и ламприты (Индия); 15 – спессартин, сподуменовые пегматиты (Ирландия); 16 – то же, пегматиты и аplitы (Ирландия); 17 – спессартин-андрадит, скарны (Швеция); 18 – андрадит, базальты (Великобритания); 19 – шорломит, карбонатитовая лава, вулкан Oldoinyo Lengai; 20 – андрадит-гроссуляр, подушечная лава (Новая Зеландия); 21 – Ti-андрадит-андрадит, кимберлиты (Пакистан); 22 – гроссуляр-андрадит, фильтровые сланцы (Турция); 23 – гроссуляр, роговики (США); 24 – гидропроссуляр, то же; 25 – уваровит, родиниты (Ботсвана); 26 – кальдерит-спессартин, Mn-силикатные породы (Индия); 27 – кальдерит-андрадит, кварциты (Ирландия); 28 – моримотоит, скарны (Япония); 29 – гольдманит, черные сланцы (Корея); 30 – Zr-Ti-транзит, карбонатиты (Италия).

Alm – альмандин, And – андрадит, Cald – кальдерит, Gh – гидропроссуляр, Gold – гольдманит, Gros – гроссуляр, Pyr – пироп, Spes – спессартин, Shor – шорломит.

* оксиды железа, ** оксиды марганца.

Для кимберлитов характерны высоко- (до 18,9% Cr₂O₃) и низкохромистые (обычно до 2%) пиропы. Предполагается, что первые образовались в мантии, вторые – в астеносфере. Высокохромистые пиропы в свою очередь делятся на высоко- (до 15,4% CaO) и низкокальциевые (менее 5%). Гранаты из алмазоносных эклогитовых ксенолитов, характерных для кимберлитовых трубок Якутии и Южной Африки, имеют пироп-альмандиновый состав с широкими колебаниями железистости (FeO* от 23,2 до 13,4%) и содержаний Ca-компоненты (CaO от 3,1 до 13,7%). Доля пиропового минала составляет 28,5-61,0%, альмандинового – 25,2-48,9%. По содержанию Na₂O установлено значимое отличие состава эклогитовых гранатов, ассоциирующих с алмазами (0,10-0,22% Na₂O), от такового эклогитов метаморфических пород (0,01-0,05% Na₂O) (Соболев, 1974). Многие вулканогенные гранаты кристаллизовались близ границы между мантией и корой. В них обычно мало спессартина (менее 10%).

Гранаты из гранитоидов, пегматитов и аplitов (т.н. «магматические») обычно являются спессартин-альмандинами. При этом более высокие Т и Р способствуют обогащению их альмандиновым миналом. Более мафические гранитоиды содержат и более железистый гранат. Наряду с ними, в гранитоидах (например в Канаде) встречаются гранаты с гроссуляровым компонентом (до 21%). Доля последнего в изоморфной смеси контролируется составом пород и возрастает с увеличением глубины кристаллизации.

Гранаты из пород высокой ступени метаморфизма содержат больше альмандинина и меньше спессартина.

Довольно редки гранаты гидротермального происхождения, образованные при очень низких температурах (существенно ниже 300°C). Они детально описаны в базальтовых лавах Великобритании в ассоциации с цеолитами. По составу соответствуют андрадиту и гроссуляру.

Содержания натрия в гранатах, образованных близ поверхности Земли, невелики, однако его содержание повышается в гранатах эклогитов и перидотитов верхней мантии, т.е. при высоких давлениях.

Прослежено изменение состава гранатов в зависимости от их общего содержания в породе (табл. 46).

Таблица 46
Соотношение компонентов в гранатах из оливинового габбро, Норвегия
(по Mork, 1986), мас. %

Образец	Содержание граната в породе, %	Пироп	Альмандин	Гроссуляр	Спессартин
1	31,4	28,7	43,6	26,5	1,2
2	34,6	35,0	46,8	16,9	1,3
3	38,2	39,5	42,2	17,7	0,6
4	39,8	37,6	39,3	14,9	0,8
5	41,5	42,6	48,2	8,4	0,8
6	43,0	45,5	43,6	10,1	0,8

Из данных табл. 46 следует, что при увеличении общего содержания гранатов в породе они обогащаются магнием и обедняются кальцием.

Элементы-примеси. Уваровиты обычно существенно обогащены Be (замещает Si), Co, Y, Sb, La; гроссуляры – Ni, Cu, Cd, Zn, B, Ag, Sc, In.

В группе редкоземельных элементов в Zr-гранатах, как правило, преобладает Nd. Оловянный гранат (гроссуляр-андрадит) обнаружен в скарнах Австралии и содержит до 2,87% SnO₂. При этом гранаты, обогащенные Fe, содержат больше Sn по сравнению с разностями, богатыми Al.

Концентрации цинка в гранатах из кимберлитов Якутии детально изучены И.П. Илупиным и др. (1993). Они колеблются в пределах 6,5–25,6, иногда до 40 г/т. Различия в содержаниях цинка связаны с различными фазами внедрения кимберлитов.

Концентрации германия исследованы в гранатах метаморфических пород Карелии и составили 4,6–13,2 г/т.

Содержания золота в андрадите из скарнов достигают $2,3 \cdot 10^{-5}\%$, в гроссуляре – $3,2 \cdot 10^{-6}\%$. При этом на гранаты приходится до 35% общей массы золота в породе.

Зональность. Зональность гранатов обусловлена составом пород, Р-Т-условиями кристаллизации, скоростью диффузии элементов, общим содержанием гранатов в породе, сменой стадий метаморфизма, изменением состава флюидов, нестационарностью динамики роста кристаллов, растворением после их образования и т.д.

Разработано несколько моделей зональности гранатов: отражающая стадийность изменения условий метаморфизма, фракционирование элементов, диффузионная (ионный обмен между гранатами и окружающей средой), реакционная и др.

Особенно важны сведения о зональности гранатов мантийного происхождения, поскольку позволяют судить об условиях минералообразования на недоступных пока глубинах. В гранатах из перidotитовых ксенолитов ядра более богаты хромом, чем края зерен. Например, в одном минеральном зерне такого ксенолита из кимберлитовой трубы Frank Smith (Ю. Африка) содержание Cr₂O₃ в ядре составило 6,7%, а в краях – 3,6%.

Гранаты из родингитов Ботсваны представлены уваровит-гроссуляр-андрадитовым твердым раствором с ядром, резко обогащенным уваровитом (%):

Компонент	Ядро	Оболочка	Компонент	Ядро	Оболочка
Уваровит	74,8	1,0	Альмандин	11,7	7,9
Гроссуляр	5,9	53,0	Пироп	0,6	1,8
Андрадит	6,5	35,6	Спессартин	0,5	0,7

Образование богатого хромом ядра обусловлено реакцией между реликтами хромита и гроссуляровым гранатом.

Данные по зональному распределению редких элементов в гранатах из мантийных ксенолитов свидетельствуют о том, что их метасоматическая переработка происходила в течение периода продолжительностью до 10⁴ лет непосредственно перед извержением вмещающей ксенолиты магмы на поверхность. При этом сравнительная оценка величины диффузии элементов в процессе метасоматоза гранатов позволяет предложить следующий ряд (для температуры

1200–1400° С): Ni > Mn > Ti > Y+TR(тяжелые) = Ca > Cr, Ga, Al. Соотношение редкоземельных элементов существенно меняется в разных зернах кристаллов граната (рис. 12).

В Ti-Zr-гранатах из карбонатитов Италии края существенно обогащены ZrO₂ по сравнению с ядрами (соответственно 8,3–15,8 и 6,1–7,5%), но содержат меньше TiO₂ (10,2–13,6 и 14,2–15,6%). Кроме того, края зерен обогащены Y и обеднены Ce. Тем самым прослеживается процесс обогащения гранатов тяжелыми лантаноидами в ходе кристаллизации. В ядрах также выше концентрация тория.

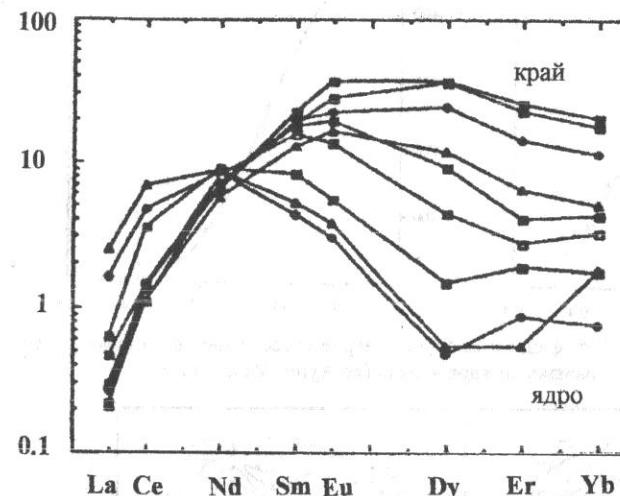


Рис. 12
Нормализованные
по хондриту
графики содержаний
РЗЭ в зерне граната
из гарцбургита,
трубка Удачная
(Якутия),
по траверсу от
ядра к краю
(по Shimizu et
al., 1994)

Наиболее распространена в гранатах зональность типа «ядро-оболочка» (рис. 13–16). Она наглядно прослеживается по изолиниям равных содержаний элементов, представляющих своеобразную «карту» химического состава зерен (рис. 14, 15). При этом нередко граница между ядром и оболочкой выделяется по аномальному содержанию какого-либо компонента (например Fe). На одной из таких карт, построенной для зерна граната размером 4 мм из метаморфических пород Индии, выделяется ядро, обогащенное Mn и Ca, и оболочка с повышенными содержаниями Fe и Mg (рис. 13). Детальное «картирование» химического состава зерен гранатов из гранулитов Богемии (Чехия) выявило важную роль включений. Так, в зонах, прилегающих к включениям биотита, существенно уменьшается содержание Mg. Вокруг включений полевого шпата меняются содержания Ca, Fe и Mg. Кроме того, в ряде зерен наблюдаются ядра ранее образованных гранатов с высоким содержанием Ca, которые незакономерно распределены в более крупном зерне с низким содержанием Ca. Причиной такой зональности является изменение условий метаморфизма и химизма окружающей среды.

В гранатах пород регионального метаморфизма отмечается зональность с увеличением содержания альмандина от ядра к краям зерен. Соответственно от ядра к краям возрастают содержания Fe и Mg, уменьшаются – Ca и Mn. Напри-

мер, в зерне из гранатовых глаукофанитов Франции содержание MnO составило (%) в ядре 6,95, в краях – 0,10, из амфиболов – соответственно 5,7 и 1,66.

Они практически всегда содержат какие-либо включения (например графита), причем зоны с включениями отличаются по химическому составу. Зоны неодинакового химического состава различаются также по оптическим свойствам (рис.16).

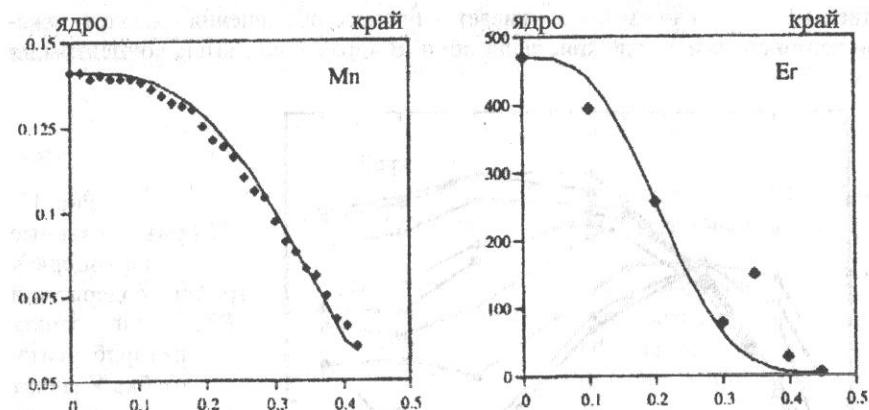


Рис. 13. Изменение содержаний Mn (ф.ед.) и Er (ppm) в зерне спессартина из метаморфических пород Гималаев (Индия) по траверсу от ядра к краю (по Ayres, Vance, 1994)

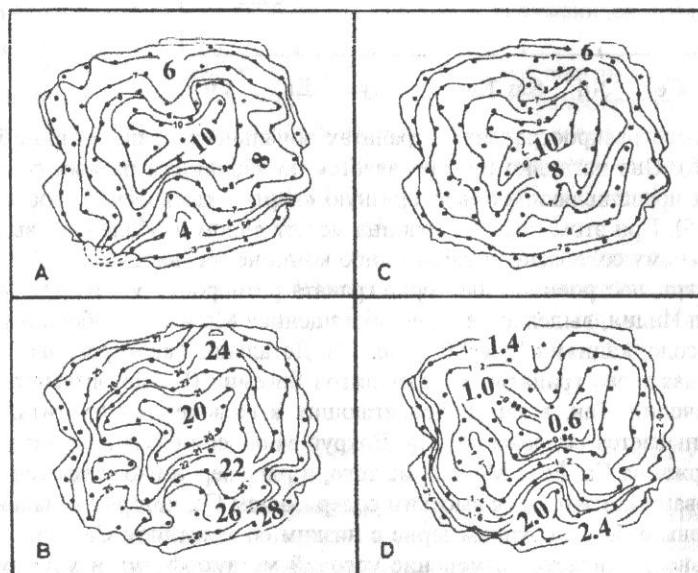


Рис. 14. Карта химического состава зерна граната из амфиболитов Gneiss Complex (Индия) в изолиниях содержаний компонентов (мас. %): А – марганца, В – железа, С – кальция, Д – магния; точками указаны пункты микрозондового анализа (по Sharma, Windley, 1984)

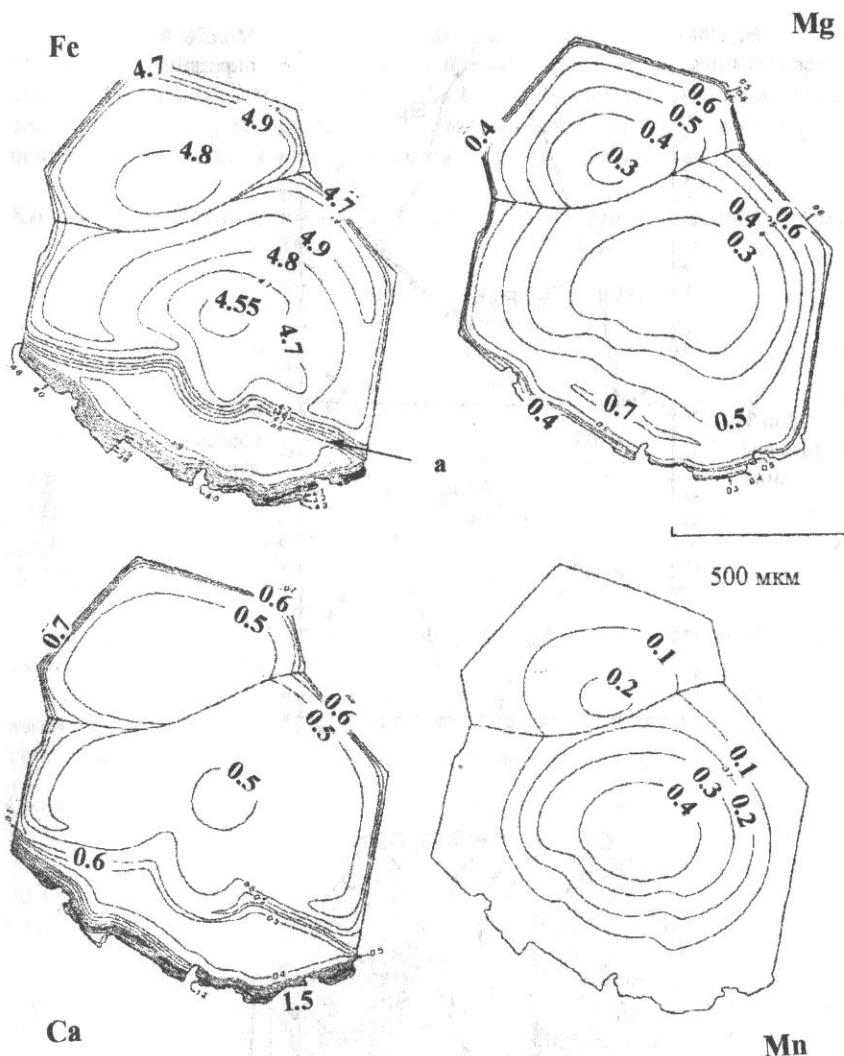


Рис. 15. Карта химического состава зерна граната из графитового пелита в изолиниях долей компонентов (ф. ед.): а – граница между графитсодержащей (сверху) и безграфитовой зонами (по Burton, 1986)

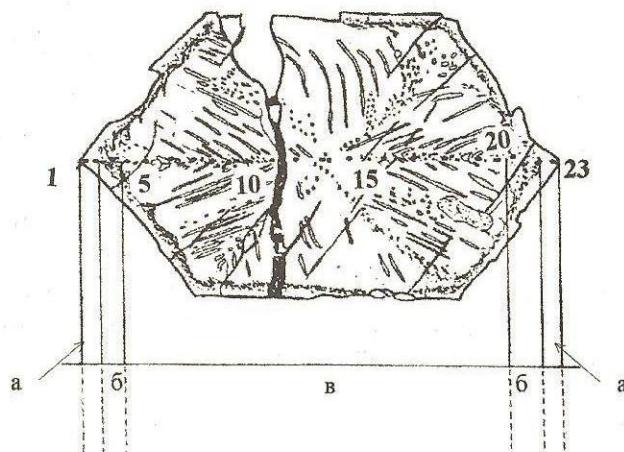
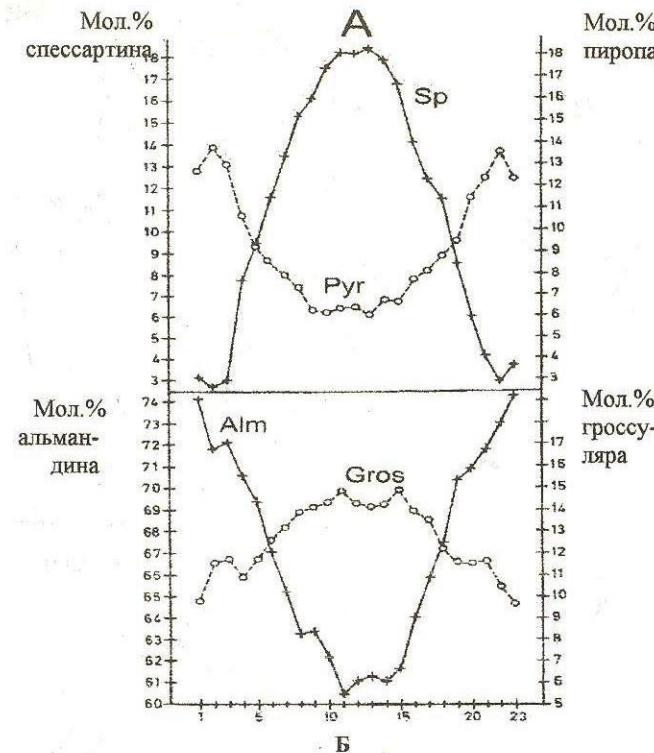


Рис. 16. Изменение соотношения компонентов (А, мол. %) по профилю 1 - 23 в зерне граната (Б) диаметром 1,345 мм из пород регионального метаморфизма (Норвегия); оптические зоны: а – внешняя, б – графитовая, в – внутренняя (по Andersen, 1984)

Типичная зональность для контактово-метаморфических гранатов заключается в обогащении ядер Mn или Ca. Краевые части зерен могут содержать повышенные количества Fe, Mg, Mn, Ca. Одной из причин зональности является соответствующее расположение включений магнетита. При контрастных изменениях среды состав гранатов меняется особенно значительно (табл. 47).

Таблица 47
Химический состав двух зерен зональных гранатов из скарна Центральной Швеции (по Damman, 1989), мас. %

Оксид	Анализ (ядро ↔ оболочка)						
	1	2	3	4	1	2	3
SiO ₂	36,15	36,48	36,13	36,33	35,47	35,91	36,16
TiO ₂	0,25	-	0,52	0,64	-	0,17	0,14
Al ₂ O ₃	20,44	20,07	14,61	13,36	3,15	5,96	16,05
FeO*	6,00	8,36	11,81	13,68	24,07	21,60	10,24
MnO	28,36	27,49	21,13	20,68	9,37	11,87	27,16
MgO	0,54	0,78	0,16	0,16	0,11	0,17	0,39
CaO	8,08	6,66	14,41	14,40	24,32	22,55	8,96
Сумма	99,82	99,84	98,77	99,25	96,49	98,23	99,10

В данных образцах скарна гранаты имеют ядро, обогащенное либо спессартином, либо андрадитом.

Для уваровита из контактово-метаморфических пород (Тайвань), образованного в результате замещения хромита под влиянием гидротерм, зональность типа «ядро-оболочка» проявляется следующим образом (%):

Оксид	Ядро	Оболочка	Оксид	Ядро	Оболочка
SiO ₂	26,32	39,02	FeO*	9,05	1,54
TiO ₂	0,73	1,07	MnO	1,90	0,90
Al ₂ O ₃	11,69	11,03	MgO	0,03	0,70
Cr ₂ O ₃	20,13	11,59	CaO	24,91	34,06

Следовательно, ядро существенно обогащено Cr, Fe и Mn, а оболочка - Si, Mg и Ca. Кроме того, характерно резкое обогащение ядра редкими элементами.

Последовательный прерывистый ход уменьшения температуры в процессе метаморфизма нередко приводит к образованию химической зональности гранатов, внешне проявляющейся как чередование изотропных и анизотропных зон. Наглядным примером является изменение химического состава одного из кристаллов граната, изученного микрозондом по траверсу в 12 точках (табл. 48).

В данном кристалле изотропные зоны представлены практически чистым андрадитом, а анизотропные – гроссуляр-андрадитом. Образование такой зональности связано с наложением двух факторов – последовательного уменьшения температуры и изменения состава гидротермального раствора в процессе метасоматоза.

Таблица 48

Химический состав зонального кристалла граната из филлитовых сланцев кальдеры Santorini, остров Thera, Турция (по Murad, 1976), мас. %

Оки- сел	Точка											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	И	И	А	И	А	И	А	А	И	А	А	А
SiO ₂	35,6	34,8	34,7	36,4	34,5	36,2	35,7	36,7	36,9	35,2	37,4	37,4
TiO ₂	0,13	0,12	0,03	0,23	0,07	-	0,04	0,04	-	0,01	0,02	0,08
Al ₂ O ₃	7,44	0,84	1,13	8,12	1,57	6,34	0,76	8,25	8,51	0,23	8,32	9,80
Fe ₂ O ₃	22,5	33,0	31,2	22,1	30,7	24,6	31,9	22,1	22,4	33,5	22,5	20,6
MnO	0,44	1,71	0,31	0,43	0,34	0,40	0,30	0,48	0,37	0,30	0,43	0,47
CaO	33,2	29,8	32,2	33,2	32,1	32,9	31,8	33,4	33,2	31,8	33,3	33,0
Сумма	99,3	100,3	99,6	100,5	99,3	100,4	100,5	101,0	101,4	101,0	102,0	101,3
Alm	1,5	5,1	1,7	2,8	1,9	2,8	3,2	2,7	3,7	4,0	3,9	4,6
And	67,5	90,8	97,2	64,0	95,5	71,6	95,6	63,2	62,2	95,3	62,0	55,4
Gros	30,0	-	0,4	32,2	1,8	24,7	0,5	33,0	33,3	-	33,1	38,9
Spes	1,0	4,1	0,7	1,0	0,8	0,9	0,7	1,1	0,8	0,7	1,0	1,1

Примечания: А – анизотропная, И – изотропная; Alm – альмандин, And – андрадит, Gros – гроссуляр, Spes – спессартин.

В низкотемпературных гидротермальных гранатах некоторые зерна имеют андрадитовое ядро, которое сменяется широкой гроссуляровой оболочкой.

В зональных кристаллах гранатов из гранитоидов периферия обогащена альмандиновым и андрадитовым компонентами, иногда пироповым, и обеднена спессартиновым по сравнению с ядром.

Большинство гранатов вулканических пород обнаруживает зональность, которая заключается в уменьшении содержания марганца и увеличении – железа от ядра к краям зерен, что объясняется падением температуры и давления при подъеме магмы к поверхности Земли.

Для голдманитового граната из скарновых жил Австралии характерно гроссуляровое ядро и обогащенные ванадием (до 8,42% V₂O₃) края зерен. Кроме того, в краях увеличиваются содержания железа и марганца. Формирование оболочки толщиной 50-75 мкм происходило на поздней стадии развития метасоматоза при более низких температурах в условиях внешней среды (амфиболиты), богатой ванадием.

Другие разнообразные типы зональности гранатов отражают стадии роста их кристаллов. Среди них выделяют периодическую и непериодическую зональности. Зоны разного химического состава нередко различаются по окраске. В гроссулярово-андрадитовых контактово-метасоматических гранатах зоны заметно отличаются по величине отношения Fe³⁺/Al, а также по распределению в зернах таких элементов, как Mn, Ti, As.

Изотопный состав. Изотопно более тяжелый кислород находится в краях зерен гранатов амфиболитовой фации метаморфизма.

Для гранатов из алмазоносных эклогитовых ксенолитов кимберлитовой трубки Удачная определено изотопное отношение ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr: 0,70319-0,70895, а

также изотопное отношение ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, равное 0,51158-0,51297. Значения δ¹⁸O (5,19-7,38) для тех же гранатов отличаются от мантийных.

В гранатах перидотитового парагенезиса, являющихся включениями в алмазах трубки Финиш (ЮАР), значения δ¹⁸O в среднем составили 5,60, а для таковых эклогитового парагенезиса они более высокие и вариабельные – от 5,7 до 8,0. В гранатах неалмазоносных перидотитов значения δ¹⁸O в среднем 5,43±0,05, в то время как в таковых алмазоносных – 5,21±0,12.

ЗОЛОТО

Макрокомпоненты. Содержание золота в зернах самородного металла никогда не равно 100%. Как правило, в заметных количествах присутствуют Ag, иногда Hg, Cu и реже другие элементы (табл. 49). Соответственно выделяют важнейшие разновидности и твердые растворы: электрум (твердый раствор золота с серебром), ртутное золото, медистое золото, платинистое золото.

Довольно «чистое» золото образуется в процессе гипергенеза золотосодержащих руд. Например, состав самородного золота в зоне окисления медного месторождения, расположенного на юго-западе Великобритании, приведен в табл. 50. Характерно, что новообразованное в коре выветривания золото имеет однородное внутреннее строение.

Золото гидротермального происхождения обычно содержит повышенные концентрации серебра, доля которого в общих случаях снижается с увеличением глубины оруденения (см. табл. 49). Однако при более детальном рассмотрении в пределах отдельных горизонтов может наблюдаться и обратная картина. В качестве примера приведем данные по составу самородного золота из кварцевых гидротермальных жил месторождения Ashanti (Гана). Здесь жильное золото обычно содержит 85-91% Au и 8-15% Ag, а золото в зонах околотрешинного метасоматоза – 87-95% Au и 5-12% Ag (Bowell, 1992). Здесь же прослеживается закономерное уменьшение содержания золота с глубиной (табл. 51).

Некоторые нарушения тенденции к возрастанию содержания серебра с глубиной в частицах самородного золота данного месторождения вызваны пересечением на ряде горизонтов метасоматически измененных руд (например, на горизонте 100 м).

В этом же месторождении присутствует самородное золото в качестве включений в различных минералах. Среди них наибольший процент золота отмечен для включений в кварце (в среднем 90,57%). Зерна самородного золота, содержащиеся в кальцитах, более обогащены серебром (около 10%). Аналогичные зерна в сульфидах содержат Ag в количестве в среднем 10-11% и более. По содержанию серебра заметно различаются и разновозрастные генерации золотин. Более «молодое» золото всегда богаче серебром по сравнению с ранее образованным.

Таблица 49

**Средний химический состав золота рудных формаций
(по Петровской, 1973), мас. %**

Элемент	1	2	3	4	5	6
Au	91,34	85,80	68,99	69,53	88,33	79,85
Ag	7,55	13,40	25,92	4,20	2,52	19,95
Cu	0,18	0,08	0,04	19,06	0,44	0,35
Fe	0,09	0,36	0,03	-	0,38	-
Pb	0,08	0,01	0,01	-	-	0,10
Te	0,0001	0,0004	0,02	-	-	-
Bi	0,07	0,001	0,01	-	Сл.	0,50
Pt	-	-	-	-	5,76	0,45
Pd	-	-	-	-	Сл.	0,15
Rh	-	-	-	-	-	0,85
H.O.	0,41	0,15	0,74	6,53	0,01	-
Сумма	99,72	99,80	95,76	99,32	97,44	102,20

Примечания: 1 – формации глубинных золото-сульфидно-кварцевых руд; 2 – то же, среднеглубинных; 3 – то же, малоглубинных; 4 – формации существенно сульфидных руд, медистое золото; 5 – то же, платинистое золото; 6 – золото, содержащее Bi и элементы платиновой группы.

Таблица 50

Химический состав самородного золота коры выветривания, шахта Botallack, Великобритания (по Bowell, 1992), мас. %

Вмещающая порода	Au	Ag	Cu	Fe	Сумма
Кварцевые нодулы	96,62	2,29	0,15	0,23	99,99
Кристаллич. сланец	97,54	2,06	0,10	0,41	100,11

Таблица 51

Химический состав самородного золота из кварцевых жил месторождения Ashanti, Гана (по Bowell, 1992), мас. %

Глубина, м	Au	Ag	Cu
1,9	90,78 – 98,08	1,02 – 7,22	0,02 – 0,04
3	89,67 – 98,05	1,07 – 8,56	0,02 – 0,06
10	90,67 – 97,89	2,78 – 7,34	0,02 – 0,05
40	90,43 – 97,09	1,98 – 9,21	0,03 – 0,05
70	86,56 – 91,22	8,34 – 12,0	0,01 – 0,07
100	89,27 – 97,56	2,23 – 11,1	0,05 – 0,12
130	73,76 – 97,48	2,05 – 23,3	0,02 – 0,12

Отмечены также вариации состава золота в зависимости от положения рудных тел в золоторудных узлах: повышенные содержания серебра характерны для золотин из краевых зон рудных тел. В относительно более богатых рудных телах установлена тенденция к повышению содержания золота в частицах металла (Петровская, 1973).

Ртутное золото иногда обнаруживает очень сложное внутреннее строение. Оно представляет собой своеобразный конгломерат первичных мелких частиц, скомпактованных «новым» золотом с повышенным содержанием ртути. Это результат процесса природной амальгамации, который приводит к значительному укрупнению золотин (Николаева, 1990).

Особой разностью является медистое золото, которое обычно представлено срастаниями интерметаллических соединений Cu и Au. В частности, медистое золото характерно для минеральных новообразований в основных и ультраосновных породах. Известны также россыпи и рудопроявления медистого золота (Урал, Средняя Азия) в скарнах, пегматитах и некоторых других породах.

Золото телетермального происхождения, присутствующее в ассоциации с киноварью, баритом, самородной медью, нередко обогащено ртутью, содержания которой достигают 15% и более. Такое же золото характерно для зон мезозойской тектономагматической активизации Урала и смежных территорий.

В пределах платиноносных провинций обнаружено платинистое золото. Для него характерны мельчайшие включения самородной платины. Частицы золота с высоким содержанием Pt (до 10,45%) известны в россыпях острова Борнео, месторождениях Канады. Они, в частности, характерны для архейских гранулитов.

Недавно в Бразилии было обнаружено палладистое золото, которое встречается совместно с медистым. Оно ассоциирует с гидротермально измененными железными рудами, представленными в основном гематитом. Золото на месторождении приурочено к кварцевым и гематитовым прослоям. В самородном металле содержания Au колеблются в пределах 84,4–99,1%, Pd – 1,02–5,24%, Cu – 0,04–8,28%, Ag – 0,1–1,12%. Наиболее высокие содержания палладия в самородном золоте обусловлены мельчайшими (< 10 мкм) включениями Pd-Cu оксидов. Для этого золота характерна отчетливая положительная связь между содержаниями Pd и Cu (Olivo et al., 1994). Предполагается, что Au и Pd переносились в растворах в виде хлоридных комплексов. Осаждение их произошло в связи с увеличением значений pH, обусловленным взаимодействием растворов с породами, обогащенными карбонатами. В ряде случаев сначала отлагались Pd-Cu оксиды, которые затем замещались и поглощались более крупными кристаллами золота.

Элементы-примеси. Кроме упомянутых выше характерных примесей, которые в определенных случаях становятся макрокомпонентами (Ag, Cu, Hg, Pd, Pt), самородное золото всегда содержит разнообразную группу элементов-примесей. Их известно в общей сложности более 40. Элементы-примеси отражают условия образования золота, геохимическую специализацию территории и т.д. Наиболее характерными элементами-примесями в золоте являются Fe, Pb, Sb, As, Bi, Zn, Te, Se. В целом среди элементов-примесей в самородном золоте выделяют главные (Ag), второстепенные (Cu, Fe, Pb), третьестепенные, зависящие от состава руд (Sb, As, Hg, Zn, Bi, Te, Se, Mn), и регионально-типичные (Sn, Ti, Cr, Mo, W) (Петровская, 1973).

Генетический анализ состава самородного золота позволил сделать вывод о том, что повышенные концентрации большей части элементов-примесей обусловлены присутствием микроподвключений и значительно реже – изоморфным замещением (Нестеренко и др., 1990). В связи с этим среди минеральных включений в золоте предложено выделять следующие генетические группы: 1) парагенетические спутники самородного золота, 2) минералы – геохимические осадители золота, 3) минералы – “случайные” спутники и 4) пленки гидроксидов железа на поверхности золотин. Наибольшее типохимическое значение имеет первая группа, что подтверждается многочисленными примерами. Так, горячичное гипергенное золото, образовавшееся в результате окисления теллуридов золота, характеризуется повышенными содержаниями теллура (до 0,0n%). Новообразованное высокопробное золото в зоне гипергенеза содержит примеси Cl, Br, I, что отражает особенности его образования (за счет выпадения из растворов, где Au и Ag переносились в виде галогенидных комплексов). Изоморфная форма установлена для таких примесей в золоте, как Ag, Hg и Cu.

Из всех элементов-примесей наибольшее значение с точки зрения типохимизма имеет серебро. Его содержание в самородном золоте фактически характеризуется пробностью – 1000 Au/(Au+Ag). Анализ изменения пробности золота позволяет прогнозировать характер оруденения и его распространение на глубину.

Пробность эндогенного золота зависит от глубинности месторождения, его генезиса, температуры, pH и Eh среды минералообразования. Наиболее отчетливо выявляется общая тенденция к снижению пробности золота от глубинных к малоглубинным формациям (в среднем от 850-950 до 750-550), причем в малоглубинных месторождениях резко возрастает коэффициент вариации значений пробности (Николаева, 1990). От глубинности месторождения зависит и состав других элементов-примесей. Так, в золоте из глубинных месторождений характерна ассоциация элементов-примесей Ti, Cr, Ni, Co, среднеглубинных – Bi, Sn и малоглубинных – Sb, Hg, Te, Mn (Петровская, 1973). Однако наибольшее влияние на состав примесей оказывает различие источников рудного вещества. С учетом изложенного пробность золота служит дополнительным признаком золоторудной формации.

Для эндогенного золота установлена зависимость содержаний Cu (прямая) и Sb (обратная) от пробности. Поэтому высокопробное золото эндогенного и гипергенного происхождения можно различить по более высокому содержанию в первом примеси меди (всегда более 0,05%). Кроме того, в эндогенном золоте одной генерации содержание Hg (обычно 0,1-0,8%) связано прямой корреляционной зависимостью с содержанием Ag.

В целом концентрации меди выше в золоте, которое находится в ассоциации с сульфидами меди.

Элементами-примесями, присутствие которых обычно отражает геохимическую специфику района исследования, являются Sn, W, Mo, Cr, Mn, Ti, Co, Ni и др. Формой их нахождения в золотинах являются различные микроподвключения. Например, в золоте из россыпей Узбекистана примеси Ti и Ni типичны для

областей распространения основных и осадочно-метаморфических пород. Здесь же региональную специфику, установленную для эндогенных рудных формаций, отражают примеси As, Sb, Hg (Попенко, 1982).

Пробность гипергенного и россыпного золота существенно отличается от первичного. Более древние по возрасту золотины характеризуются более высокой средней пробностью вследствие процессов облагораживания (развития высокопробной оболочки).

Типохимическим признаком т.н. «нового» золота, образовавшегося в условиях гипергенеза, является обычно высокая пробность (950-990). Однако в некоторых случаях его пробность колеблется в очень широких пределах, снижаясь до 650.

В каждом регионе исследования самородное золото имеет свой состав элементов-примесей. Так, при изучении состава самородного золота россыпей одного из рудных районов Забайкалья установлено свыше 30 элементов-примесей, среди которых 18 присутствуют в самородном золоте постоянно (C, O, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Ag, Hg). Достаточно высокой является также частота встречаемости сурьмы (Карманов и др., 1984). Установлено, что практически все литофильные элементы в самородном золоте связаны с наличием микроподвключений силикатов и оксидов. Кроме того, в золотинах обнаружены микроподвключения многих сульфидов (пирита, сфalerита, галенита, молибденита, арсенопирита и др.). Пробность варьирует в очень широких пределах – от 550 до 940. Тесные отрицательные связи отмечены для пар Cu-Ag, Cu-Sb, положительная – для пары Ag-Sb.

Одним из наиболее распространенных статистических способов обработки данных по содержанию элементов-примесей в золоте является построение гистограмм распределения их значений. В частности, Н.С.Кармановым и др. (1984) такая гистограмма построена для концентраций меди и выявлено три максимума частоты встречаемости в интервалах содержаний (%): 0,1-0,2; 0,02-0,05 и 0,001-0,005. Аналогичные распределения получены для Ag, Sb, Hg. Полимодальность этих распределений трактуется авторами как наличие нескольких геохимических разновидностей золотин. При детальном изучении полезного компонента россыпей такой анализ позволяет сделать вывод о присутствии в области размыва нескольких коренных источников питания.

Этими же авторами детально изучен состав элементов-примесей в самородном золоте ряда месторождений Восточного Саяна. Рудные тела представлены вкрапленными сульфидными рудами и кварцево-сульфидными жилами. Состав золота изучен с применением искровой масс-спектроскопии (предел обнаружения примесей до $n \cdot 10^{-6}$ %), что позволяет установить содержание до 70 элементов. Кроме того, использован микроанализатор MS-46 «Самека». Выявлено, что ассоциация и содержания элементов-примесей в золоте зависят от минеральной ассоциации руд (табл. 52).

Детально изучен состав свыше 100 золотин, в которых определено наличие более 30 элементов-примесей. Среди них постоянно встречаются 18 элементов, в основном литофильных, и Ag, Cu, Hg. С меньшей частотой встречаются Cd, Te, Sb, Bi, Pb, Pd, Co, Zn и др.

Таблица 52
Средние содержания основных элементов-примесей в самородном золоте месторождений Восточного Саяна (по Карманову и др., 1985), $\text{п} \cdot 10^{-4}\%$

Минеральная ассоциация	Число анал.	Ag, %	Cu	Sb	Hg	Pd	Cd
Кварц-пиритовая	46	4,0	2600	0,2	178	0,58	1,28
Кварц-карбонат-галенитовая	26	12	260	6,4	102	10,6	1,64
Халькопирит-галенит-сфалеритовая	9	31	53	55	190	-	0,98

Три выделенных минеральных парагенезиса соответствуют разным стадиям рудного процесса. Для наиболее ранней кварц-пиритовой ассоциации (с теллуридами) характерно высокопробное золото (920-980) с высокой концентрацией Cu и низкой – Sb; характерны примеси Cd и Pd. Кварц-карбонат-галенитовая ассоциация характеризуется пробностью золота от 820 до 900 и средними содержаниями Cu и Sb; весьма характерна примесь Pd. Халькопирит-галенит-сфалеритовая ассоциация отличается наличием золота весьма широкого диапазона пробности (370 - 800), причем самая низкая отмечается в наиболее поздних выделениях. Содержания Cu низкие, Sb – высокие, ни в одной из изученных золотин не зафиксирована примесь Pd. При увеличении концентрации Ag от 1,5 до 35% содержание Cu уменьшается почти на три порядка. Установлена прямая связь между содержаниями Ag и Sb, обратная – Cu и Sb.

Аналогичные исследования с детальным изучением состава самородного золота выполнены в одном из золоторудных узлов Приморья (Хохряков, 1990). Золото отобрано из шлихов, полученных при промывке элювиальных и делювиальных отложений. Состав золота изучен атомно-абсорбционным, электронно-зондовым и спектральным анализами. С учетом типохимизма золотин выделено четыре генерации. Главной примесью в самородном золоте является серебро, содержания остальных примесей в сумме не превышают 1%. Пробность золота составляет 775-888, распределение ее значений полимодальное. Наиболее характерными примесями в золоте являются (г/т): Fe (2900), As (400), Cu (90), Pb (720). Следующая группа элементов-примесей встречается в количестве первых граммов на тонну – Sb, Mn, Pt. Наконец, еще меньшие концентрации характерны для Hg, Ni, Te, Se, Bi, Sn, Pd, Co. Распределение содержаний меди отвечает нормальному закону, что считается признаком изоморфной формы ее находления. Остальные элементы присутствуют благодаря микровключениям других минералов.

Во многих коренных месторождениях присутствует вторичное золото, которое образуется в процессе гипергенеза. Это золото относительно обогащено Au и Hg, по сравнению с первичным (рис. 17). Иногда во вторичном золоте имеются темные облачные включения (т.н. "грязное" золото). Последние содержат в заметных количествах примеси S, Cu, As, Sb. Для таких включений

характерно присутствие медистых тиосульфатов, которые обрамляют зерна золота (табл. 53).

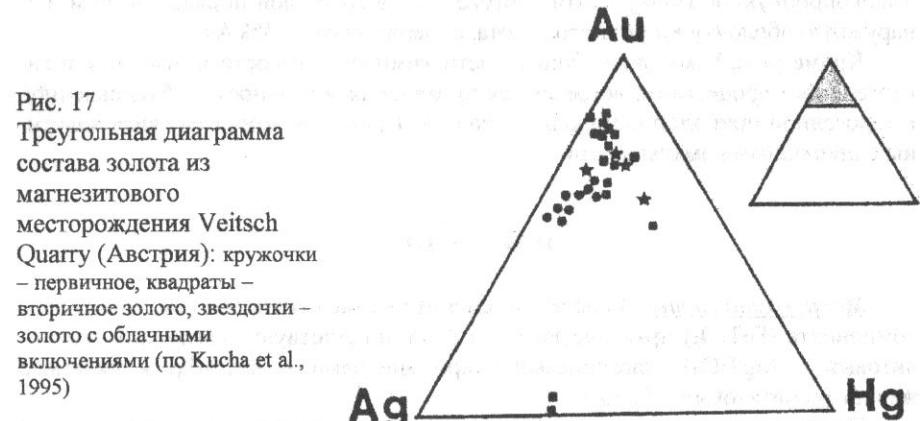


Таблица 53
Химический состав вторичного золота из месторождения Veitsch Quarry (Австрия) (по Kucha et al., 1995), мас. %

Анализ	Si	S	Fe	Cu	Zn	As	Ag	Sb	Au	Hg	O
1	<0,05	4,61	1,61	5,11	0,34	2,21	3,99	3,83	71,7	2,15	5,0
2	2,03	5,82	1,01	8,21	0,82	3,18	2,71	6,12	53,2	4,01	13,5
3	<0,05	2,11	0,31	4,08	0,33	1,22	4,37	4,83	73,2	2,78	7,0
4	0,51	5,17	0,52	7,33	0,41	1,63	6,13	0,64	69,4	2,01	6,5

Зональность. Для самородного золота установлено несколько видов зональности. Наиболее изученной является зональность типа «ядро-оболочка». Наличие высокопробной оболочки является характерной особенностью золотин, претерпевших воздействие факторов гипергенеза. Толщина этой оболочки обычно составляет 2-3 мкм. По содержанию как макро-, так и микрокомпонентов центральные части и оболочки золотин резко различаются. Оболочка всегда обеднена Ag (в 3-10 раз), а также Hg, Cu и другими элементами-примесями. В результате проба в оболочке резко возрастает и обычно превышает 950. По этой причине пробность аллювиального золота выше пробы золота соответствующего источника питания на 150-300 единиц (Силаев и др., 1987). Это обусловлено тем фактом, что в аллювиальном золоте даже центральные части имеют более высокую пробность по сравнению с таковой золота коренных источников.

Механизм образования высокопробной оболочки заключается в процессе выщелачивания примесей из поверхностного слоя золотин, который сочетается с миграцией атомов серебра и других примесей в направлении из центральных частей золотин к их поверхности. На этой основе предложено ввести понятие об «индексе зрелости» аллювиального золота, который определяется как отношение проб оболочки и центральной части.

Отмечены также случаи образования в зоне гипергенеза золотин, имеющих три зоны (Bowell, 1992): 1) внутреннюю с ядром, обогащенным серебром; 2) высокопробную оболочку почти чистого золота толщиной порядка 50 мкм и 3) наружную оболочку вторичного золота, содержащего до 3% Ag.

Кроме указанных видов зональности химического состава, вызванной гипергенными процессами, встречаются проявления зональности, обусловленной гетерогенной природой самородного золота. Примером могут служить золотины с природными амальгамами.

ИЛЬМЕНИТ

Макрокомпоненты. В составе ильменита кроме основного кричтонитового компонента (FeTiO_3) практически постоянно присутствуют магниевый (гейкилитовый – MgTiO_3), марганцевый (пирофанитовый – MnTiO_3) и окисного железа (гематитовый – Fe_2O_3).

Пикроильменит, содержащий в значительных количествах гейкилитовый минерал, характерен для кимберлитов (табл. 54, 55, рис 18). Содержания последнего могут достигать 57,5%. В то же время ильменит из эклогитоподобных пород относится к изоморфному ряду кричтонит-гематит, т.е. отличается низкой магнезиальностью.

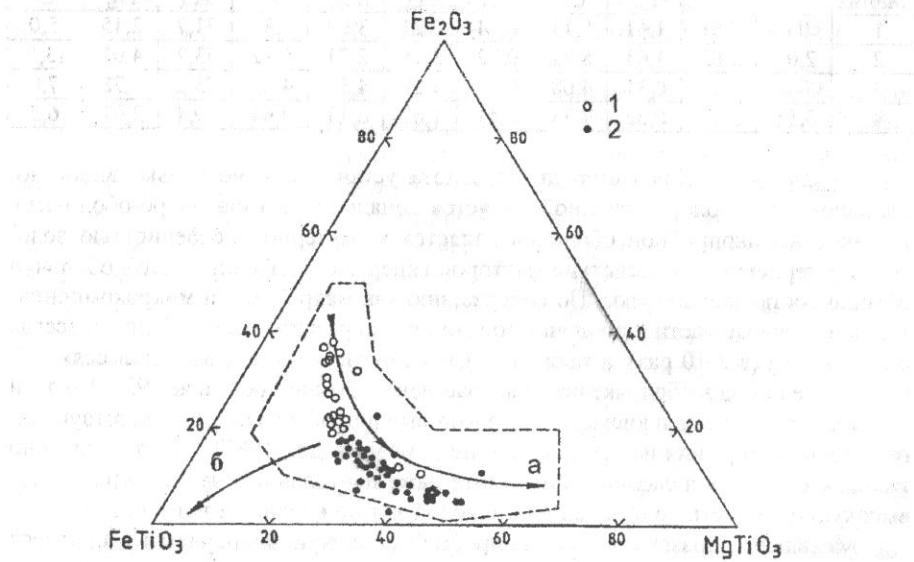


Рис. 18. Треугольная диаграмма состава мегакристов ильменита из кимберлита Kundelungu, Заир: 1 – магнитные, 2 – немагнитные разности; а – тренд изменения состава магматических ильменитов, обогащенных Mg; б – реакционный тренд (по Kampata et al., 1995)

Таблица 54

	Химический состав зерен ильменита, мас. %													
Оксисел	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Nb_2O_5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO_2	48,3	51,0	49,13	45,88	52,38	38,38	51,95	52,31	51,8	49,66	50,49	51,14	49,94	53,12
SiO_2	0,9	0,6	0,16	-	0,12	0,18	0,25	0,15	0,6	-	0,11	-	0,34	-
ZrO_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	-
Al_2O_3	0,44	0,4	0,04	1,01	0,05	0,25	0,03	0,56	0,6	-	0,21	-	0,24	-
Cr_2O_3	0,92	0,8	0,62	0,01	0,52	0,05	0,02	0,07	-	0,18	0,15	0,08	-	-
V_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	0,32	-	0,62	1,22	-	-	-
Fe_2O_3	15,5	10,7	9,75	17,60	-	-	-	2,84	4,5	3,98	5,15	-	-	-
FeO	24,3	26,9	33,16	31,96	39,50*	57,31*	42,20*	39,02	38,8	42,60	37,69	47,12*	31,24*	25,34*
MnO	0,26	0,7	0,95	0,24	0,18	2,27	2,05	0,61	-	1,72	0,57	1,31	14,99	21,09
MgO	8,9	10,5	5,13	3,52	5,53	0,71	3,19	4,24	4,4	0,56	4,04	0,21	0,18	0
CaO	0,05	0,2	-	-	0	-	-	-	-	0,25	0	-	0	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	0,19	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	0,06	-	-	-
CuO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,06	-	-	-
Na ₂ O	-	0,15	-	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-	0,74	-
K ₂ O	-	-	-	-	0,02	0,06	-	-	-	-	-	-	0	-
Σ	99,57	101,8	99,09	100,22	98,28	99,20	100,74	100,12	100,7	99,57	99,75	99,86	98,26	99,55
N	102	1	3	2	32	1	3	2	7	2	10	2	1	1

Примечания: 1 – кимберлиты (Ю Африка); 2 – ксенолит перидотита в кимберлиите (ЮАР); 3 – лампроиты (Испания, США); 4 – магнитная брекция (Новая Зеландия); 5 – пикриты (Шотландия); 6 – итимандиты (Турция); 7 – карбонатиты (Бразилия, Африка); 8 – расслоенное габбро (Ю Африка); 9 – Бушвелльский комплекс (Ю Африка); 10 – габбро и долериты (Ирландия); 11 – троктолиты (Сьерра-Леоне); 12 – ксенолиты в норитах (Шотландия); 13 – нефелиновый сиенит (Малави); 14 – туноситовый сиенит (Канада).

Таблица 55

Соотношение компонентов в составе пикроильменита из кимберлитовых трубок Якутской алмазоносной провинции (по Костровицкому, 1986), мас. %

Кимберлитовое поле	Трубка	FeTiO ₃	MgTiO ₃	Fe ₂ O ₃	Число анал.
Малоботубинское	Мир	46,1-69,4	15,3-43,4	3,2-23,2	43
Далдыно-Алакитское	Удачная	50,2-64,0	30,3-39,3	4,6-14,5	53
«	Южная	48,1-55,7	36,6-47,6	4,1-6,9	9
«	Северная	55,9-68,4	19,4-37,0	4,6-12,1	11
«	Степановская	51,9-60,7	31,4-41,2	6,4-7,8	7
«	Прочие	46,0-90,2	2,3-47,8	3,3-28,0	19
Северные поля	-	46,0-67,6	24,9-48,5	2,5-9,8	14

В.К.Гараниным и др. (1984) для кимберлитовых тел Малоботубинского района выделено пять групп зерен ильменита, различающихся по генезису:

- 1) с пониженными содержаниями Cr₂O₃, FeO, Fe₂O₃, MnO;
- 2) с высоким содержанием Cr₂O₃ (>1%), повышенным MgO, TiO₂ и пониженным Al₂O₃;
- 3) с высоким содержанием FeO+TiO₂ (75-100%), повышенным MnO (до 4,2%) и низким Cr₂O₃ и Al₂O₃ (менее 0,3%);
- 4) с повышенным содержанием Fe₂O₃ (10-19%);
- 5) с высоким содержанием Cr₂O₃ (1,8-10,7%) и максимальным Fe₂O₃ (до 27%). При этом каждое кимберлитовое тело характеризуется определенной спецификой состава ильменита.

Ильмениты лампроитов также богаты гейкилитовым компонентом. Кроме того, в ряде зерен наблюдается обогащение Fe₂O₃ (до 29%) в результате процесса их окисления.

В целом содержание гейкилитового компонента в ильмените зависит от первичного состава породы, глубины образования, активности кислорода и скорости кристаллизации оливина.

В то же время ильмениты основных и щелочных пород богаты марганцем. Отсюда рекомендуется использовать индикаторное отношение Mg/Mn для установления химизма родоначальных пород. Высокое содержание марганца в ильмените может быть обусловлено двумя причинами: повышенным его содержанием в родоначальной магме и процессами окисления ильменита в постмагматический период. Наиболее высокое содержание пирофанитового компонента (до 63 мол.%) отмечено в ильмените из пород комплекса Finnmarka (Норвегия). В ильмените из кварцево-биотитовых диоритов и адамелитов Ирландии оно составляет 28 мол. % (Elsdon, 1975).

Минеральные фазы с содержанием MgTiO₃ более 70% встречены только в метаморфизованных магнезиальных известняках и серпентинитах в ассоциации с хромитом. Гейкилит (25% MgO) с высоким содержанием пирофанитового компонента (8,1% MnO) найден в серпентинизированном оливините. Наконец,

Окончание табл. 54

	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Оксисел	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb ₂ O ₅	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V ₂ O ₅	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	0,24	-
TiO ₂	51,32	51,43	51,11	51,60	47,68	51,17	50,57	48,73	49,82	50,75	52,80	56,74	65,42
SiO ₂	0,39	0,23	-	0,07	2,33	0,01	1,10	0,07	-	0,05	0	-	-
ZrO ₂	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0,21	-	0,15	0,19	0,62	0,03	0,40	0,04	0,02	0,04	0,47	0,07	-
Cr ₂ O ₃	-	-	0,03	0,06	0,30	0,01	0	0,01	0	0,05	0,07	0,92	-
V ₂ O ₃	-	-	0,09	-	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	1,68	4,62	-	-	-	-	6,06	5,08	4,12	2,52	-	-
FeO	45,71*	44,52	41,24	41,90*	40,47*	42,24*	34,75*	39,30	42,89	42,52	39,51	27,82*	2,45
MnO	1,65	1,10	1,14	0,47	0,61	5,85	12,76	4,45	1,16	0,51	0,75	0,36	0,15
MgO	-	0,50	1,94	4,69	3,46	0,05	0	0,07	0,42	1,35	3,99	13,57	30,98
CaO	-	-	-	0,15	1,66	0,08	-	0,01	-	0,11	0,10	-	0,16
NiO	-	-	-	0,08	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-
CoO	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	0	-	-	0,02	-
Na ₂ O	-	-	-	-	-	0	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	99,59	99,46	100,32	99,21	97,13	99,47	99,62	98,74	99,47	99,50	100,21	99,74	99,55
N	4	3	6	3	3	1	2	17	2	16	5	2	1

15 – щелочные дайки (Ирландия); 16 – щелочные породы (Гренландия); 17 – трахииты (Австралия); 18 – пикритовые базальты (Италия); 19 – базальты (Ирландия); 20 – щелочный гранит (Гренландия); 21 – граниты (Ирландия); 22 – граниты (Шотландия); 23 – гнейсы (Мадагаскар, Зимбабве); 24 – гранулиты (Индия, Норвегия); 25 – гранули граниты в базальте (Венгрия); 26 – метакарбонаты в амфиболитах (Австрия); 27 – гейкилит, скарн (Гренландия); * FeO+Fe₂O₃.

практически чистый гейкилит состава $(\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05})\text{TiO}_3$ встречен в скарнах Восточной Гренландии.

Повышенная доля тематитового компонента наблюдается в ильменитах из тектолитов (до 12%).

При изучении с помощью микрозонда (определенено содержание Mn, Ti, V, Mg, Cr и Al) зерен обломочного ильменита из разных типов вулканических и плутонических пород установлено, что минерал из магматических интрузивных пород обогащен TiO_2 ($50 \pm 1\%$). Ильменит из фельзитов отличается содержанием MnO более 2%.

В процессе изменения происходят существенные трансформации в составе ильменита. В магматических условиях наблюдается образование полифазной каймы на зернах ильменита, состоящей в одних случаях из титаномагнетита и первовскита, в других – из пирит-рутинового агрегата и т.д.

В экзогенных условиях изменение выражается в увеличении содержаний TiO_2 и Fe_2O_3 (процесс лейкоксенитации), иногда – SiO_2 и Al_2O_3 (появление примеси глинистых частиц). Резко уменьшается при этом содержание FeO . Данный процесс протекает в течение нескольких стадий (образование гидратированного ильменита, псевдорутила, лейкоксена). Критерием для отнесения измененного ильменита к той или иной фазе является отношение $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe})$: <0,5 – ильменит; 0,5-0,6 – гидратированный ильменит; 0,6-0,7 – псевдорутил и 0,7-1,0 – лейкоксен. В ряде случаев изменение ильменита сопровождается увеличением содержаний MgO и MnO . Внутри измененных зерен ильменита наблюдаются различные фазы. Нередко сравнительно чистый ильменит с величиной $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe}) < 0,5$ окружен каймой лейкоксена. Более измененные зерна представлены псевдорутилом с остатками фаз ильменита. Иногда чистые ильменитовые зерна окружены оболочкой, обогащенной Al, Si и Fe (табл. 56). Кроме того, для измененного ильменита характерен гематитовый компонент.

Таблица 56

Содержание характерных компонентов в зернах измененных ильменитов из прибрежно-морских песков Австралии (по Frost et al., 1983), мас. %

N зерна	Фаза	TiO_2	FeO	Al_2O_3	SiO_2	Σ	$\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe})$
1	Гидрат. ильм.	57,93	43,42	0,32	0,03	101,70	0,55
"	"	55,46	43,18	0,32	0,06	99,02	0,53
"	Лейкоксен	94,15	4,92	0,56	0,16	99,79	0,94
"	"	72,69	17,28	4,08	4,18	98,23	0,79
2	Ильменит	51,23	49,05	0,15	0,04	100,47	0,48
"	Лейкоксен	85,60	6,51	2,42	0,56	95,09	0,93
3	Ильменит	50,42	46,27	0,16	0	96,85	0,50
"	Псевдорутил	59,21	31,88	1,22	0,48	92,80	0,63

Данные анализов свидетельствуют о том, что в ходе изменения ильменита его состав обогащается Si и Al, которые заимствуются из окружающей среды благодаря коллоидной форме нахождения некоторой части TiO_2 в лейкоксене.

Элементы-примеси. Индикаторами условий образования ильменита являются такие редкие элементы, как V, Nb, Zr, Sc, Hf, Ta, Cr, Ni.

Для ильменитов ультраосновных пород помимо Mg типичны Ni и Cr, основных и щелочных, кроме Mn, – Nb, Zr. Поэтому с целью геохимической типизации родоначальных пород дополнительно к отношению макрокомпонентов предложено использовать индикаторное соотношение элементов-примесей $(\text{Ni}+\text{Cr})/(\text{Nb}+\text{Zr})$.

И.П. Илупин и др. (1974) выявили на примере Якутии зависимость микроэлементного состава пикроильменитов от фациальной принадлежности кимберлитов. Так, ильменит из кимберлитов алмазной субфации отличается наименее высокой концентрацией Cr и Ni и минимальной – Mn. Ильменит пикритовой фации относительно обогащен Zr при уменьшении содержаний V, Co, Cu. Кроме того, различия в соотношениях элементов-примесей замечены для разных алмазоносных площадей (табл. 57).

Таблица 57

Средние концентрации элементов-примесей в пикроильменитах из трубок Далдынского алмазоносного поля (по Илупину и др., 1974), г/т

Трубка	Cr*	V	Ni	Zr	Cu	Co	Число анал.
Средняя	0,90	1900	1000	560	275	140	9
Ленинградская	0,52	1770	770	315	270	165	34
Южная	0,53	1950	960	390	270	150	22
Удачная	0,72	1720	1010	470	150	145	65

Примечание: * В процентах.

Zr и Nb изоморфно замещают Ti в структуре ильменита и характерны для щелочных пород. В ильмените из даек щелочного состава, обнаруженных на юге Гренландии, концентрации Zr достигают 3835 г/т, а Nb – 1055 г/т. В ильмените из карбонатитов Бразилии содержание Nb_2O_5 может достигать 0,88%. В акцессорном ильмените из гранитоидов концентрации (г/т) Nb в среднем составляют 2081, Ta – 262 (Ляхович, 1973).

В ильменитах Каларского габбро-анортозитового массива Алдано-Охотской анортозитовой провинции определены следующие содержания характерных элементов-примесей (г/т): Ni – 130-260, Co – 310-600, Sc – 52-78.

Содержания золота в ильменитах метаморфического происхождения определены в пределах 3,22-95,06, в среднем – 28,47 мг/т (по 5 нейтронно-активационным анализам) для зеленосланцевой фации и 3,07-14,46, в среднем 6,87 мг/т (по 4 анализам) – для эпидот-амфиболитовой фации.

Концентрации ртути в ильменитах из основных и средних пород интрузива Skaergaard (Гренландия) составляют 0,05-0,37 г/т.

Зональность. В ильмените щелочных пород отмечается уменьшение содержания циркония от ядра к краям зерен.

Для ильменита, присутствующего в составе ксенолитов в норитах Шотландии, установлено некоторое повышение содержания MgO на периферии зерен.

В ильменитах из гранитоидов Шотландии отмечено увеличение к краям зерен содержания марганца.

Для кимберлитовых и лампроитовых ильменитов характерна зональность, выражаяющаяся в обогащении краев зерен Fe_2O_3 (в одном из зерен содержание увеличивается от 8,6 в центре до 29,1% в краевой зоне) и обусловленная влиянием процессов окисления.

В ильмените из кимберлитов Заира края зерен обогащены Mg и Mn, но обеднены Fe^{2+} и Fe^{3+} . Такая зональность объясняется результатом реакции зерен ильменита с родоначальной кимберлитовой магмой. Предполагается также, что ильмениты, обогащенные Cr и Fe^{3+} , могут быть индикаторами присутствия алмазов в трубке. Однако для кимберлитовых трубок Заира это предположение не подтвердилось.

Изотопный состав. Определен изотопный состав кислорода в ильменитах из кимберлитов (табл. 58).

Таблица 58

Изотопный состав кислорода ильменитов Архангельской и Якутской кимберлитовых провинций (по Борщевскому, Лаверовой, 1991)

Архангельская провинция			Якутская провинция		
№ п/п	Площадь	$\delta^{18}\text{O}$	№ п/п	Площадь	$\delta^{18}\text{O}$
1	Кепинское поле	+6,5	1	Трубка Василеостровская	+4,2
2	«	+6,5	2	«	+4,0
3	«	+6,2	3	«	+4,6
4	«	+6,9	4	Трубка Сытыканская	+4,3
5	«	+3,3	5	Трубка Дальняя	+4,4
6	Соянское поле	+3,5	6	Трубка Кубанская	+4,4
7	«	+3,8			

Ильмениты с величинами $\delta^{18}\text{O}$ порядка $+6,5 \pm 0,4$ являются глубинными практически неизмененными разностями. Ильмениты с $\delta^{18}\text{O} = +4,3 \pm 0,3$ и $+3,5 \pm 0,3$ испытали сильное воздействие восстановительных флюидов, в состав которых входил газообразный водород. На основании этих данных сделан вывод о том, что кимберлитовые трубки подвергались гидротермальному преобразованию с участием флюидов водород-метанового состава.

КАССИТЕРИТ

Макрокомпоненты. Кристаллы кассiterита обычно отличаются высоким содержанием SnO_2 (более 95%). В то же время микрозондом всегда фиксируется присутствие Fe, Mn, Ta, Nb, Ti, W (табл. 59).

Содержания макрокомпонентов зависят от глубины минералообразования и рудной формации. Так, для месторождений кварц-гнейсовой формации отмечается увеличение содержания SnO_2 в кассiterитах из нижних горизонтов рудных тел.

Элементы-примеси. Многие элементы-примеси в кассiterите являются чуткими индикаторами РТ-условий и состава вмещающих пород (табл. 60).

Таблица 59
Химический состав касситерита отдельных месторождений мира, мас. %

Месторождение	Число анал.	SnO_2	WO_3	FeO^*	MnO	TiO_2	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Сумма
1	9	94,72	-	0,76	-	-	0,04	0,20	95,72
2	3	98,56	0,83	0,89	-	-	-	-	100,28
3	>50	97,54	-	0,72	0,07	0,30	0,72	0,51	99,86
4	“	95,95	-	0,98	0,23	0,01	1,15	1,47	99,79
5	“	95,96	-	0,03	0,62	0,01	1,45	1,78	99,85
6	“	97,93	-	0,56	0,02	0,39	0,53	0,57	100,00
7	“	95,00	-	1,39	0,02	0,42	1,07	1,91	99,81
8	“	96,32	-	1,12	0,02	1,06	0,57	0,85	99,94
9	“	98,98	-	0,24	0,01	0,60	0,01	0,16	100,00
10	“	98,68	-	0,13	0,01	1,00	0,01	0,15	99,98
11	“	98,23	-	0,27	0,01	1,08	0,01	0,37	99,97
12	“	99,46	-	0,11	0,01	0,33	0,01	0,07	99,99
13	“	98,03	-	0,30	0,01	1,37	0,01	0,26	99,98
14	“	98,90	-	0,07	0,01	0,88	0,01	0,06	99,93
15	“	97,18	-	0,62	0,02	1,30	0,19	0,66	99,97
16	“	97,32	-	0,14	0,01	2,25	0,01	0,12	99,85

Примечания: 1 – месторождения олова кварц-гнейсовой формации (по Бедокурову, 1978); 2 – рудопроявления Bi района Groverake (Великобритания), включения в пирите (по Ixer et al., 1996); 3–16 – месторождения Иберийского массива (Испания): 3 – Penouta, 4 – Golpejas, 5 – Las Navas, 6 – S.M. Sando, 7 – Barquilla, 8 – La Fregeneda, 9 – S. Finx, 10 – Sultana, 11 – Lumbrales, 12 – Calabor, 13 – Teba, 14 – El Gejo, 15 – El Serranito, 16 – La Parilla (по Murciego et al., 1997); - содержания не определялись.

Таблица 60

Среднее содержание основных элементов-примесей в касситеритах разного генезиса (по Иванову и др., 1973), г/т

Генезис	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Sc_2O_3	In_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2
Редкометаллические граниты	13261 (12)	17563 (9)	25 (11)	56 (11)	4000 (11)	5500 (11)
Редкометаллические пегматиты	14418 (68)	11846 (95)	4 (10)	3 (10)	7000 (10)	1200 (10)
Полевошпатовые метасоматиты	9450 (5)	16800 (5)	14 (5)	36 (5)	9700 (5)	6400 (5)
Скарны	30 (11)	40 (11)	5 (11)	14 (11)	5200 (11)	1200 (11)
Касситерит-кварцевый: грейзеновый	275(34)	6543(39)	100	150	7500	3300
кварцевый	518(115)	1841(136)	115	40	3000	5000
Касситерит-силикатный, касситерит-сульфидный	40 (43)	292 (160)	17 (16)	112 (118)	6100 (6600)	900 (2000)

Примечания: в скобках – число анализов; число анализов по Sc, In, Fe, Ti для грейзенового типа месторождений – 54, кварцевого – 102, касситерит-силикатного – 40, касситерит-сульфидного – 16.

Многие элементы-примеси в кассiterите имеют важное типохимическое значение. Так, концентрация ниobia в касситерите контролируется температурой: с повышением температуры возрастает и содержание Nb. Кроме того, оно возрастает с глубиной кристаллизации. Главным фактором, контролирующим содержание индия, является давление: с увеличением давления концентрация In снижается. Исходя из этого для оценки глубинности формирования касситеритового оруденения предложено использовать индикаторное отношение Nb/In (Нечаев, 1986). Для касситеритов оловорудных проявлений северо-западной части Украинского щита полевошпатового метасоматического типа минерализации (наиболее глубинных) данное отношение составляет 1,0-2,7 (в среднем 1,8), кварцевого грейзенового – 0,2-0,7 (0,5) и кварцевого трещинно-жильного – 0,2. Для данных касситеритов концентрации основных элементов-примесей составляют (г/т): Nb – 1000-30000, Ti – 650-11500, Mn – 50-10000, W – 300-40000, Ta – до 3500, In – 30-2000, Be – 1-500, Zn – до 3000, Sc – до 80, Y – 1-80.

Наиболее обогащены такими редкими элементами, как Nb и Ta, касситериты пегматитовых рудопроявлений (на примере Иберийского массива, Испания). Для них характерны содержания тантала до 6% и более, обусловленные микровключениями колумбита. Наоборот, титан характерен для касситерита кварцевых жил (до 3,4%), в пегматитовых касситеритах его содержание обычно снижается до 0,1% и менее.

Проблеме выявления элементов-индикаторов уровня эрозионного среза для месторождений касситерита уделено значительное внимание (Осипова, 1978). На примере многих месторождений показано, что с глубиной в касситерите повышается содержание не только In, но и W, Fe, Be. Обратная тенденция установлена не только для Nb, но и Sc, V, Ti, Cr (Осипова, Анахов, 1983). С учетом этого предложен ряд мультиплекативных показателей для оценки глубины эрозионного среза рудного тела. Например, для касситеритов Хинганского оловорудного месторождения использован следующий мультиплекативный коэффициент зональности: In·Mn·Pb·Zn·Zr/Sc·V·Cr·Be·Fe. Наиболее детальные исследования выполнены в Кавалеровском рудном районе (табл. 61).

На основе полученных данных Г.А.Осиповой (1978) предложено 16 мультиплекативных показателей, в разной мере чувствительных к глубине оруденения.

Изменчивость содержаний элементов-примесей в касситерите можно оценить по данным сравнительного изучения образцов из разных месторождений мира (табл. 62).

Особое внимание уделено проблеме концентрации урана в касситеритах. И.А.Загузиной и др. (1986) исследовано 55 оловорудных месторождений СССР, ЧССР, МНР, КНР, Малайзии и Австралии, сделано свыше 1000 определений (в основном методом осколковой радиографии). Концентрации урана в касситеритах обычно составляют от 0,01 до 20 г/т. Однако даже в одном зерне различия в содержаниях часто превышают два порядка (в разноокрашенных зонах). Основными носителями урана в касситерите являются микровключения. Содержание U в касситеритах существенно зависит от их окраски: чер-

ные разности обогащены ураном в 50 и более раз по сравнению с желтыми. Соответственно концентрация U в касситеритах меняется в зависимости от формации: в направлении от формации редкометалльных пегматитов к касситерит-сульфидной формации наблюдается отчетливая тенденция к снижению концентрации урана.

Таблица 61
Средние содержания элементов-примесей в касситеритах различных горизонтов месторождений Дальнего Востока (по Осиповой, 1978), п·10⁻⁴%

Горизонт	Число анал.	In	Sc	W	Nb	V	Ст	Be	Ti	Zr	Mn	Fe, %
Верхний	17	22	2	2400	29	72	42	1,1	2440	272	90	1,7
Средний	22	35	1,4	2770	31	31	33	0,9	1410	780	60	2,5
Нижний	16	73	1	2700	6	18	19	2,1	775	56	155	2,8

Таблица 62
Содержания примесей в касситеритах месторождений мира (по Clark et al., 1976), мас. %

Страна	FeO	MnO	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅
Уганда	0,01	-	-	-	-
ФРГ	0,05	-	0,06	0,02	0,02
Великобритания	0,13	-	0,06	0,05	-
Гана	0,12	-	0,73	1,03	0,03
Финляндия	0,15	-	0,10	-	-
Заир	0,16	0,01	0,20	0,75	0,07
Боливия	0,17	-	-	0,08	-
Бирма	0,38	0,34	-	3,69	2,29
Малайзия	0,49	0,01	-	0,05	0,14
Нигерия	0,57	0,01	-	-	-
Франция	0,59	0,04	0,49	0,06	1,99
Бразилия	2,27	0,17	0,04	13,67	0,51

Поскольку оловорудные месторождения являются одним из важных источников промышленного получения индия, его содержания в касситеритах также представляют интерес. Детальное изучение в этом отношении касситерита Правоурмийского месторождения, относящегося к касситерит-кварцевой формации, не позволило выявить разностей с повышенными его концентрациями (среднее содержание In 7,2 г/т). При этом от ранних генераций касситерита к более поздним концентрации In уменьшаются (от 11-13 до 5-8 г/т) (Гавриленко, Погребс, 1992).

Концентрации ртути в касситерите незначительные – не более 7·10⁻⁷%.

В касситеритах кварцево-жильных и грейзеновых месторождений оловянного рудного поля Дупанлин (провинция Гуанси, КНР) содержания W, Fe, Nb, Ta, Mn, In, As, TR имеют обратную корреляцию с содержанием SnO₂. Кассите-

рит грейзенов, по сравнению с таковыми кварцевых жил, обогащен TR, Fe, W, Mn, Nb, Ta, In и Sc, но обеднен As и Sb.

Вольфрам является одним из главных элементов-примесей в кассiterите (табл. 63). Природа его нахождения в кристаллической решетке считается изоморфной. Вообще изоморфная форма нахождения типична для многих элементов-примесей касситерита, в частности для Fe, Mn, Nb, Ta.

Таблица 63

Содержания элементов-примесей в касситерите месторождения Соболиного (касситерит-силикатная формация) (по Гавриленко и др., 1986), г/т

Рудное тело	W	Nb	Sc	In	Bi	Число проб
Соболиное	365	144	4,6	17,3	4,1	31
Ленинградское	332	158	4,7	14,0	1,9	30

Зональность. Для касситерита характерно зональное строение, проявляющееся в чередовании темных и светлых зон. Обычно эта зональность имеет ритмический характер. Главными примесями, присутствующими в темных зонах в повышенных количествах, являются Fe и Ti. Кроме того, в темноокрашенных зонах присутствуют в заметных количествах Mn, Nb, Ta. Светлые зоны в химическом отношении сравнительно «чистые». Однако имеются и исключения из данной закономерности. Наглядное представление о зональности химического состава касситерита можно получить на примере ряда месторождений Иберийского массива Испании (табл. 64).

Таблица 64

Химический состав темных и светлых зон касситерита в месторождениях Испании (по Murciego et al., 1997), мас. %

Месторождение	Зона	SnO ₂	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	FeO*	MnO
Penouta	Темная	95,93	0,58	1,32	0,81	1,11	0,12
«	Светлая	99,14	0,02	0,11	0,22	0,32	0,02
Golpejas	Темная	93,26	0,01	1,76	2,68	1,56	0,43
«	Светлая	98,64	0,01	0,53	0,27	0,41	0,03
Las Navas	Темная	93,85	0,01	2,42	2,39	0,05	1,06
«	Светлая	98,06	0,01	0,47	1,17	0,02	0,19
Barquilla	Темная	92,32	0,45	1,91	2,85	2,16	0,02
«	Светлая	97,68	0,38	0,23	0,97	0,62	0,01
La Fregeneda	Темная	93,84	1,64	1,02	1,51	1,86	0,03
«	Светлая	98,80	0,48	0,11	0,19	0,37	0,01

В приведенном примере отчетливо проявляется обогащенность темных зон Fe, Nb, Ta, Ti, Mn, вследствие этого в них становится существенно меньше Sn (на 3-5%).

Зональность в распределении концентраций урана в касситеритах иногда вызвана чередованием слоев роста. В ряде случаев при этом обнаруживается секториальная зональность: одни грани более обогащены примесями, чем другие. Например, ураном относительно обогащены грани пинакоида {001} по

сравнению с гранями дипирамиды {hhl}. Содержания урана внутри пирамид роста одной и той же грани меняются во времени.

В пегматитовых и рудных жилах, генетически связанных с герцинскими гранитоидами Португалии, касситерит характеризуется наличием темных зон, обогащенных Fe, Nb и Ta, и геохимически относительно «чистых» светлых зон. В касситеритах из вольфрам-оловянных жил различия указанных зон менее контрастные, но более заметно проявляются с учетом содержаний титана.

КИАНИТ

Макрокомпоненты. Содержания главных компонентов в кианите варьируют не столь значительно. К основным элементам в качестве главных компонентов обычно добавляются Cr, Fe и Ti (табл. 65).

Таблица 65

Химический состав кианита по данным микрозондовых анализов, мас. %

Оксид	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	37,43	36,78	36,53	37,09	36,8	36,7	36,6	37,0	36,6
TiO ₂	-	0,02	0,07	0,02	0,11	0,02	0,02	0,03	0,03
Al ₂ O ₃	62,83	56,14	62,19	62,59	63,1	62,8	62,3	63,7	62,3
Cr ₂ O ₃	-	6,99	0,31	0,40	0,04	0,13	0,07	0,05	0,08
FeO*	0,23	0,58	0,51	0,09	0,26	0,18	0,13	0,13	0,22
MnO	-	-	0	-	0,01	0	0	0	0
MgO	-	-	-	-	0,07	0,02	0,01	0,01	0,02
CaO	-	0,02	-	-	0	0,01	0	0,01	0
Сумма	100,49	100,53	99,61	100,2	100,4	99,9	99,1	100,9	99,3

Примечания: 1 – дюмортьеритовые кварциты Бразилии, 2 – включение Сг-кианита в гранате из эклогитов Франции, 3 – кристаллические сланцы архейского гнейсового комплекса Индии, 4 – Сг-кианит из пегматитов Мозамбика, 5–9 – кианитсодержащие эклогитовые нодули из кимберлитов Южной Африки.

Особое место занимает хромовый кианит, обнаруженный, в частности, в качестве включений в гранате из эклогитов Центрального Французского массива (см. табл. 65). В нем содержание хрома достигает почти 7 %, причем Cr практически полностью изоморфно замещает Al. Кроме того, кристаллы кианита здесь содержат включения хромового рутила с содержанием Cr₂O₃ 0,47-0,68 %. В этом же минерале повышено содержание Fe³⁺. Отмечено, что увеличение содержания хрома сопровождается повышением интенсивности голубой окраски. Однако в кианитсодержащих эклогитовых нодулях из кимберлитов Южной Африки наиболее интенсивная голубая окраска наблюдается в кианитах с повышенным содержанием Fe₂O₃. Высокое содержание Cr в кианите считается признаком высокого давления в период образования минерала (> 10 кбар). В научной литературе имеются сведения о находке кианита с содержанием Cr₂O₃ до 12,86 % и Fe₂O₃ до 4,8 %. Установлено также, что повышенное содержание Cr приводит к повышению плотности зерен кианита (до 3,70 г/см³).

Элементы-примеси. Помимо Cr, Fe, Ti, Mn, Mg и Ca, содержания которых фиксируются данными микрозондовых анализов, в кианитах встречается большое количество редких элементов.

Например, в кианите с несколько повышенным содержанием хрома (см. табл. 65) из пегматитов Мозамбика обнаружены следующие элементы-примеси (ppm):

V	- 167	Ga	- 15	Sr	- 3,0	Sn	- 0,45	Pr	- 0,25
Ba	- 82	Cu	- 13	Nb	- 3,0	Co	- 0,36	Mo	- 0,24
Ge	- 59	Pb	- 10	Rb	- 1,4	Sb	- 0,35	Cs	- 0,17
Zn	- 41	Ni	- 9	Bi	- 1,1	La	- 0,35	Tl	- 0,17
Zr	- 32	W	- 5	Er	- 0,56	Yb	- 0,33	Y	- 0,15
Sc	- 24	Cd	- 4	Se	- 0,50	In	- 0,25		

Наиболее детально изучено распределение герmania в зернах кианита из метаморфизованных пород нижнего протерозоя Кольского полуострова (Сафонов, 1984). Определения выполнены с помощью количественного спектрального анализа. Отмечено, что в кристаллических сланцах кианит наряду со ставролитом является основным концентратором Ge. По результатам семи анализов содержания Ge в свите хизовара (PR_1) колеблются в пределах 17,5-35,5 г/т, среднее – 24,87 г/т. Для кианитов из свиты кейв того же возраста колебания концентраций Ge составили 6,4-13 г/т, среднее из восьми определений – 9,58 г/т.

Зональность. Зональность зерен кианита из метаморфических пород Швейцарии выявлена в ходе изучения процесса метаморфической дифференциации. Наиболее заметные изменения прослежены по содержанию Fe_2O_3 . Анализы на микрозонде выполнены по траверсам, ориентированным перпендикулярно плоскостям спайности. Содержание Fe_2O_3 последовательно увеличивается от 0,3% в краевых зонах до 1,18% - в ядре. Аналогичные траверсы, заданные параллельно плоскостям спайности, показывают такой же тренд изменения концентрации Fe_2O_3 : от низких значений в краях до повышенных – в ядре. Однако указанная зональность прослеживается только в части кристаллов. В остальных содержание Fe_2O_3 оказалось примерно одинаковым в различных частях кристаллов (порядка 0,3%), что объясняется их разным возрастом. Механизм формирования зональности химического состава кианита объясняется диффузией атомов железа из краевых зон кристалла в боковые породы в ходе метаморфизма (Bramwell, 1985).

В хромовом кианите установлена зональность в распределении содержаний Cr_2O_3 ; в ядре отмечено максимальное значение (6,99%), а в краях оно снижено до 1,1%.

КИНОВАРЬ

Макрокомпоненты. Химический состав киновари сравнительно постоянный и соответствует теоретической формуле. Однако в большинстве анализов устанавливается некоторый избыток серы. К числу макрокомпонентов

иногда относятся Se и Zn, содержания которых могут достигать и даже превышать 1%.

Элементы-примеси. Среди элементов-примесей наиболее характерны халькофильные элементы (Se, In, Ag, Au, Zn, Cu, Pb, Bi и др.). Они присутствуют в минерале в виде микровключений и частично в изоморфной форме. Отмечается, что ранние генерации киновари характеризуются более высокими содержаниями элементов-примесей по сравнению с более поздними. Переотложенные и гипергенные разности обеднены ими.

Селен является наиболее характерным типоморфным элементом, содержания которого резко варьируют в разных типах месторождений (табл. 66).

Таблица 66
Среднее содержание элементов-примесей в киновари месторождений
Средней Азии (по Великому и др., 1973), г/т

Тип месторождений	Se	Tl	Ga	Ge	In	Au
Кварц-флюорит-антимонит-киноварный	1315 (214)	1,7 (38)	1,0 (24)	0,5 (24)	0,47 (23)	0,29 (6)
Карбонат-киноварный	543 (50)	6,4 (19)	1,2 (15)	1,8 (14)	0,31 (13)	1,75 (4)
Кварц-диккит-(антимонит)-киноварный	118 (12)	3,1 (15)	3,8 (6)	1,7 (7)	0,34 (5)	0,14 (2)
Кварц-Mg-карбонат-киноварный	30,4 (23)	6,4 (5)	0,8 (5)	0,5 (4)	0,08 (5)	0,05 (1)
Кварц-карбонат-киноварь-антимонитовый	8,5 (2)	6,0 (15)	1,4 (8)	0,6 (7)	0,43 (8)	0,64 (2)

Примечание: в скобках – число анализов.

Кроме того, концентрация селена в киновари контролируется геохимической спецификой металлогенической провинции, физико-химическими условиями среды минералообразования и др.

Изучено также распределение в киновари некоторых благородных металлов на примере ряда ртутно-сурьмяных месторождений (табл. 67).

Таблица 67
Содержание благородных металлов в киновари из ртутно-сурьмяных месторождений (по Вершковской и др., 1986), г/т

Тип месторождения	Число проб	Au	Pt	Pd	Rh
Ртутно-сурьмяные с ртутистым Au	13	0,25	0,42	0,022	0,029-0,063
Рудопроявления с киноварной минерализацией	10	0,135	1,0	0,04	0,004
Ртутные месторождения кварц-диккитового типа	15	0,023	0,63	0,01-0,22	0,018

В некоторых месторождениях (например Хайдарканском) содержания Au в киновари на порядок выше, т.е. составляют несколько граммов на тонну.

Постоянно присутствует в киновари серебро. Максимальные его концентрации (в среднем 40 г/т) наблюдаются в ранних генерациях киновари, которые

образуются совместно с антимонитом и кварцем. В поздних генерациях серебра в несколько раз меньше (в среднем 15 г/т). В отдельных карбонатно-киноварных месторождениях концентрация Ag в киновари достигает 90 г/т.

Повышенные концентрации цинка (иногда до 1% и более) скорее всего связаны с наличием включений сфалерита. Они характерны для поздней, более темной генерации киновари.

КОЛУМБИТ-ТАНТАЛИТ

Макрокомпоненты. Состав колумбита-танталита чрезвычайно изменчив в связи с широко проявляющимися изоморфными замещениями (табл. 68).

Таблица 68

Химический состав колумбита-танталита, мас. %

Оксид	1	2	3	4	5	6	7	8
Nb ₂ O ₅	64,35	43,73	40,38	60,73	70,5	55,91	51,61	12,72
Ta ₂ O ₅	12,52	36,82	41,09	4,19	9,52	17,01	28,24	51,24
TiO ₂	1,23	0,94	0,16	4,10	0,53	4,99	0,85	9,04
ZrO ₂	0,21	-	-	-	-	-	-	-
HfO ₂	<0,01	-	-	-	-	-	-	-
UO ₂	0,37	-	-	-	0,04	-	-	-
ThO ₂	0,05	-	-	-	-	-	-	-
SnO ₂	0,13	0,40	0,02	-	-	0,11	0,60	7,83
WO ₃	-	-	1,61	10,59	-	3,65	-	5,76
Y ₂ O ₃	0,22	-	-	-	-	-	-	-
Sc ₂ O ₃	-	-	-	1,27	-	0,80	-	0,75
FeO*	9,87	12,99	0,93	7,29	5,06	14,98	12,24	4,78
MnO	10,85	5,14	15,54	10,70	14,93	3,60	5,60	7,96
ZnO	0,18	-	-	-	-	-	-	-
CaO	0,06	0	-	-	-	-	-	-
Сумма	100,04	100,02	99,73	98,87	100,58	101,05	99,14	100,08
N	18	1	14	9	1	1	1	2

Примечания: 1 – колумбит-танталит из редкометалльных гранитоидов Египта, 2 – ферротанталит из даек гранитных пегматитов Северной Швеции, 3 – марганцевый колумбит из апилита Meldon, Devonshire (Великобритания), 4 – колумбит из кварцевых жил, прорезающих гранитоиды, месторождение Cragg Fell (Великобритания), 5 – колумбит в калийшпатовом граните Victoria Range (Новая Зеландия), 6 – колумбит из пегматитовой жилы Cornwell (Великобритания), 7 – колумбит из пегматитов района Mashad (Иран), 8 – танталит из пегматитов Северной Суматры (Индонезия); – содержания не определялись.

Состав колумбита-танталита предложено оценивать по положению анализов на квадратной диаграмме с вершинами FeNb₂O₆ – MnNb₂O₆ – FeTa₂O₆ – MnTa₂O₆ (рис. 19). Наиболее общими количественными характеристиками его состава являются отношения Ta/(Ta+Nb) и Mn/(Mn+Fe). Колумбиты из метасоматически измененных гранитов имеют значения Ta/(Ta+Nb)=0,01-0,15 и

величины Mn/(Mn+Fe)=0,2-0,95. Помимо низкого содержания тантала для них характерны высокие содержания Ti, U, Y. Обогащенные марганцем колумбиты (манганоколумбиты) обычно встречаются в апикальных частях апогранитов (зоны альбитизации). Отмечена тенденция к обогащению колумбита-танталита Mn и Ta в процессе прогрессивного фракционирования гранитоидов.

Присутствие вольфрама в колумбите-танталите типично для пород, обогащенных W. Данный элемент наряду с Ti изоморфно замещает Nb и Ta. В образцах минерала с повышенным содержанием Sc последний изоморфно замещает Mn и Fe. В сильноуреинизированных гранитах, сопровождающихся оловянной и вольфрамовой минерализацией, характерным макрокомпонентом колумбита-танталита, кроме W, является также Sn, содержание которого достигает в ядре почти 10% (например, в двуслюдяных гранитах острова Суматры).

Колумбит-танталит подвергается процессу метамиктного распада. Такие разности содержат повышенные концентрации U и Th (до нескольких процентов).

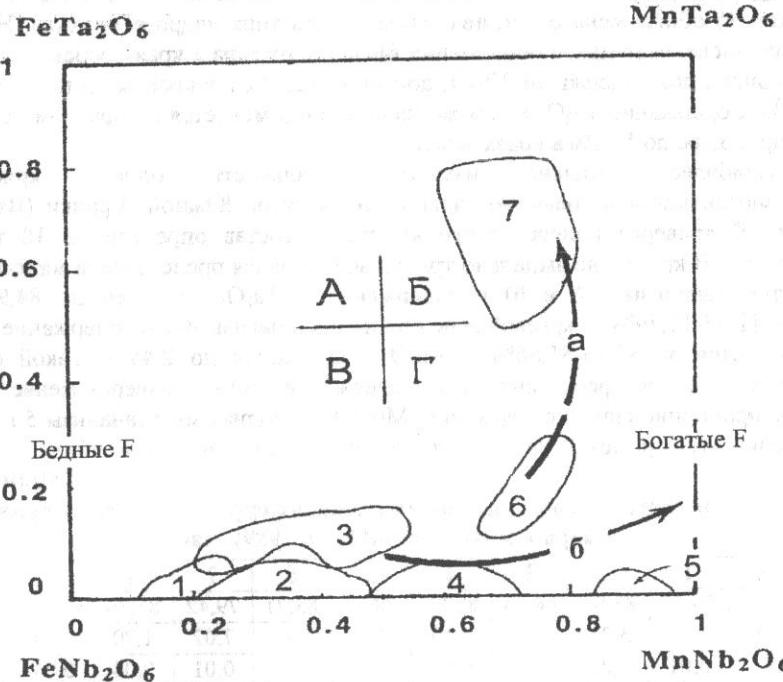


Рис. 19. Квадратная диаграмма состава колумбита-танталита из редкометалльных гранитоидов Египта с полами: А – ферротанталита, Б – манганоколумбита, В – магнитного колумбита, Г – манганоколумбита; тренды изменения состава: а – из флюида с преобладанием F, б – из флюида F-Li состава; районы: 1 – Um Naggat, 2 – Mueilha, 3 – Abu Rusheid, 4 – Bakriya, 5 – Um Ara, 6 – Nuweibi, центральные зоны кристаллов, 7 – там же, периферические зоны (по Abdalla et al., 1998).

Аксессорный колумбит гранитоидов имеет железистый состав ($\text{FeO}/\text{MnO}=2,5-21$), в то время как отношение Ta/Nb зависит от металлогенической специализации интрузива. Имеются также характерные типохимические признаки для колумбит-танталита из разных типов пегматитов. Колумбиты, связанные с щелочными гранитами и сиенитами, содержат мало тантала и относятся к железистым разностям. Для последних нередко отмечается высокое содержание титана (содержание TiO_2 достигает 13%). Примером являются титаноколумбиты ряда районов России. Ниобиевыми и железистыми разностями являются также колумбиты из карбонатитов (Типоморфизм минералов, 1989).

Элементы-примеси. Как видно из предыдущего материала, наиболее характерными элементами-примесями в колумбит-танталитах являются Sn, W, Sc, U, Ti, Th, Zr, Y, Zn. В некоторых типах пород колумбит-танталит характеризуется высокими концентрациями TR – до нескольких процентов (например, в карбонатитах и щелочных гранитах). Для титаноколумбитов типична примесь магния.

Зональность. В колумбитах-танталитах из мелдонского аплита (Великобритания) обнаружена отчетливая зональность типа «ядро-оболочка». Наблюдается последовательное обогащение танталом от ядра к краям зерен. Так, в ядрах кристаллов содержание Nb_2O_5 достигает 62,5%, а в краевых зонах – только 30,7%. Содержание Ta_2O_5 в том же направлении меняется в обратном порядке: от 16,9 в ядре до 51,3% в краях зерен.

Наиболее детально изучена зональность одного кристалла мanganотанталита из редкometалльных пегматитов Южной Африки (Baldwin, 1989). В траверсе поперек этого кристалла состав определен в 10 точках (табл. 69). В кристалле выделено три зоны. Основная представлена мanganотанталитом (анализы 1-4 и 6) с содержаниями Ta_2O_5 от 83,86 до 84,95% и $\text{MnO}=12,33-12,49\%$. В краевой зоне кристалла (анализы 8-10) содержание Ta_2O_5 повышается до 85,13-85,86%, а MnO – снижается до 2,44%. Такой состав соответствует уже ферротанталиту. Содержание FeO по траверсу меняется обратно пропорционально содержанию MnO . Переходная зона (анализы 5 и 7) характеризуется промежуточным составом, но более близка к колумбиту.

Таблица 69

Изменение состава зерна мanganотанталита-ферротанталита по траверсу от ядра к краю (по Baldwin, 1989), мас. %

Оксид	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Ta_2O_5	84,11	83,86	84,95	83,88	78,72	83,71	79,42	85,30	85,13	85,86
Nb_2O_5	3,06	3,03	3,02	3,15	7,68	3,14	7,02	1,70	1,78	1,38
TiO_2	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,04	0,04	0,01
WO_3	0,41	0,41	0,45	0,44	0,29	0,37	0,33	0,39	0,43	0,63
UO_2	0,07	0,10	0,04	0,13	0,12	0,07	0,57	0,04	0,10	0,07
MnO	12,38	12,33	12,49	12,35	9,91	12,37	10,00	2,41	2,43	2,46
FeO	1,19	1,17	1,16	1,20	4,23	1,19	3,98	11,37	11,24	11,18
Сумма	101,2	100,9	102,1	101,2	101,0	100,9	101,3	101,2	101,1	101,6

Примечание: 1 – 10 – анализы вдоль траверса.

Танталит из пегматитов, генетически связанных с сильно greizенизованными двуслюдяными гранитами Северной Суматры, также обнаруживает отчетливую зональность при переходе от центральной зоны кристалла к краевой (табл. 70). Однако в данном случае зональность химического состава обусловлена резким изменением содержаний примесных компонентов – особенно Ti, W и Sn.

Наконец, зональность колумбита-танталита может быть обусловлена процессами метамиктного изменения. При этом образуются зоны, в которых первичный состав в разной степени преобразован метамиктными процессами (табл. 71). Измененные зоны отличаются дефицитом UO_2 и ThO_2 по сравнению с неизмененными.

Таблица 70

Состав зонального зерна танталита из пегматитов Суматры
(по Clarke, Beddoe-Stephens, 1987), мас. %

Зона	Ta_2O_5	Nb_2O_5	WO_3	TiO_2	SnO_2	Sc_2O_3	FeO^*	MnO	Сумма
Ядро	56,46	8,15	4,44	7,53	9,26	0,80	4,62	8,19	99,45
Край	55,98	7,29	7,09	10,54	6,41	0,69	4,94	7,72	100,66

Таблица 71

Состав зон метамиктного колумбита из гранитоидов Австралии
(по Ewing, 1976), мас. %

Зона	Nb_2O_5	Ta_2O_5	TiO_2	UO_2	ThO_2	MnO	FeO^*	Сумма
Измен.	40,19	38,35	0,63	0,40	0,03	9,99	6,69	96,28
Неизм.	41,17	38,95	0,69	1,48	0,08	10,00	6,44	98,81

КОРУНД

Макрокомпоненты. В число макрокомпонентов, кроме глинозема, входят иногда SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 (табл. 72).

Отмечено, что вторичный корунд, который развивается в виде реакционных кайм вокруг кианита в эклогитовых нодулях из кимберлитов Южной Африки, имеет более высокие содержания Fe_2O_3 и Cr_2O_3 по сравнению с первичным.

Элементы-примеси. Кроме обычных для корундов элементов-примесей (Fe , Cr , Ti , Si , реже Mn , Mg , Ca , Na) могут присутствовать и другие, причем как в изоморфной форме, так и в виде микровключений других минералов (Ga , Ge , Sc , TR , Y , Zr и др.).

Зональность. В корундах метаморфического происхождения иногда наблюдается зональность химического состава, выражаяющаяся в некотором обогащении краевых зон кристаллов Fe_2O_3 и TiO_2 . Соответственно в краях кристаллов отмечается некоторый дефицит Al_2O_3 .

Таблица 72

**Химический состав зерен корунда
по данным микрозондовых анализов, мас. %**

Оксисел	1	2	3	4	5	
SiO ₂	0,52	0	0	0,03	-	0,01
TiO ₂	0,26	0,03	0,13	0,02	0	0,15
Al ₂ O ₃	97,43	99,82	99,04	95,75	99,1	98,7
Cr ₂ O ₃	-	0,11	0	0,34	0,07	0,08
Fe ₂ O ₃	0,34	0,79	0,98	4,31	0,57	0,80
MnO	0,01	0	0	0,07	0	0
MgO	0	0	0	0,19	0	0
CaO	0,01	0	0	-	0,02	0
Na ₂ O	0,03	0	0	0,01	-	-
K ₂ O	0	-	-	0,01	-	-
F	0	-	-	-	-	-
Сумма	98,60	100,75	100,15	100,73	99,76	99,73
						100,17

Примечания: 1 – корундсодержащие породы в кварцевых порфирах (Тасмания), 2 – сапфиринсодержащие породы гранулитовой фации метаморфизма (Норвегия), 3 – корнерупиновые слои в гнейсах (Мадагаскар), 4 – ксенолиты метаморфических пород в норитах (Шотландия), 5 – эклогитовые нодулы в кимберлитах Южной Африки; - содержания не определялись.

ЛЕЙКОКСЕН

Макрокомпоненты. Лейкоксен как продукт изменения различных титанистых минералов имеет разнообразный состав, который определяется химическим составом исходного минерала, генезисом лейкоксена (метасоматический, эптермальный, гипергенный, метаморфогенный), составом вмещающих пород и т.д. (табл. 73).

Среди лейкоксенов преобладают продукты изменения ильменита, для которых значения Ti/Ti+Fe составляют 0,7-1,0. Кроме того, распространены продукты изменения сфена (например, лейкоксен Яргского месторождения), пировскита, рутила, анатаза, брукита, титаномагнетита и т.д.

Химический состав лейкоксенов сильно варьирует в зависимости от состава первичного минерала и способа его преобразования. Так, для продуктов изменения ильменита характерны практическое отсутствие закисного железа и обратная зависимость между содержаниями TiO₂ и Fe₂O₃. Установлено также повышение содержания воды с увеличением титанистости лейкоксена. Нередко отмечается увеличение содержания Al и Si (до 4,1% Al₂O₃ и 4,2% SiO₂), что обусловлено их заимствованием из вмещающих пород (Frost et al., 1983). На первой стадии изменения ильменита происходит электрохимическая коррозия, вызываемая действием подземных вод, которая приводит к переходу закисного железа в окисное, а также удалению 1/3 части Fe³⁺ из решетки ильменита. На этой стадии образуется псевдорутил. На второй стадии за счет последующего удаления железа частично удаляется и кислород, что определяет образование

рутила. Данная стадия совершается в кислых растворах. Далее титан частично возвращается при подходящей pH в форме коллоидной TiO₂. Коллоид сорбирует также Al и Si из растворов.

Трансформации сопровождаются выносом окиси кальция. Кремнезем же остается в структуре лейкоксена в виде включений кварца. Кроме того, в новообразованиях лейкоксена возрастает содержание глинозема, оксидов железа и воды.

В лейкоксенах, образованных при изменении титано-танталониобатов, наблюдаются высокие концентрации Nb₂O₅, Ta₂O₅, SiO₂ и очень высокое содержание воды.

Наиболее высокие содержания двуокиси титана отмечаются в лейкоксенах, являющихся продуктами изменения ильменита и пировскита.

Таблица 73

Химический состав лейкоксена, мас. %

Оксисел	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	0,07	3,04	-	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	0,41	-	-	-
P ₂ O ₅	-	0,02	-	-	-	0,01	-	-	2,0	-
V ₂ O ₅	-	0,07	-	-	0,73	-	-	-	-	-
SiO ₂	1,23	0,45	39,87	11,55	12,86	29,2	15,59	-	13,6	-
TiO ₂	80,64	81,46	55,26	71,15	64,38	63,9	55,89	82,5	52,6	59,57
Al ₂ O ₃	2,48	0,95	0,47	3,34	14,23	3,5	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	0,06	-	-	0,45	0,01	-	-	-	2,97
Fe ₂ O ₃	11,69	11,07	0,50	8,90	2,80	1,0	-	5,6	-	22,84
TR ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,08	-	2,3	-	-
FeO	-	0,79	0,01	1,19	0,11	-	-	-	-	4,10
MnO	-	0,06	0,06	-	-	-	-	-	-	-
MgO	-	0,13	0,07	-	0,73	0,06	-	-	-	-
CaO	-	0,03	0,73	0,24	0,17	0,31	-	1,2	14,6	-
Na ₂ O+K ₂ O	-	-	-	-	-	0,31	-	-	12,4	-
H ₂ O	-	0,43	0,31	0,88	3,59	-	6,16	-	2,9	-
S	-	-	-	-	-	0,11	-	-	-	-
ППП	-	1,33	1,35	0,40	-	-	-	4,5	-	-
Сумма	96,04	96,85	98,63	97,65	100,05	98,56	81,09	96,1	98,1	89,48
N	5	22	1	4	1	26	1	1	1	1

Примечания: 1 – прибрежно-морская россыпь (Австралия) (Frost et al., 1983); 2 – россыпи Украины; 3 – россыпь Тимана; 4 – россыпи Западной Сибири; 5 – россыпь Дальнего Востока (Жердева, Абулевич, 1964); 6 – Яргское месторождение (Гернгардт, 1969); 7 – Ловозерский щелочный массив; 8 – Уганда; 9 – США (Жердева, Абулевич, 1964); 10 – россыпь Западной Сибири.

Определенное влияние на состав лейкоксена оказывают и условия его образования. Так, в ходе эпимеральных процессов происходит разрушение кристаллической решетки ранее существовавшего титанового минерала и выщелачивание Na, Ca, Sr, Si, TR и ряда других подвижных элементов. В гипергенных условиях наблюдается окисление двухвалентного железа ильменита и вынос образовавшегося трехвалентного элемента. При метаморфизме происходит сорбционная кристаллизация титана, находящегося в рассеянном состоянии в глинистых породах, с захватом минералов вмещающих пород и соответствующим изменением состава лейкоксена.

Наиболее высокие содержания TiO₂ отмечены в лейкоксенах россыпей Приднепровья. Здесь они составляют около 90%. Из других компонентов присутствуют Fe₂O₃ (1,86-3,66%), FeO (0,57-1,2%) и H₂O (0,38-0,49%).

Элементы-примеси. Характерными элементами-примесями в лейкоксене являются редкие земли, Sc, U, Th, Zr, Y, V и др. Для лейкоксенов, образованных из ильменитов, характерны Cr, Nb, Ta, Cu, Pb. Ассоциации малых элементов определяются также характером шлихогеохимической провинции. Например, для лейкоксенов территории Среднего Приднепровья установлены повышенные концентрации Pb, Li, Sr, Зауралья и Западной Сибири – TR, Северного Урала – Mn, Zn, Cr, Ga (Жердева, Абулевич, 1964).

В лейкоксенах Яргского титанового месторождения всегда присутствуют редкие земли (Σ TR₂O₃) в количестве до 0,34%, Nb₂O₅ – до 0,092% и Ta₂O₅ – 0,0075%. Характерны также P, S, Cr, Na, K (см. табл. 73). Концентрации тория составляют 0,007 – 0,06 %, урана – 0,007 %. Количественным спектральным анализом установлены содержания Sc от 0,0005 до 0,005 %, в среднем 0,002 % (по 30 анализам). Полуколичественным спектральным анализом выявлены (в %): Zr (0,1-0,3), Y (0,03), Zn (0,003), Cu (0,003), V (0,001), Pb (0,001-0,002), Sn (0,0001).

Среди редкоземельных элементов преобладает подгруппа легких лантаноидов (Гернгардт, 1969) (% от суммы TR₂O₃):

La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	(Eu+Gd) ₂ O ₃	(Tb+Dy) ₂ O ₃	Σ
13,1	49,5	6,8	16,2	4,7	4,6	6,5	101,4

Характерной особенностью состава редких земель лейкоксенов Яргского месторождения является наличие одного резко выраженного цериевого максимума. Такой же максимум отмечен для сферов щелочных пород Хибин, парagneisов Якутии, габбро, тоналита и гранитов ряда интрузивных массивов Урала.

Для лейкоксена современного аллювия бассейна р. Волги (Чувашская Республика) концентрации элементов-примесей ($\text{p} \cdot 10^{-3}\%$) по данным полуколичественного спектрального анализа составили:

P – 400	Ba – 30	Cu – 7	Ni – 1
Mn – 70	Pb – 20	Sb – 4	W – <1
Cr – 60	Zr – 18	Ga – 2	Co – <1
Nb – >30	Zn – 10	Sc – 1,5	Bi – 0,2
V – 30	Sn – 10	Mo – 1,5	Ag – 0,1

ЛОПАРИТ

Макрокомпоненты. Для лопарита характерно большое разнообразие соотношения редкоземельных элементов.

Все приведенные в табл. 74 анализы свидетельствуют о принадлежности минерала к серии твердых растворов, крайними членами которых являются перовскит (CaTiO₃), лопарит (Na_{0,5}TR_{0,5}TiO₃) и лузшит (NaNbO₃). На соответствующей треугольной диаграмме (рис. 20) показано количественное соотношение между ними (Platt, 1994). В частности, для анализа 8 (см. табл. 74) это соотношение таково (%): лопарит – 70,8, лузшит – 27,1 и перовскит – 2,1; для анализа 3 – 51,1:4,2:44,7.

Таблица 74

Состав кристаллов лопарита по данным микрозонда
(по Platt, 1994; Campbell et al., 1997), мас. %

Оксисел	1	2	3	4	5	6	7	8
Nb ₂ O ₅	10,51	10,58	3,43	7,49	8,29	10,50	14,77	20,98
Ta ₂ O ₅	0,59	0,44	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	0,01	0,04	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	37,29	37,33	48,11	42,69	41,98	40,55	37,61	32,44
SnO ₂	0,04	0,05	-	-	-	-	-	-
ThO ₂	1,16	1,16	-	-	-	-	-	-
UO ₂	0,08	0,26	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0	0,07	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	0,17	0,20	0,86	0,88	1,54	0,87	0,28	0,71
Y ₂ O ₃	0,07	0	-	-	-	-	-	-
La ₂ O ₃	9,38	9,64	5,51	5,20	5,42	7,61	8,18	9,94
Ce ₂ O ₃	17,78	18,18	13,39	15,45	15,25	15,35	19,44	18,06
Pr ₂ O ₃	1,92	1,92	0,93	1,61	1,64	1,28	2,32	1,67
Nd ₂ O ₃	5,11	5,00	4,88	6,81	7,68	4,09	4,37	2,76
Sm ₂ O ₃	0,26	0,40	-	-	-	-	-	-
Gd ₂ O ₃	0,62	0,72	-	-	-	-	-	-
CaO	2,50	2,53	14,87	10,59	9,24	10,90	3,08	2,70
SrO	3,46	2,99	0,32	0,24	0,32	0	0	0
Na ₂ O	9,49	9,27	7,17	7,62	7,98	7,87	9,95	10,74
Сумма	100,44	100,78	99,47	98,58	99,34	99,02	100	100

Примечания: 1 – Nb-лопарит из сиенитов комплекса Gardiner (Гренландия), центр зерна; 2 – то же, периферия зерна; 3-8 – лопариты из карбонатитов комплекса Schryburt Lake (Канада); 3 – Ca-лопарит, 4-6 – Ca-Nb-лопарит, 7 – Nb-Ca-лопарит, 8 – Nb-лопарит; - содержания не определялись.

Детальные исследования, проведенные на примере Мурунского щелочного комплекса (Якутия), показали, что лампроиты здесь содержат минералы изоморфных рядов лопарит-перовскит-лузшит-таусонит (SrTiO₃) (рис. 21). Аналогичный лопарит присутствует в карбонатитах щелочного комплекса Бразилии (табл. 75).

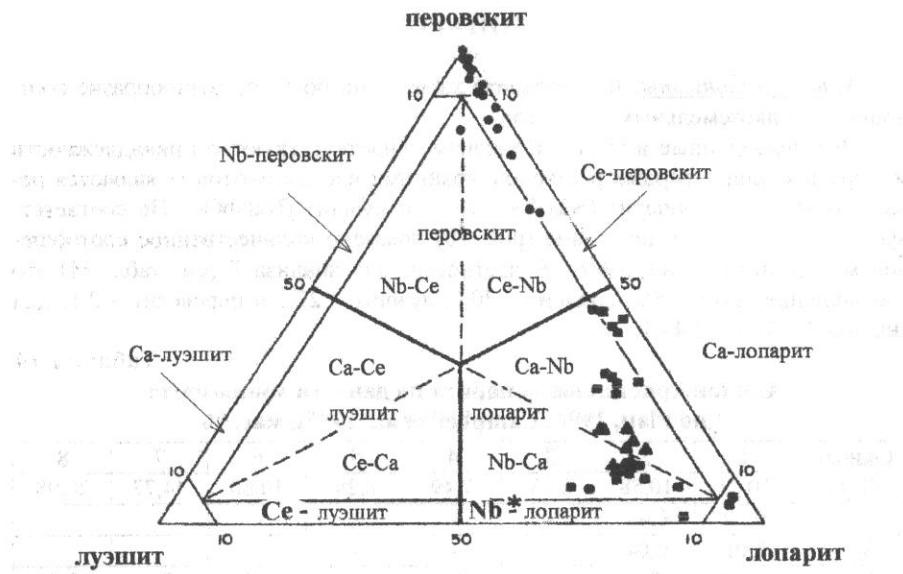


Рис. 20. Треугольная диаграмма состава твердых растворов серии лопарит-перовскит-луэшит: кружочки – перовскит, квадраты – лопарит, треугольники – лопарит Ловозерского комплекса, звездочка – ниоболопарит (по Platt, 1994)

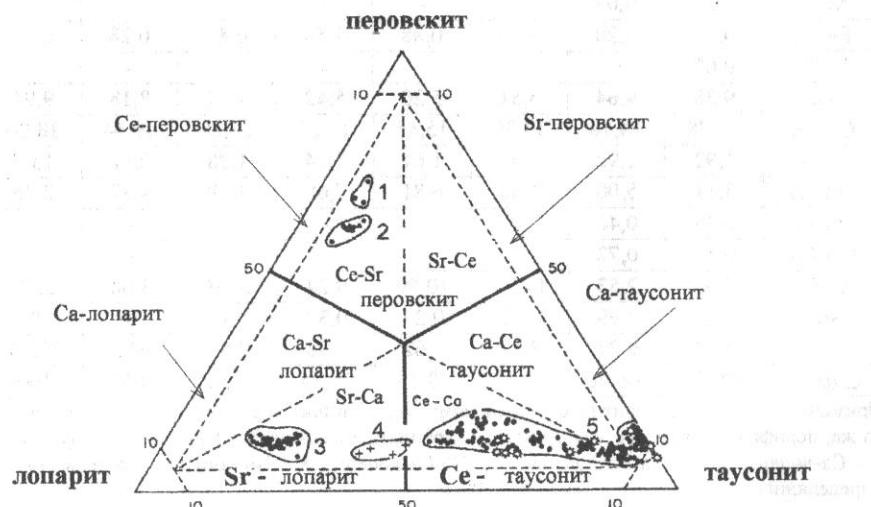


Рис. 21. Треугольная диаграмма состава твердых растворов серии лопарит-перовскит-таусонит; районы: 1 – Sover, 2 – Leucite Hills, 3 – Salitre, 4 – Sarambi, 5 – Murun (по Mitchell, Vladykin, 1993)

Для лопаритов комплекса Gardiner характерна прямая корреляционная зависимость между содержаниями Sr и Th. Для лопарита, как и для перовскита, характерна обратная зависимость между содержаниями Ca и Na+PЭ (рис. 22).

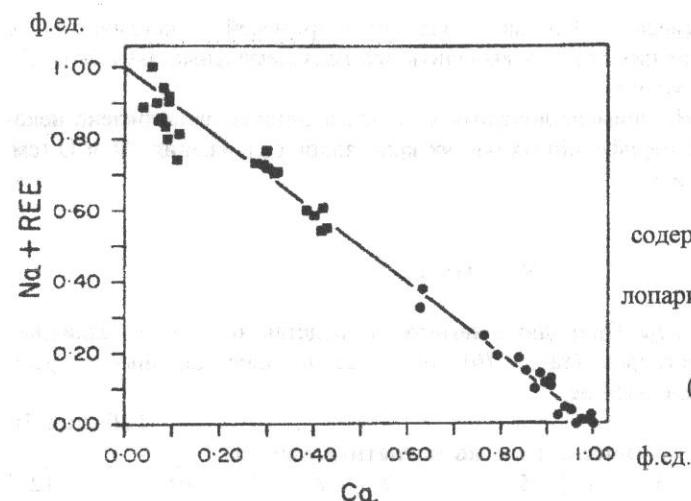


Рис. 22
Связь между содержаниями Ca и (Na+PЭ) для лопарита (квадраты) и перовскита (кружочки) (по Platt, 1994)

Таблица 75
Химический состав лопарита из карбонатитов комплекса Salitre, Бразилия (по Mitchell, Vladykin, 1993), мас. %

Оксид	1	2	3	4	5
Nb ₂ O ₅	6,49	7,59	8,28	11,52	14,17
Ta ₂ O ₅	0,28	0,42	0,29	0,11	0
TiO ₂	42,09	39,74	40,43	37,52	37,75
ThO ₂	1,21	0,79	0,71	4,67	6,19
La ₂ O ₃	11,25	10,39	9,30	10,05	8,26
Ce ₂ O ₃	16,94	16,56	15,26	15,41	12,74
Pr ₂ O ₃	0,71	0,87	0,84	0,93	0,78
Nd ₂ O ₃	2,06	2,37	2,51	2,05	1,89
Sm ₂ O ₃	0,02	0,10	0,07	0,01	0,12
FeO	0,09	0,49	0,57	0,14	0,17
CaO	3,03	2,87	3,62	3,08	3,03
SrO	8,86	10,62	11,65	7,55	6,95
Na ₂ O	6,81	6,92	6,69	7,85	8,09
Сумма	99,84	99,73	100,22	100,89	100,14
Лопарит	64,2	61,7	56,2	60,7	55,9
Луэшит	9,5	10,9	11,4	15,9	20,6
Перовскит	10,2	9,5	11,8	10,0	10,6
Таусонит	16,1	17,9	20,6	13,4	12,9

Примечание: 1-5 – номера анализов.

Изучен также состав лопарита из фенитов Парагвая и Бразилии, ассоциирующих с карбонатитами. Они содержат повышенные количества SrO. В связи с этим данные разновидности получили названия Sr-Са-лопариты и Nb-Sr-лопариты.

Элементы-примеси. Состав элементов-примесей исключительно разнообразен. Среди них следует выделить все редкоземельные элементы, Zr, Sc, Mn, Mg, Hf, W, Mo и т.д.

Зональность. На примере лопарита комплекса Gardiner установлено некоторое увеличение в периферийных частях кристаллов содержания TR и U (см. табл. 74, анализы 1 и 2).

МАГНЕТИТ

Макрокомпоненты. Природные магнетиты представляют собой различные серии твердых растворов (табл. 76), наиболее распространенными среди которых являются следующие.

Таблица 76

Химический состав магнетита, мас. %

Оки- сел	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	0,95	0,24	0,07	0,16	0	0	0,07	0,07	0,43	0,03	0,10	0,05
TiO ₂	14,85	8,07	8,24	17,18	0,08	0,07	0,91	0,40	10,61	2,92	1,12	22,30
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	0,19	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	3,25	5,05	0,18	0,11	1,41	0,17	0,16	0,32	0,66	0,06	0,36	1,62
Cr ₂ O ₃	0,12	0,85	0,08	0	0,09	0	0,70	0,41	0	0	1,89	0,20
V ₂ O ₃	0,91	1,09	-	-	-	-	0,23	-	-	0,13	-	-
Fe ₂ O ₃	41,32	45,19	50,0	-	-	67,7	30,27	58,9	-	65,3	63,71	25,63
FeO*	36,74	34,32	36,7	78,64	89,2	30,3	65,43	39,8	85,97	29,9	31,95	45,52
MnO	0,28	0,21	0,20	1,79	0,14	0	0,07	0,05	1,61	0,57	0,03	1,05
MgO	0,97	3,00	0,03	0	0,98	0,17	0,12	0,12	0,29	0,27	0,05	3,57
CaO	-	-	-	0,03	0	0,06	-	0,23	0,04	0,47	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-	0,06	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	0,04	0	0	-	-	0	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	0,01	0	-	0,06	-	0,02	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	-
Σ	99,39	98,02	95,5	97,96	91,9	98,5	98,27	100,3	99,63	99,7	99,21	99,94
N	10	1	17	1	1	2	2	4	1	3	6	9

Примечания: 1 – титаномагнетит, Бушвельдский комплекс; 2 – расслоенное габбро (Ю. Африка); 3 – граниты (Шотландия); 4 – титаномагнетит, щелочной гранит (Гренландия); 5 – нодулы пироксенита, базальты (Венгрия); 6 – гранулиты (Норвегия); 7 – карбонатиты (Бразилия); 8 – гранулиты (Индия); 9 – игнитимбриты (Турция); 10 – карбонатиты (Танзания); 11 – Бушвельдский комплекс; 12 – титаномагнетит, лейцититы (Руанда).

Окончание табл. 76

Оки- сел	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	0,10	0	-	-	-	-	-
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-
SiO ₂	0,57	1,41	0,15	-	0,33	-	-	-	0,15	0,18	-	0,11
TiO ₂	14,88	-	11,70	5,93	0,71	0,04	0,06	0,72	3,35	8,06	23,36	27,92
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	1,04	-	1,98	4,39	0,27	0,31	0,18	1,81	1,40	4,67	2,00	0,83
Cr ₂ O ₃	-	-	1,08	7,11	0,71	-	-	0,02	0,40	3,44	0,18	0,33
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	0,11	1,59	1,55	0,28	-
Fe ₂ O ₃	-	-	44,79	-	66,42	70,60	64,36	68,25	58,26	36,48	21,99	11,95
FeO*	75,32	89,8	32,18	72,07	29,03	25,76	31,41	22,03	34,02	41,95	49,62	52,26
MnO	2,24	1,61	0,66	0,59	0,29	0,09	0,04	2,25	0,20	0,37	0,73	0,67
MgO	0,82	0,89	6,60	11,70	1,33	0,19	0,13	4,95	-	1,36	1,70	2,04
CaO	-	0,22	0,43	0,31	0,29	-	-	-	0,18	0,05	-	0,01
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11	-
NiO	-	-	0,12	-	0,03	-	-	-	-	-	0,21	-
CoO	-	-	0,06	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-
CuO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	-
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10
Σ	94,87	93,93	99,75	102,1	99,44	97,09	96,18	100,2	99,55	98,37	99,97	96,30
N	4	1	2	1	1	31	25	11	2	9	11	2

13 – титаномагнетит, фонолиты и тефриты (Франция); 14 – вторичный магнетит, серпентиниты (Италия); 15 – титаномагнетит, кимберлит (основная масса), трубка Юбилейная; 16 – хромистый титаномагнетит, там же; 17 – магномагнетит, там же; 18 – железистые кварциты, Приазовский рудный район; 19 – кварциты, Черниговский рудный район; 20 – карбонатиты (Африка); 21 – долериты и габбро (Ирландия); 22 – троктолиты (Сьерра-Леоне); 23 – титаномагнетит, трахиты и трахиандезиты, вулкан Nandewar (Австралия); 24 – титаномагнетит, лейцититы; * в анализах 4,5,9,13,14,16 – Fe₂O₃ + FeO.

1) Магнетит-ульвошпинелевая (FeFe₂O₄ – Fe₂TiO₄), характерная для высокотемпературных условий кристаллизации. Встречена в титаномагнетитовых рудах, апатит-нефелиновых породах, оливинитах, пироксенитах и др.

2) Ильменит-магнетитовая, представляющая несовершенный изоморфный ряд.

3) Гематит-магнетитовая, в которой гематитовый компонент обычно не превышает 10% (Типоморфизм минералов, 1989).

Все изоморфные смеси при понижении температуры распадаются на мономинеральные компоненты, образуя структуры распада твердого раствора.

Наиболее характерной разновидностью является титаномагнетит – продукт распада твердого раствора магнетит-ильменит. В нем содержание TiO₂ может достигать почти 20% (ильменитового компонента – 50%). Кроме того, часто встречаются хромистый титаномагнетит и магномагнетит. Например, Ститаномагнетит в основной массе кимберлитов трубки «Юбилейная» (Якутия)

Таблица 78

Среднее содержание элементов-примесей в магнетитах скарновых месторождений Щучинской зоны Полярного Урала (по Гараевой, Нечкину, 1989), мас. %

Место- рождение	Замещаемые породы	Вкрашенные руды				Массивные руды			
		Ti	V	Mn	N	Ti	V	Mn	N
Ямтinskое	Габбро-нориты	0,294	0,020	0,063	19	0,014	0,017	0,068	25
Тальбейское	Амфиб. габбро	0,236	0,042	0,089	50	0,032	0,005	0,068	13
Юньгинское	Оsn. вулканиты	0,189	0,067	0,103	96	0,068	0,023	0,023	17
Дорожное	Ср. вулканиты	0,152	0,081	0,124	46	0,057	0,067	0,240	7
"	Известняки	0,048	0,002	0,151	9	0,040	-	0,057	5
Сибильское	"	0,031	0,007	0,188	26	0,018	0,007	0,220	7

Таблица 79

Средние содержания элементов-примесей в магнетите из метаморфических пород Тувы (по Блюману, 1986), г/т

N п/п	Ba	Sr	Be	Pb	Ni	Co	V	Mn	Cr	Cu	Nb	Zr	Zn	Sn
1	113	135	14	50	195	122	3000	2000	303	136	23	170	110	16
2	170	90	1,4	20	560	58	240	4000	280	270	10	86	300	-
3	110	11	2	20	43	47	1400	2100	37	11	28	240	500	11
4	100	15	-	11	100	270	4600	600	44	21	10	70	540	8

Примечания: 1 – из биотитового сланца; 2 – амфиболового сланца амфиболитовой фации; 3 – биотитового сланца; 4 – двупироксенового сланца гранулитовой фации.

Таким образом, в ассоциации с малыми элементами магнетитов метаморфических пород главную роль играют V, Ni, Cr, Zn, Zr, Cu, Ba, Co (Mn отнесен к макрокомпонентам).

Для магнетитов андрадитовой скарновой зоны, образованной на контакте жил пирокластитов и ксенолитов меловых блоков комплекса Central Ring (Шотландия), установлены следующие содержания элементов-примесей (ppm):

Cr	– 178	La	– 28,2	Rb	– <40	Th	– 1,4	Ta	– <0,8
Co	– 169	Ce	– 24,3	Sb	– 3,6	Yb	– 1,2	Tb	– 0,66
Ni	– <150	Nd	– 20	Sm	– 3,5	Eu	– 1,12	Lu	– 0,11
Zn	– 110	Sc	– 10	U	– 2	Hf	– <1		

Концентрация вольфрама в магнетите из рудоносных гранитоидов достигает 30 г/т.

Концентрация золота в магнетитах Песчанского скарнового месторождения составляет $0,45\text{--}29 \cdot 10^{-6}$ %, и на их долю приходится до 16 % общей массы золота в породе. В некоторых рудах скарнов Турынской группы эти концентрации значительно выше (до $1,2 \cdot 10^{-4}$ %) и в магнетите сосредоточено до 85% массы золота. В метаморфических магнетитах (из амфиболитов, гранулитов) концентрации Au составляют 2,6–27,9 мг/т.

В титаномагнетитах щелочных ультраосновных массивов содержания Ta_2O_5 и Nb_2O_5 составляют соответственно $0,1\text{--}0,8 \cdot 10^{-3}$ % и $0,6\text{--}31 \cdot 10^{-3}$ % (Гавриленко, Сахоненок, 1986). Для пород карбонатитовых комплексов

содержит до 7,11% Cr_2O_3 и 11,70% MgO (Егоров и др., 1997). Здесь же магногематит отличается от обычного магнетита повышенными содержаниями MgO (1–3%) и MnO (0,29–1,31%).

В высокотемпературных разностях магнетитов доля ульвошинели обычно составляет 23–44 мол.%. Для лейцититов характерны наиболее высокие доли ульвошинели (до 85%), соответственно закисное железо резко преобладает над окисным.

В карбонатитах Африки (Малави, Танзания, Уганда, ЮАР и др.) присутствуют в основном магнетит-магнезиоферриты, содержащие до 13% MgO и до 6,08% MnO .

При низких температурах и давлении в магнетитах прослеживается возрастание доли FeO (процесс вюститизации) и некоторое увеличение содержания TiO_2 . Повышение давления способствует возрастанию роли Fe_2O_3 (маггемизация) и снижению содержания титана.

Особенностью магнетитов железистых кварцитов является увеличение содержаний Mg, Ti, Al, P при переходе от амфиболитовой фации метаморфизма к гранулитовой и сохранении восстановительной среды минералообразования. Окислительная обстановка, создающаяся в ходе гранитизации, приводит к резкому уменьшению этих содержаний.

Элементы-примеси. Содержания элементов-примесей в магнетитах зависят от их генезиса, минерального состава вмещающих пород, содержания магнетита в породе, присутствия в породе других минералов-концентраторов и т.д.

Титаномагнетиты характеризуются повышенными содержаниями элементов-примесей (табл. 77).

Таблица 77

Среднее содержание элементов-примесей в титаномагнетитах основных пород (по Шеремет и др., 1990), г/т

Регион, массив	Co	Ni	Cr	V	Cu	N
Украинский щит,	60	45	296	1363	12	8
Коростенский						
Корсунь-Новомиргород.	33	20	115	517	110	35
Сибирская платформа, восточная часть	528	103	358	3125	315	16
Приморье	112	152	1320	4495	98	46
Урал	160	390	1760	6310	-	81

По 38 мономинеральным фракциям зерен магнетита изучено содержание элементов-примесей для Желтореченского месторождения Криворожского бассейна. Отмечена высокая степень химической «стерильности» магнетита. Особенно способствуют рафинированию магнетита процессы перекристаллизации руд. Это проявляется, в частности, в существенном различии суммарного количества элементов-примесей для вкрашенных и массивных руд (табл. 78).

Довольно детально ассоциации элементов-примесей изучены в магнетитах метаморфических пород Сангиленского срединного массива юго-восточной Тувы (табл. 79):

Кольского полуострова, Украины, Восточной и Северной Сибири эти содержания существенно варьируют (табл. 80).

Таблица 80

Содержания Nb и Ta в магнетите из пород карбонатитовых комплексов (по Капустину, 1986), г/т

Порода	Кондор	Лесная Варака	Афри- канда	Vuori- ярви	Ново- полтавский	Нижне- саянский
Оливиниты	70/9	80/8	100/12	25/6	-	-
Пироксениты	54/5	61/7	51/6	47/5	-	52/5
Карбонатиты	156/17	135/17	91/11	115/15	130/12	112/11

Примечание: в числителе – Nb, знаменателе – Ta.

В титаномагнетитах из диорита и габбро (Гренландия) концентрация ртути составляет 0,05–0,59 ppm.

Зональность. Для магнетита, слагающего мономинеральный слой мощностью до 2,5 м в Бушвельдском комплексе (Южная Африка), установлено оригинальное проявление результата магматической дифференциации – уменьшение примерно на 10% содержания Cr_2O_3 от верхних слоев зерен к нижним. Причиной является постепенная смена состава магматического расплава, в частности обеднение его хромом, в процессе роста крупных по размеру кристаллов.

В магнетитах из карбонатитов Африки ядра обогащены Al, Mn, Mg, а края – Fe. Интересной их особенностью является зависимость зональности от размеров зерен. Так, ядра очень маленьких частиц (около 40 мкм) весьма богаты Fe и Mn.

Изотопный состав. Изотопный состав кислорода изучен в магнетитах различных месторождений Сибирской платформы. Магнетиты магматогенного генезиса характеризуются значениями $\delta^{18}\text{O}$ от +7,0 до +12,4. Для гидротермальных магнетитов аналогичные величины существенно ниже (+2,0). Таким образом, изотопный состав кислорода магнетита может служить критерием установления роли наложенных процессов перекристаллизации в образовании минерала.

В магнетитах протерозойских железистых кварцитов Сибирской платформы $\delta^{18}\text{O}$ составляет от +1,6 до +3,1. Такие низкие значения обусловлены влиянием процессов метаморфизма, в течение которого происходит потеря тяжелого изотопа кислорода.

Изотопный состав кислорода магнетитов из кимберлитовых трубок Якутии характеризуется весьма низкими значениями $\delta^{18}\text{O}$: от -2,6 до -9,2 (среднее -5,8). Сделан вывод, что магнетит железорудных и алмазоносных трубок формировался в условиях высокого фракционирования изотопов кислорода, причем их разделение шло по разным направлениям: первый обогащался тяжелым изотопом, а второй – обеднялся им. Последний процесс сопровождал серпентинизацию в условиях низкотемпературной гидротермальной деятельности, когда углекислота была обеднена тяжелым изотопом кислорода (Пухнарович, 1985).

Изотопный состав кислорода меняется в зависимости от зон кристаллов. Например, в магнетите гранулитовой фации метаморфизма оболочка зерен отличается от ядра резко пониженной долей тяжелого изотопа (соответственно $\delta^{18}\text{O}$ составляет -2,0, для ядра +9,0). Тем самым фиксируется влияние флюида на регressive стадии метаморфизма.

МОНАЦИТ

Макрокомпоненты. Непостоянство химического состава монацита вызвано присутствием в его структуре практически всех лантаноидов в разных пропорциях и широкими изоморфными замещениями как катионов, так и комплексных анионов (табл. 81).

Таблица 81

Химический состав монацита разного генезиса, мас. %

Оксисел	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P_2O_5	29,09	26,22	28,57	28,3	28,71	28,42	28,87	28,96	29,01
SiO_2	0,61	1,85	1,08	1,24	-	0,72	-	1,18	-
ZrO_2	0	-	-	0,09	-	-	-	-	-
ThO_2	0,87	12,55	13,22	3,21	0,80	8,58	1,28	-	21,54
UO_2	-	1,19	3,30	0,08	-	0,76	-	-	-
La_2O_3	9,76	13,10	12,85	22,6	13,15	14,92	16,63	29,52	6,76
Ce_2O_3	24,69	27,71	21,41	29,9	29,83	29,53	38,49	32,34	22,84
Pr_2O_3	4,80	2,48	2,37	3,1	3,52	2,57	3,68	2,07	3,69
Nd_2O_3	12,92	10,79	7,94	10,4	15,09	9,66	9,69	4,69	7,11
Sm_2O_3	4,21	1,00	2,29	1,10	2,02	1,43	0,41	-	-
Eu_2O_3	-	-	-	0,22	-	-	-	-	-
Gd_2O_3	3,89	0,34	1,20	0,76	-	-	-	-	-
Dy_2O_3	-	0,18	0,27	0	-	0,11	-	-	-
Yb_2O_3	-	-	-	0,15	-	-	-	-	-
Y_2O_3	4,39	-	1,12	0,07	0	0,92	-	-	-
Al_2O_3	-	-	-	0	-	0,14	-	-	-
CaO	0,56	0,61	2,81	0	3,36	1,75	0	0,34	2,32
FeO^*	-	-	-	0	0,94	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	6,77
BaO	-	-	-	0,19	-	-	-	-	-
PbO	-	-	-	-	-	0,19	-	-	-
Сумма	95,79	98,02	98,43	101,41	97,42	99,70	99,05	99,10	100,04
N	1	12	22	5	5	17	4	1	4

Примечания: 1 – включение в амфибол из ортоамфиболов Гренландии, 2 – мигматиты Восточной Антарктики (гранулитовая фация), 3 – типичные монациты гранитов и пегматитов (США, Индия, Италия), 4 – нефелиновые сиениты (Малави), 5 – карбонатиты Норвегии, 6 – граниты Cartmenellis Pluton (Великобритания), 7 – аллювиальные галечники Нигерии, 8 – карбонатиты Индии, 9 – карбонатиты Кольского полуострова; – содержания не определялись.

В докембрийских гранатсодержащих гранитах южного Израиля найден монацит следующего состава (среднее из двух анализов): $(\text{Ce}_{0,35}\text{La}_{0,20}\text{Nd}_{0,13}\text{Si}_{0,07}\text{Th}_{0,04}\text{Sm}_{0,02})[\text{PO}_4]$.

Состав редкоземельных элементов при всем своем разнообразии отличается существенным преобладанием церия.

Разнообразие состава монацита объясняется существованием твердых растворов между тремя компонентами: $\text{TR}[\text{PO}_4]$ (монацит) – $\text{CaTh}[\text{PO}_4]_2$ (брабантит) – $\text{SrTh}[\text{PO}_4]_2$. При этом наиболее обогащенный торием монацит отчетливо обеднен лантаном (рис. 23).

В монацитах обнаружено четыре схемы изоморфизма:

- 1) $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{P}^{5+}$, 2) $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{TR}^{3+}$, 3) $\text{K}^+ \leftrightarrow \text{TR}^{3+}$, 4) $\text{Ca}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2\text{TR}^{3+}$.

Обогащение монацитов Ca, Th и Si считается результатом его гидротермального изменения.

Для монацитов в целом характерно резкое преобладание легких TR над тяжелыми и отчетливо выраженная отрицательная Eu-аномалия (рис. 24). При этом увеличение щелочности среды обусловливает накопление в составе монацита более легких TR. В породах, образованных в условиях повышенной кислотности, возрастает доля элементов иттриевой группы. Поэтому для оценки изменения pH среды используется индикаторное отношение легких и тяжелых лантаноидов.

Нередко в монаците анализируется соотношение между всеми TR исходя из важности их генетического и типоморфного значения (рис. 25). Например, для ряда типичных пород в среднем установлены такие соотношения редких земель в монацитах (табл. 82).

Таблица 82

Соотношение редких земель в монацитах (по Read et al., 1987), %

Элемент	Граниты	Гранитные пегматиты	Щелочные породы и карбонатиты
La	23,9	20,5	31,3
Ce	46,5	44,1	51,2
Pr	5,4	5,7	4,3
Nd	18,2	20,0	11,2
Sm	3,1	5,1	0,7
Eu	<0,1	0,1	<0,1
Gd	1,9	3,8	0,3
Tb	<0,1	0,1	-
Dy	0,7	0,2	0,4
Ho	<0,1	<0,1	<0,1
Er	0,1	0,1	0,4
Tm	<0,1	<0,1	<0,1
Yb	"	0,1	0,2
Lu	"	<0,1	-
Сумма	100	100	100

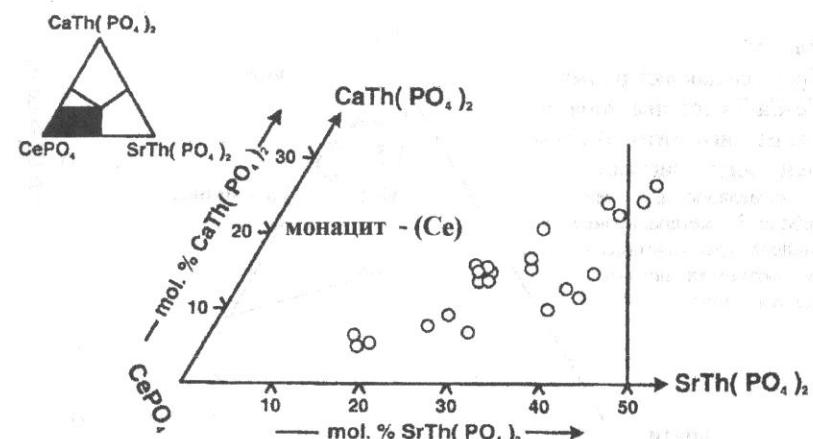


Рис. 23. Химический состав монацитов из карбонатитового комплекса Лесная Варака, Кольский полуостров (по Chakhmouradian, Mitchell, 1998)

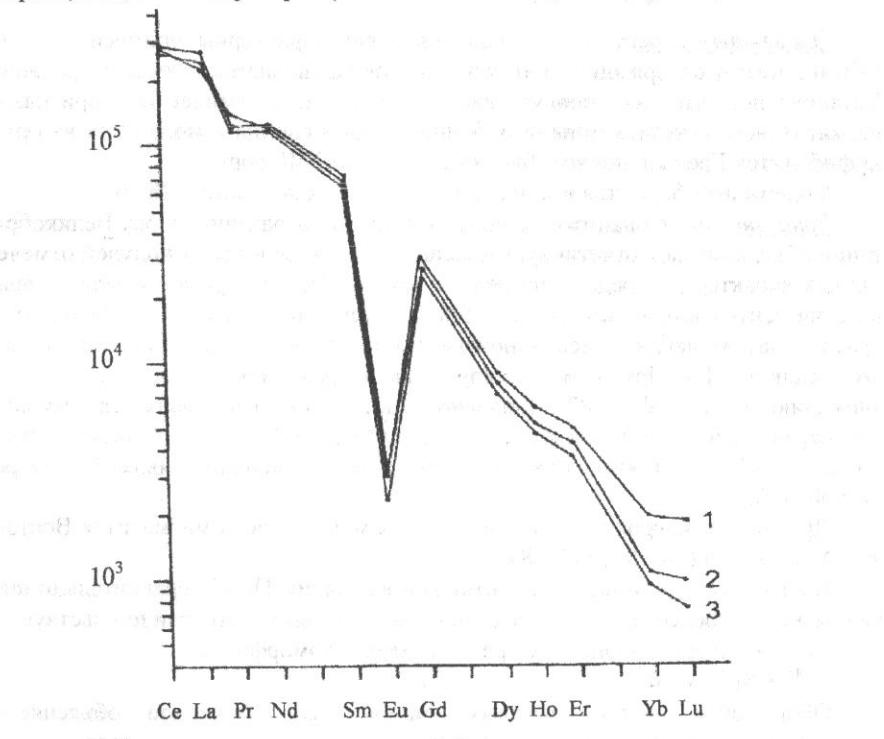


Рис. 24. Нормализованные по хондриту графики содержаний РЗЭ в монацитах из plutона Carmenellis: 1 – граниты II типа, 2-3 – граниты I типа (по Jefferies, 1985)

Таблица 83

**Зональность гетерогенных нодулей монацита из трех районов
Великобритании (по Read et al., 1987), мас. %**

Район	Central Wales		Harlech Dome		Exmoor	
	Ядро	Край	Ядро	Край	Ядро	Край
Zона						
P ₂ O ₅	29,1	28,9	28,3	29,6	29,8	29,8
SiO ₂	2,1	3,2	8,2	1,3	1,6	1,0
ThO ₂	<0,1	<0,1	1,30	0,35	1,22	0,60
La ₂ O ₃	3,8	19,3	5,0	22,2	5,6	20,2
Ce ₂ O ₃	20,5	30,7	18,4	30,8	19,6	30,5
Pr ₂ O ₃	2,7	3,3	2,9	3,1	4,1	3,2
Nd ₂ O ₃	27,8	10,7	24,0	10,9	25,4	11,3
Sm ₂ O ₃	8,0	1,5	7,2	1,5	6,8	1,3
Eu ₂ O ₃	0,98	<0,05	<0,05	0,05	0,15	<0,05
Gd ₂ O ₃	3,19	0,19	1,94	0,64	2,8	0,07
Dy ₂ O ₃	0,3	<0,05	0,95	0,34	0,67	<0,05
Er ₂ O ₃	0,13	<0,10	-	-	-	-
Сумма	98,60	97,79	98,19	100,78	97,74	97,97

Примечание: - содержания не определялись.

Таблица 84

**Зональность монацитов из мигматитов Восточной Антарктики
(по Watt, 1995), мас. %**

Порода	Мелансомы		Лейкограниты		Метапелитовые гнейсы	
	Ядро	Край	Ядро	Край	Ядро	Край
Zона						
P ₂ O ₅	28,57	25,27	26,81	23,90	27,85	26,17
SiO ₂	0,60	2,49	1,42	2,83	0,56	1,72
UO ₂	1,77	0,38	0,88	0,64	1,86	3,04
ThO ₂	5,17	16,78	9,87	15,31	9,61	20,13
La ₂ O ₃	13,52	10,95	15,32	12,40	13,35	10,90
Ce ₂ O ₃	28,09	25,66	29,98	27,58	28,20	23,23
Pr ₂ O ₃	2,53	2,28	2,59	2,45	2,50	1,99
Nd ₂ O ₃	11,43	11,66	10,10	11,23	10,39	8,64
Sm ₂ O ₃	1,52	1,08	0,78	0,85	1,47	0,95
Gd ₂ O ₃	0,99	0,09	0,27	0,02	0,73	0,31
Dy ₂ O ₃	0,51	0,14	0,09	0,08	0,20	0,22
CaO	0,95	1,32	0,49	0,50	0,83	0,73
Сумма	95,65	98,10	98,60	97,79	97,55	98,03

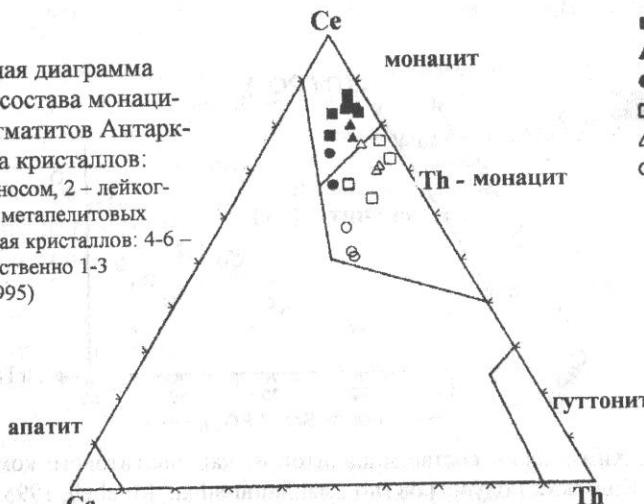
Изотопный состав. Изотопный состав свинца в монаците отличается от такового галенита (Макаров, 1991):

Изотоп	²⁰⁴ Pb	²⁰⁶ Pb	²⁰⁷ Pb	²⁰⁸ Pb
Доля, %	0,023-0,274	5,05-39,19	0,90-6,21	54,53-94,02

Таким образом, монацит принадлежит к группе минералов, в которой доминирует изотоп ²⁰⁸Pb.

Рис. 25.

Треугольная диаграмма Ce-Ca-Th состава монацитов из мигматитов Антарктиды; ядра кристаллов: 1 – из меланосом, 2 – лейкогнейсов, 3 – метапелитовых гнейсов; края кристаллов: 4-6 – см. соответственно 1-3 (по Watt, 1995)



Элементы-примеси. Для монацитов очень характерны примеси Th и U. Обычно между содержаниями этих элементов наблюдается прямая корреляция. Установлено, что их присутствие является типохимическим признаком пегматитового генезиса монацита. Концентрации свинца в монацитах из ортогоамфиболитов Гренландии колеблются от 1070 до 2740 ppm.

Содержание бериллия в монаците оценивается величиной 28 г/т.

Зональность. Монацитовые нодулы из аллювия различных рек Великобритании обнаруживают отчетливую зональность. В ядре и краях нодулей отмечен разный характер распределения редких земель. Так, в ядре доля редкоземельных элементов возрастает от La к Sm, а затем снижается к Dy. Наоборот, в краевых частях наблюдается монотонное уменьшение содержания TR от La к Dy, исключая Eu. При этом как ядро, так и края имеют отрицательную Eu-аномалию (Read et al., 1987). Зональность в данном случае является результатом перекристаллизации и аутигенного роста нодулей на стадии низкой ступени метаморфизма. Таким образом, природа такого монацита является гетерогенной (табл. 83).

Другой тип зональности установлен для монацитов из мигматитов Восточной Антарктики (рис. 25, табл. 84).

В ядрах мигматитовых монацитов концентрации Th и Si сравнительно низкие, а P₂O₅ – более высокие по сравнению с краями. Это свидетельствует о существовании еще одной, более редкой схемы изоморфизма:



Обогащение торием краевых частей зерен монацита объясняется воздействием насыщенных водой расплавов соответствующего состава.

Таблица 85

Химический состав оливина, мас. %

Оки- сел	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	36,74	41,92	39,87	41,5	42,4	32,22	37,1	41,17	37,01	42,4	40,07
TiO ₂	-	-	-	0	-	-	-	-	0,02	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	0,01	-	-	-	0,02	0,01	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0,02	0,03	-	-	-	-	-	-
FeO*	31,23	10,03	15,30	7,40	8,1	54,68	29,2	8,28	29,83	2,0	14,74
MnO	0,37	0,27	0,24	0,14	0,17	1,09	0,38	0,11	0,38	0,9	0,17
MgO	31,33	47,93	44,50	50,7	51,5	12,11	32,9	49,55	33,24	54,9	44,81
CaO	0,04	-	0,07	0,02	0,12	-	0,46	0,04	0,01	-	0,24
NiO	0,20	-	0,22	0,04	0,28	-	0,10	0,21	0,10	-	0,17
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ	99,91	100,15	100,2	99,83	102,6	100,1	100,14	99,38	100,6	100,2	100,2
N	18	12	30	6	1	12	15	2	9	2	5

Продолжение табл. 85

Оки- сел	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
P ₂ O ₅	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	40,10	40,66	36,78	40,90	40,05	40,41	40,3	40,32	35,9	41,2	32,11
TiO ₂	-	0,03	0,06	0,01	0,02	-	-	-	0,20	-	0,11
Al ₂ O ₃	0,08	0,03	0,06	0,04	0,02	-	-	-	0,89	-	0,03
Cr ₂ O ₃	-	0,04	-	-	0,03	-	-	-	-	0,06	-
FeO*	9,81	8,95	6,49	8,95	9,32	11,43	12,1	9,94	26,7	7,06	54,02
MnO	0,19	0,11	0,50	0,11	0,10	0,18	0,13	0,16	0,18	0,10	3,32
MgO	47,98	49,74	22,69	49,63	51,11	47,72	46,2	48,95	2,83	51,0	10,01
CaO	0,47	0,05	32,82	0,14	0,02	0,11	0,15	0,60	32,7	0,04	0,65
NiO	0,20	0,19	-	-	0,41	0,35	0,31	0,23	-	0,40	-
Na ₂ O	-	-	0,16	0,02	0,01	-	-	-	0,08	-	0,05
K ₂ O	-	-	0,10	0,01	-	-	-	-	-	-	-
Σ	98,83	99,80	99,66	99,81	101,1	100,2	99,19	100,2	99,48	99,86	100,3
N	12	8	6	4	2	4	3	10	13	31	6

Примечания: 1 – ультрамагматиты Бушвельдского комплекса; 2 – перидотиты (Италия); 3 – перидотиты (США); 4 – дуниты, нодулы в базанитовых лавах (Гренландия); 5 – лерцолиты (Танзания); 6 – габбро (Шотландия); 7 – оливиновый тешенит (Шотландия); 8 – серпентинизированный гарцбургит (Шотландия); 9 – анортозиты, габбро, нориты (Ангола и Намибия); 10 – карбонатиты (Африка); 11 – камптониты (Марокко); 12 – кимберлиты (Пакистан); 13 – кимберлиты (Заир); 14 – монтичеллит, кимберлиты, там же; 15 – форстерит, там же; 16 – ксенолиты перидотита в кимберлите (ЮАР); 17 – лампроиты (Испания); 18 – лампроиты (Бразилия); 19 – лампроиты, Алданский щит; 20 – кирштейнит, кимберлиты (Индия); 21 – включение в алмазе, трубка Маджаван (Индия); 22 – нефелиновые сиениты (Гренландия);

Изотопные отношения $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ и $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ для монацитов из ортоамфиболов Западной Гренландии составляют соответственно 12830-151800 и 0,1742-0,1873.

ОЛИВИН

Макрокомпоненты. Минеральные виды группы оливинов представлены несколькими сериями твердых растворов:

- 1) форстерит – оливин – фаялит с изоморфизмом по схеме Mg↔Fe;
- 2) форстерит – циркотефроит $(\text{Mn}, \text{Mg})_2[\text{SiO}_4]$ – тефроит $\text{Mn}_2[\text{SiO}_4]$;
- 3) фаялит – кнебелит $(\text{Mn}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ – тефроит.

Наиболее богаты форстеритовым компонентом (92-95%) оливины, являющиеся включениями в алмазах. В кимберлитовых оливинах его содержание несколько ниже (85-95%), в т. ч. в мегакристиках – 78-88%. Отмечается постоянство состава оливинов из мантийных перидотитов. Для таких оливинов также характерно повышенное содержание NiO (до 0,4%). Содержание NiO убывает с ростом железистости оливина.

В кимберлитовых породах выделяются две генерации оливина: порфироные вкрапленники размером более 1 мм и идиоморфные зерна мельче 1 мм. Вторая генерация отличается несколько более высокой железистостью (Костровицкий, 1986). Для оливинов первой генерации наблюдается постепенное возрастание содержаний титана при переходе от светло-зеленых разностей к темно-бурым. Отмечена также высокая положительная корреляция между содержаниями Fe и Ti.

Оливины вулканического происхождения содержат CaO в количестве более 0,1%, а таковые из интрузивных пород и мантийных образований – менее 0,1%.

Оливины альбенитов несколько обогащены кальцием по сравнению с кимберлитовыми (табл. 85).

Для оливинов Бушвельдского комплекса доказана весьма тесная корреляционная связь ($r=0,974$) между содержаниями FeO и MnO, которая выражается формулой $C_{\text{FeO}} = 88,60C_{\text{MnO}} - 2,56$.

Для вулканических пород состав оливина является функцией состава вмещающих пород. В связи с этим содержание MgO в нем варьирует в широких пределах (от 43% в гавайитах и трахиандезитах до 3,8% в трахитах).

Оливины метаморфических образований разнообразны. Для амфиболитовой фации характерны высокомагнезиальные разности с содержанием форстерита 85-95%, а для гранулитовой – 77-82%.

В изверженных породах оливины обычно имеют низкие содержания кальция. Однако при кристаллизации из магм более кислого состава могут образоваться кальциевые минералы группы оливина – кирштейнит ($\text{K}_2\text{Si}_3\text{O}_8$), монтичеллит ($\text{Mg} - \text{CaMg}_3[\text{SiO}_4]$) и ларнит ($\text{La} - \text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$). Кирштейнит впервые обнаружен в основной массе кимберлита в Индии. Его состав варьировал от $\text{Mg}_{0.75}\text{Ca}_{2.25}$ до $\text{Mg}_{0.36}\text{Ca}_{1.61}\text{La}_{0.24}$. В составе этих кальциевых минералов часто

Окончание табл. 85

Оксиды	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
SiO ₂	40,07	39,96	32,80	34,87	38,68	40,43	40,02	36,97	39,03	40,35
TiO ₂	0,03	0,01	0,02	-	-	-	-	0	-	-
Al ₂ O ₃	0,07	0,07	0,06	-	0,19	-	-	0	-	-
Cr ₂ O ₃	0	0,03	-	-	0,08	0,02	-	-	0	0,02
FeO*	14,58	11,45	53,30	39,36	19,91	13,58	15,45	32,82	19,18	10,72
MnO	0,27	0,11	1,64	1,16	0,35	0,21	0,28	-	0,28	0,40
MgO	45,90	47,98	12,35	23,76	39,98	46,26	43,65	28,64	41,11	48,53
CaO	0,23	0,26	0,13	0,45	0,37	0,38	0,32	0	0,02	0,01
NiO	0,25	0,33	-	0,11	0,20	0,22	-	-	0,38	0,37
Na ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0	-	-
K ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ	101,4	100,2	100,3	99,71	99,76	101,1	99,72	98,43	100,0	100,4
N	6	8	2	10	15	2	2	4	13	17

23 – альнейты, Соломоновы о-ва; 24 – пикритовые базальты (Бразилия); 25 – трахиты (Гренландия); 26 – вулканиты (Австралия); 27 – базальты и гавайиты (Шотландия); 28 – верлиты (Оман); 29 – щелочные вулканиты (Франция); 30 – гранулиты (Норвегия); 31 – гранулиты (Сьерра Леоне); 32 – амфиболиты, там же.

присутствует примесь форстеритового компонента. Так, в кимберлите Gwena (Занзибар) отмечен твердый раствор с содержанием компонентов (мол. %): монтцеллит – 74-85, кирштейнит – 11-19 и форстерит – 2,5-7 (рис. 26). Причиной образования необычных минералов является высокое содержание Si в кимберлитовой магме, что способствовало входению Ca в структуру оливина. Кристаллизация происходила при температуре около 600°C и низком давлении.

Для оливинов из лампроитов Испании отмечена зависимость химического состава от размера кристаллов. Так, крупные кристаллы существенно обогащены форстеритовым компонентом (50-53% MgO), а мелкие относительно обогащаются Fe, Mn и Ca.

В некоторых перidotитовых комплексах повышенной мощности наблюдается обогащение оливинов FeO в вертикальном разрезе, от подошвы к кровле.

Между содержаниями макрокомпонентов установлены довольно тесные связи: положительные – между Mg и Ni, отрицательные – между Mn и Ni.

Элементы-примеси. Для кимберлитовых оливинов имеется ряд типохимических признаков, характерных для включений в алмазах и мегакристаллов (табл. 86).

Таблица 86

Содержание компонентов в оливинах кимберлитов
(по Kampata et al., 1995), мас. %

Компонент	Включения в алмазах	Мегакристаллы
TiO ₂	<0,01	0,02 – 0,03
Al ₂ O ₃	<0,02	0,04 – 0,17
Cr ₂ O ₃	0,03 – 0,07	0 – 0,03

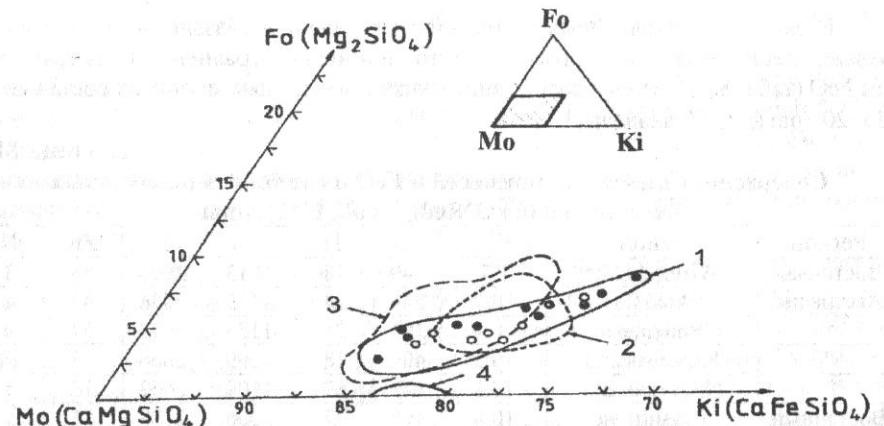


Рис. 26. Химический состав монтцеллитов из кимберлитов и альнейтов на треугольной диаграмме для серии твердых растворов монтцеллит (Mo)-форстерит (Fo)-кирштейнит (Ki); поля для кимберлитов: 1 – Gwena, 2 – De Beers, Южная Африка, 3 – Elwin Bay, Канада; 4 – поле для альнейтов Якутии; черные кружки – вокруг оливина, светлые кружки – в матриксе (по Kampata et al., 1994)

Для оливинов из кимберлитов трубки Удачная-Восточная содержания элементов-примесей составили (Костровицкий, 1986), %:

$$\begin{array}{lll} \text{Ni} = 0,27 - 0,33 & \text{Cr} = 0,001 - 0,028 & \text{Ti} = 0,005 - 0,045 \\ \text{Co} = 0,013 - 0,017 & \text{Mn} = 0,052 - 0,086 & \text{Zn} = 0,003 - 0,018 \end{array}$$

Содержание хрома связано обратной зависимостью с содержанием железа.

Для оливинов, находящихся в составе глубинных ксенолитов из базальтов северо-западного Шпицбергена, имеющих мантийное происхождение, определены концентрации ряда малых элементов (табл. 87).

Таблица 87

Концентрации элементов-примесей в оливине из базальтовых нодулей Шпицбергена (по Шубиной и др., 1997), $n \cdot 10^{-4} \%$

Элемент	1	2	3	4	5
Sc	2,4	2,3	2,5	3	4
Cr	110	110	190	307	205
Co	150	152	138	196	135
Ni	2615	3680	2180	3500	2690
Ba	74	-	-	-	-
La	0,108	0,10	0,085	0,175	0,94
Ce	0,28	0,32	0,15	0,38	0,31
Sm	0,05	0,06	0,04	0,10	0,054
Eu	0,027	0,03	0,013	0,036	0,022
Tb	0,019	0,024	0,013	0,023	0,016
Yb	0,062	0,10	0,077	0,108	0,065
Lu	0,010	0,018	0,011	0,015	0,010

Примечание: 1-5 – номера проб.

В оливине лерцолитовых ксенолитов из щелочных базальтов определены концентрации ряда характерных элементов-примесей в сравнении с содержанием FeO (табл. 88). Среднее содержание цинка в мантийных оливинах составляет 55±20 ppm (по 240 анализам).

Таблица 88

Содержания элементов-примесей и FeO в оливине лерцолитовых ксенолитов (по O'Reilly et al., 1997), ppm

Регион	Район	FeO, %	Ca	Ti	Mn	Ni	Zn	N
Восточная Австралия	Wirideil Hills	7,7	349	11	1013	2905	56	3
	Anakies	10,7	244	14	1115	2836	47	4
	Bullemetti	10,4	301	21	1125	2672	57	9
	S.Queensland	10,5	402	18	1099	2656	47	14
Восточный Китай	N.Queensland	10,3	273	17	1104	2662	38	5
	Punshishan	10,4	465	27	1006	2788	56	5
	Nushan	10,4	418	26	1042	2566	58	5
	Fangshan	10,6	692	41	1098	2664	61	5
	Pinshanlinchang	9,4	236	19	1027	2637	40	3

Индикатором температуры образования оливинов может служить содержание в них кальция. На примере гранатовых перидотитов установлено, что оливины из низкотемпературных ксенолитов ($800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$) содержат 150–400 ppm Ca, а из высокотемпературных ($1100\text{--}1300^{\circ}\text{C}$) – 800–900 ppm. Содержание титана также прямо связано с температурой образования.

В оливинах из карбонатитовых комплексов Кольского полуострова, Украины, Сибири определены концентрации Ti, Nb и Ta (табл. 89).

Таблица 89

Концентрации Ti, Nb и Ta в оливинах из карбонатитовых комплексов (по Капустину, 1986), г/т

Элемент	Кондор	Лесная Варака	Африканда	Vuori-ярви	Гулинский	Среднее
Ti	1000	780	1182	1200	760	984
Nb	8	5	11	8	7	8
Ta	2	1	2	2	1	2

При этом между содержаниями Ti и Nb наблюдается прямая корреляция.

Концентрации радиоактивных элементов в оливинах невелики. В оливине из базальтоидов концентрация U оценена в 0,06 г/т, а Th – 0,3 г/т (Фомин, 1988).

Зональность. Для оливинов характерно образование оболочек сложного состава, состоящих из слоев различных минералов. Последние сочетаются с внешними зонами симплектических вростков зеленой шпинели и амфибола (келифитовая структура). Симплектиты сложены двумя и более минералами, которые прорастают друг друга в виде слоев. Оболочки или реакционные каймы развиты в тех местах, где оливин находится в контакте с плагиоклазом.

В оливинах из альнеитов ядра более богаты Ni, а края зерен – Fe, Ca. Однако эти различия несущественные. Оливин из верлитов Омана имеет края зерен, обогащенные CaO.

В оливинах из лампроитов Алданского щита края зерен несколько богаче железом.

Изотопный состав. Имеющиеся в литературе данные об изотопном составе кислорода в оливинах довольно разнородны. Вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ указываются в пределах от $-1,5$ до $+9,2$ (Гончаренко и др., 1992). В целом для силикатов при этом установлена зависимость этих значений от содержания кремнезема: рост содержаний SiO₂ от 40 до 80% сопровождается увеличением значений $\delta^{18}\text{O}$ от 5,5 до 6,4.

Для оливинов из различных пород Иоко-Довыренского базит-гипербазитового массива (Байкало-Витимский прогиб) значения $\delta^{18}\text{O}$ определены в пределах от +0,6 до +6,4. Вариации изотопного состава кислорода в оливинах объясняются циклическим характером функционирования магматического очага и глубинной дифференциацией магматических расплавов. В частности, для данного массива выделено две стадии заполнения магматической камеры при формировании оливинсодержащих пород. Из исходного расплава образуется оливин с типичными мантийными значениями $\delta^{18}\text{O}$ (+5,6±5,7). В процессе метаморфического преобразования происходит обогащение оливинов легким изотопом кислорода (вплоть до $\delta^{18}\text{O} = +0,6$).

Изотопный состав кислорода изучен в оливине, отобранным из перидотитов и дунитов в хромитовых рудах различных районов мира (Урал, Чукотка, Дальний Восток, Куба). Значения $\delta^{18}\text{O}$ для оливинов из нодулей составили от +4,9 до +6,2 (в среднем +5,6), а из альпинотипных гипербазитов – от +2,2 до +8,3. Столь большой разброс и непостоянство значений $\delta^{18}\text{O}$ является следствием флюидного воздействия на минерал (Устинов и др., 1989).

Для оливинов из кимберлитов Якутии исследован изотопный состав кислорода с целью определения их генезиса. Установлено наличие в кимберлитовых трубках двух генераций минерала (табл. 90).

Таблица 90

Изотопные данные для кислорода оливинов из кимберлитов Якутии (по Устинову и др., 1994)

Трубка	Образец	Значения $\delta^{18}\text{O}$	
		I генерация	II генерация
Мир	56/844	-	4,6
Оливиновая	Ол-1	5,0	4,5
Удачная	Уд-110	5,3; 5,6; 5,2	5,7
«Север»	218/785	5,0	2,5
Среднее		5,2	4,3

Оливины первой генерации имеют типичные для верхней мантии значения $\delta^{18}\text{O}$, второй генерации – изотопно более легкие. Последние могли образоваться под влиянием гидротермального воздействия – флюидов с температурой порядка $420\text{--}550^{\circ}\text{C}$. Тем самым подтверждается точка зрения о сложной истории формирования кимберлитовых тел, которая завершается гидротермальной стадией (Устинов и др., 1994).

ПЕРОВСКИТ

Макрокомпоненты. Состав первовскитов очень разнообразен. К числу характерных компонентов, которые постоянно присутствуют в нем, относятся TR, Fe, Nb, а также нередко Th, Sr, Na и др.(табл. 91).

Таблица 91

Химический состав первовскитов по данным микрозонда, мас. %

Оксид	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	1,56	0,40	0,5	0,02	-	2,36	-	-
TiO ₂	55,57	55,49	54,5	54,75	55,16	42,14	50,25	55,20
ThO ₂	<0,01	-	-	0,03	-	1,58	0	0
UO ₂	-	-	-	-	-	0,11	-	-
ZrO ₂	0,01	-	-	0,03	-	3,10	-	-
Nb ₂ O ₅	0,44	-	>1,0	0,56	1,76	0,22	0,72	0,40
Cr ₂ O ₃	-	0,19	0	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	0,23	0	0,7	0,15	-	1,09	-	-
TR ₂ O ₃	1,28	-	-	3,00	5,36	5,00	15,80	13,80
FeO*	3,56	1,44	1,8	1,37	0,48	5,67	0,56	1,70
CaO	35,16	40,15	39,4	37,96	34,50	37,25	22,20	22,25
MnO	0,01	0,15	0	-	-	-	0	0
MgO	0,79	0	0,4	-	-	0,31	0	0
SrO	0,04	-	-	0,74	0	0,25	6,36	4,50
BaO	-	-	-	-	-	0,16	0,30	0
Na ₂ O	0,16	0	0	0,41	1,99	0,12	2,95	2,15
K ₂ O	0,10	0,09	0	-	-	-	-	-
H ₂ O	0,50	-	-	-	-	-	-	-
F	0,04	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	99,45	97,91	98,3	99,02	99,25	99,36	99,14	100,00
N	7	2	1	14	3	6	2	2

Примечания: 1 – из кимберлитов Якутии (химический анализ); 2 – кимберлитов Пакистана; 3 – перидотитового ксенолита в кимберлитах Южной Африки; 4 – из дунитов щелочного ультрамагматового комплекса Gardiner (Гренландия); 5 – из карбонатитов комплекса Schryburt Lake (Канада); 6 – карбонатиты Polino (Италия); 7 – Sr-перовскиты из лампроитов Luesite Hills (США); 8 – Sr-перовскиты из кимберлитов Sover North (Южная Африка).

Характерными разностями первовскитов являются Sr-, TR-, Nb-содержащие (дизаналит). Перовскит рассматривается как один из конечных членов изоморфной смеси лузшит-лопарит-таусонит-перовскит (см. рис. 20, 21). В частности, Sr-перовскиты из лампроитов и кимберлитов США и Южной Африки (см. табл. 91) являются типичными представителями этого рода. В них доля первовскита в смеси составляет 60,1-66,6%.

Состав редкоземельных элементов в первовскитах изучен довольно детально. Во всех разностях преобладает церий.

В недавно обнаруженных кимберлитах Пакистана первовскиты содержат много CO₂ и мало SiO₂, FeO и Na₂O. Особенностью кимберлитовых

перовскитов является то, что они не образуют твердого раствора в направлении лузшита и лопарита, а также содержат обычно менее 10% оксидов редких земель.

Элементы-примеси. Постоянными элементами-примесями в первовскитах являются Fe, Al, Nb, Si, P, Cr, Zr, Th, U, Sn (изоморфно замещают Ti) и TR, Na, K, Ba, Sr, Mg, Mn (изоморфно замещают Ca).

Много данных имеется о концентрациях редких земель в первовскитах (табл. 92). Отмечено, что первовскит является главным минералом-концентратором TR в кимберлитах ($K_k = 20-30$).

Таблица 92

Содержания редких земель в первовскитах, г/т

Элемент	1	2	3	4	5
La	9487	9228	2440	7900	7503
Ce	23406	16580	4508	24800	14423
Pr	3101	1555	1024	4000	-
Nd	10232	5440	2083	11600	6245
Sm	1449	652	377	1300	932
Eu	355	118	78	-	259
Gd	366	192	518	-	590
Tb	-	-	-	-	71
Dy	162	76	118	-	-
Er	35	18	40	-	-
Tm	-	-	-	-	12
Yb	5	4,5	4	-	24
Lu	-	-	-	-	1,3
Число проб	8	4	6	6	6

Примечания: 1 – кимберлиты Южной Африки, Канады, Лесото; 2 – альнеиты и лампроиты; 3 – кимберлиты Якутии, 4 – карбонатиты комплекса Polino (Италия); 5 – дуниты комплекса Gardiner (Гренландия).

Хондрит-нормализованный график распределения лантаноидов показывает сильное обогащение первовскитов легкими TR и отсутствие Eu-аномалии (рис. 27).

Содержания тантала в первовскитах из карбонатитов достигают 530 г/т (Капустин, 1986), причем в оливинитах выше, чем в пироксенитах. Соответственно отношение Nb/Ta в среднем составляет 20. При этом первовскит является основным минералом-носителем Nb и Ta в ультрабазитах, на долю которого приходится более 95% общей массы этих элементов в оливинитах и пироксенитах. Максимальная концентрация тантала отмечена для наиболее ниобиеносного первовскита.

Зональность. В зональных первовскитах, характерных для карбонатитов, ядра состоят из практически чистого CaTiO₃. Краевые части зерен обогащены редкими элементами. Однако в наиболее сложных по строению зернах комплекса Gardiner (Гренландия) зональность практически обратная. Здесь выяв-

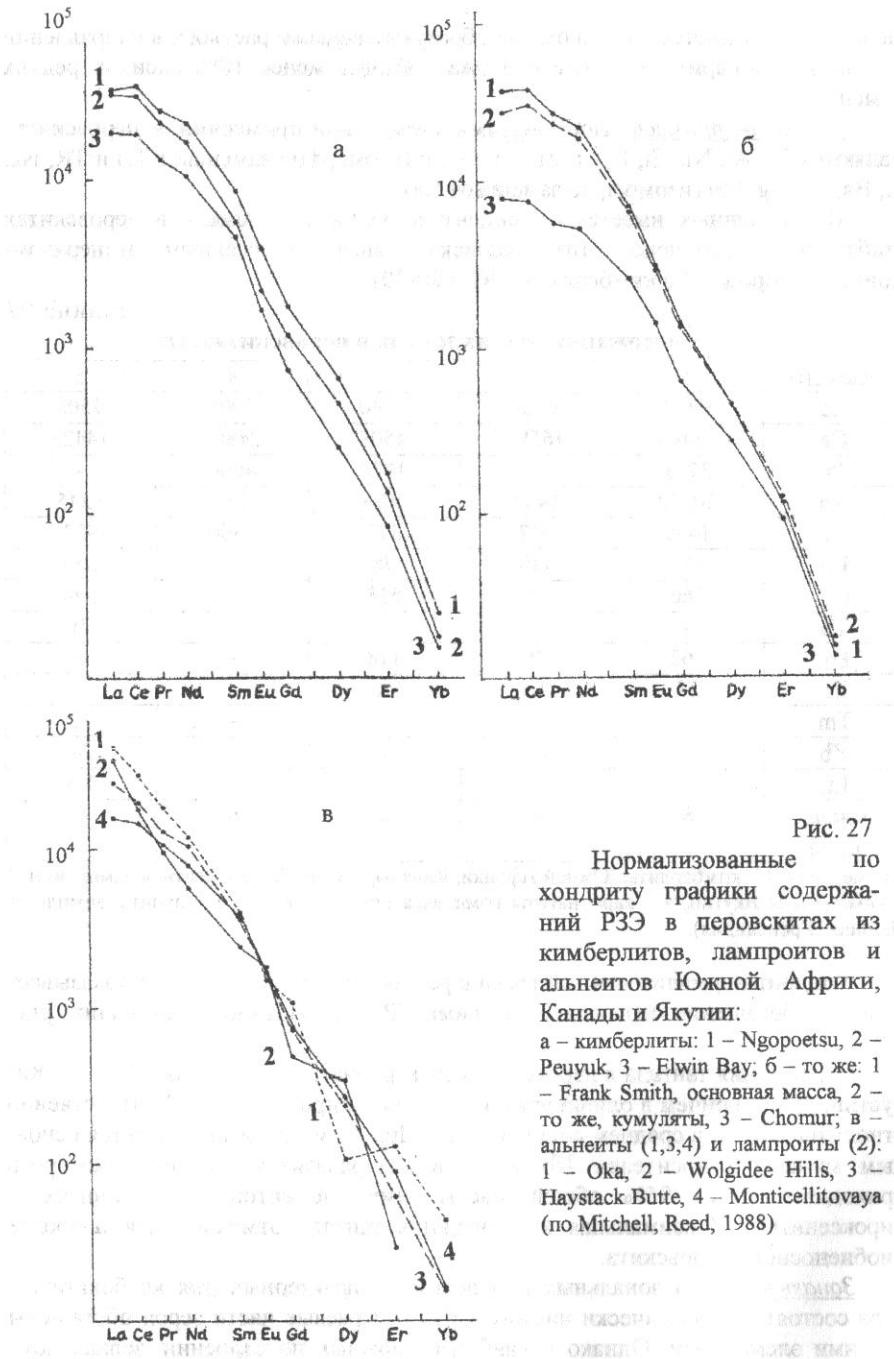


Рис. 27

Нормализованные по хондриту графики содержаний РЭ в перовскитах из кимберлитов, лампроитов и альнеитов Южной Африки, Канады и Якутии:
а – кимберлиты: 1 – Ngopoetsu, 2 – Rechuk, 3 – Elwin Bay; б – то же: 1 – Frank Smith, основная масса, 2 – то же, кумуляты, 3 – Chomur; в – альнеиты (1,3,4) и лампроиты (2): 1 – Oka, 2 – Wolgidee Hills, 3 – Haystack Butte, 4 – Monticellitovaya (по Mitchell, Reed, 1988)

ляются четыре зоны разного химического состава: 1) ядро – полностью гомогенное с содержанием TR_2O_3 от 2 до 4,5%, 2) центральная – также гомогенная по химическому составу, но имеющая блоковое строение решетки, с TR_2O_3 более 4%, 3) краевая – чистый перовскит состава CaTiO_3 , почти не содержащий примесей, и 4) оболочка толщиной 20–40 мкм, содержащая около 5% оксидов редких земель. Обобщенные данные по зональности перовскитов этого комплекса (среднее по 7 анализам) приведены ниже (Campbell et al., 1997), мас. %:

	TiO_2	CaO	FeO^*	SrO	Nb_2O_5	TR_2O_3	Na_2O	Al_2O_3
Ядро	54,08	37,31	1,49	0,76	0,75	3,89	0,46	0,13
Край	55,43	38,60	1,25	0,64	0,86	4,00	0,36	0,14

Сходные данные, полученные для перовскитов указанного выше комплекса, объясняются различным характером зональности химического состава в изученных зернах. Зональность кристаллов перовскита свидетельствует об изменениях среды в период их образования.

ПИРИТ

Макрокомпоненты. Обычно в пиритах довольно строго соблюдаются соотношение $\text{Fe:S}=1:2$, которое сохраняется в широком диапазоне обстановок, включая региональный метаморфизм.

В число макрокомпонентов нередко входят As, Cu, Co, Ni (табл. 93). В частности, описан пирит из метаморфизованных пород Центральноафриканского медного пояса с содержанием кобальта более 10%. Встречен жильный пирит гидротермального происхождения, содержащий 8% мышьяка.

Элементы-примеси. Формы нахождения элементов-примесей в пиритах разнообразны, преобладают изоморфная и микровключения других минералов. Однако существуют определенные количественные пределы для входления в решетку минерала изоморфных компонентов (для Cu, Zn, Pb – не более 35% общей их массы). Содержания элементов-примесей в пиритах зависят от многих факторов: их генезиса, типа оруденения, глубины образования, генерации, формации, продуктивности оруденения, возраста, ступени метаморфизма и т.д. (табл. 94).

Наиболее характерными для пирита элементами-примесями считаются Pb, Cu, Ni, As, Co (Бутузова, 1969) (табл. 95). Соотношение содержаний некоторых элементов является весьма чувствительным показателем генезиса, физико-химических условий минералообразующей среды, зональности.

Для пиритов вольфрамовых месторождений свойственны Bi, Ag, оловянных – Zn, As, Mn, Sn, молибденовых – Sb, Ni, Co, Ba, Pb (табл. 96).

Различие состава элементов-примесей в разных генерациях пирита прослежено на примере золоторудного месторождения Зармитан (табл. 97).

Проведенное изучение состава элементов-примесей в пиритах разного генезиса территории восточной части Тайваня показало, что состав определяется

условиями окружающей обстановки. Наиболее изучены содержания Co (0,05-0,79%) и Ni (0,02-0,37%). Преобладание Co над Ni отличает порфиробластовые пириты метаморфического генезиса от других генетических типов.

Химический состав пирита, мас. %

Таблица 93

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe	44,52	46,31	46,60	44,35	45,45	45,90	45,54	40,03	46,20	46,5
S	53,49	53,12	53,55	52,93	53,05	53,01	53,46	51,30	53,71	49,4
As	0,22	0,59	0,09	0	-	-	-	0,07	0	4,0
Ni	-	-	-	0	0,40	0,03	0	2,83	0,06	-
Co	1,82	0,04	0,01	3,10	0,75	0	0	0,12	0	-
Cu	-	-	-	0	0	0	0,21	3,03	0,03	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	0,37	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	0,15	-	-
Ag	-	-	-	-	-	-	-	0,09	-	-
Sb	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-	-
Σ	100,05	100,06	100,25	100,38	99,65	98,94	99,21	98,04	100	99,9
N	7	19	14	1	2	1	1	2	4	1

Примечания: 1 – Co-пирит, гидротермальное месторождение золота Prestea (Гана); 2 – As-пирит, там же; 3 – обычный пирит, там же; 4 – мафит-ультрамафитовые породы, пирротин-пентландит-халькопиритовая формация, месторождение Ni-Cu-платиноидов Las Aqilas (Аргентина); 5 – мафит-ультрамафитовые породы, никеленосная интрузия, Каменский массив, Украинский щит; 6 – дендриты пирита, кислые вулканиты, Cu-Pb-Zn месторождение Kapgiara (Австралия); 7 – изолированные зерна, там же; 8 – ролловые песчаники и конгломераты, Pb-Zn месторождение Alderley Edge (Великобритания); 9 – висмутоносные кварцевые жилы, рудное поле Northern Pennine, там же; 10 – золотое месторождение Зармитан (Узбекистан).

Таблица 94

Средние содержания элементов-примесей в пиритах разного генезиса (по Пшеничкуну, Рихванову, 1985), $\text{н} \cdot 10^{-3}\%$

Объект	Zn	Pb	Cu	Ag	Co	Ni	Cr	Zr	As	V	Mn
1	43	83	85	3,6	4,1	5,1	-	-	275	1	14
2	33	20	4,6	0,28	-	-	-	2,7	138	-	-
3	29	-	8,1	0,002	2,5	1,1	0,7	1,7	86	2,3	8,3
4	5,2	1,4	5,3	0,11	8,9	0,15	5,4	0,4	18	0,27	4,1
5	-	3,2	11,5	-	1,8	17,3	18,8	-	8,5	12	18,8
6	38	32	53	0,1	77	18	54	8,5	70	2,5	54

Примечания: 1 – кварцево-золоторудные, 2 – вольфрамово-молибденовые, 3 – современные гидротермальные системы, 4 – метаморфогенные, 5 – осадочные диагенетические, 6 – акцессорные из магматических пород.

Таблица 95

Средние концентрации элементов-примесей в пиритах золотосеребряного месторождения (по Кравцовой, 1985), г/т

Объект	Глубина, м	Au*	Ag*	As	Pb	Cu	Co	Ni	Zn	Число проб
1	45	106	85	6585	221	425	168	63	305	14
	90	55,9	68	9390	231	289	60	15	600	10
	140	19,1	44	9543	287	250	17	3	720	9
	260	4	10	523	400	845	5	-	900	6
	45	11,4	62	3495	173	340	161	45	262	18
2	90	9,3	51	15025	287	287	91	540	14	
	140	0,55	21	8150	246	230	132	32	610	12
	260	0,25	1	100	520	560	-	-	1100	10
	45	1,4	29	1140	117	312	207	128	169	14
3	90	1,6	17	742	96	302	188	83	290	15
	140	0,32	15	737	165	260	60	40	407	14
	260	0,02	0,5	60	360	400	-	-	700	10

Примечания: 1 – кварцевые и адуляр-кварцевые жилы, 2 – кварц-адуляр-серicitовые метасоматиты (внутренние зоны), 3 – карбонат-альбит-хлоритовые метасоматиты (внешние зоны); * в условных единицах.

Таблица 96

Средние содержания элементов-примесей в пиритах из месторождений Забайкалья (по Бойко, Трошину, 1978), г/т

Тип оруденения	Sb	Bi	Ni	Co	Mn	Ag	Ba	Sn	Pb	Zn	As
Вольфрамовое	-	30	1	8	5	8	4	10	40	60	300
Оловянное	100	6	6	2	25	8	4	25	25	5000	1000
Молибденовое	300	15	20	20	6	0,5	10	4	55	50	50

Таблица 97

Содержание элементов-примесей в пиритах месторождения Зармитан, Узбекистан (по Эшикову, 1987), г/т

Генерация	Bi	Co	Ni	Se	Te	Cu	Sb	Pd
I	33,5	70,6	27,6	-	-	-	180,2	-
II	48,4	110,5	55,5	33,4	21,1	188,2	347,9	-
III	-	-	583,3	30,6	18,9	360,2	1035,4	0,024
V	45,6	430,5	-	23,3	13,7	380,4	380,9	0,06

Изучение ассоциации элементов-примесей в пиритах из грейзенового месторождения Аксай (Марин и др., 1990) позволило сделать вывод, что в процессе грейзенизации происходит перераспределение примесей: самоочищение пирита в ходе перекристаллизации и поглощение новых рудных элементов из гидротермалита (табл. 98).

Изменение концентраций элементов-примесей в пиритах в пространстве подчиняется вертикальной и горизонтальной зональности (Пшеничкин, 1983). Пириты из нижних горизонтов рудных тел и эндогенных ореолов в 1,5-5 раз богаче Ni, Co, Ti, иногда As, Cu, из верхних горизонтов рудных тел и надрудных ореолов – Ba, Hg, Ag, Sb. Для пиритов рудных тел золото-сульфидно-кварцевой формации установлено уменьшение с глубиной содержаний Sb, Ag, Zn, Pb и

возрастание – Bi, Mn, Ni, Co (Григорян, Гольдманер, 1983). Для пиритов кварц-шеелитового месторождения Богуты (Григорян, 1987) характерно увеличение с глубиной содержаний Bi, Mn и снижение – Sb, Ag, Zn, Pb. Предложен соответствующий ряд зональности элементов-примесей для пиритов (слева направо – смена подрудных элементов надрудными): Ti, Ni, Co, Mo, Sn, Cu, Bi, Mn, V, As, Pb, Sb, Zn, Ag.

Пирит из гидротермальных рудных месторождений обычно “чище” осадочного и магматического, однако в нем появляются такие характерные для осадочных пород примеси, как Ga, Ge, Cd, La. Осадочный конкреционный пирит отличается наибольшим разнообразием примесей, причем ряд из них присутствует в повышенных количествах (As, Pb, Cu, Zn, Co). В процессе метаморфогенной перекристаллизации происходит самоочистка пирита от примесей.

Весьма характерными примесями в пирите являются Au и As. Золото обычно присутствует в пирите в виде отдельных микровключений размером менее 1000 Å, не фиксируемых оптическими и сканирующими электронными микроскопами. Кроме того, частицы золота находятся в мелком, тонком и дисперсном состоянии (1-10 мкм).

Концентрации золота в пирите варьируют в разных месторождениях, а также в разных рудных ассоциациях в пределах одного месторождения. Пирит, богатый мышьяком, наиболее благоприятен для концентрации золота. Поэтому предполагается, что вхождение Au в структуру минерала осуществляется совместно с As.

Таблица 98

Концентрация элементов-примесей в пиритах грейзенового месторождения Аксай (по Марину и др., 1990), г/т

Элемент	1	2	3	4	5	Среднее
Ni	10,5	6,7	6,0	6,7	6,0	7,2
Co	29,3	15,4	15,5	63	82	41
Ti	194	156	100	112	124	137
Zr	41	33	21	25	30	30
Y	11,4	11,8	8,2	7,8	8,9	9,6
Nb	13,2	13,8	9,8	11,0	11,4	11,9
W	33	47	38	46	53	43
Bi	2,72	2,92	1,47	0,12	0,12	1,47
Cu	49	28	30	18	26	30
Zn	167	155	131	98	89	128
Pb	1608	1427	121	12,6	21	638
Cd	0,28	0,54	0,27	0,10	0,19	0,28
Sb	12,3	15,1	13,9	14,3	15,7	14,3
Ag	3,14	2,54	0,52	0,21	0,28	1,34
Число ан.	11	10	16	8	7	52

Во многих районах мира исследованы закономерности нахождения в рудных телах золотоносного пирита, изменения концентраций Au в пирите (табл. 99).

Содержания элементов-примесей в пиритах разных стадий оруденения иногда различаются на несколько порядков (табл. 100).

Таблица 99

Концентрации Au, Ag и As в пиритах месторождений золота Узбекистана (по Эшимову, 1987), г/т

Месторождение	Генерация	Ассоциация	Au	Ag	As
Зармитан	I	Пирит-пирротиновая в граносиенитах	1,4	0	180,6
«	“	« « в сланцах	12,0	8,0	-
«	II	Кварц-золоторудная в граносиенитах	32,2	36,2	2385
«	“	« « в сланцах	10,6	3,2	1125
«	III	Сульфидно-золоторудная с шеелитом	36,3	23,0	2377
«	V	Кварц-полисульфидно-золоторудная	33,5	71,0	4130
«	VI	Кварц-карбонат-флюоритовая с пиритом	-	-	40000
Мурунтау	-	Шеелит-золоторудная	12,76	2,7	9200
«	-	Пирит-арсенопиритовая	8,2	15,1	8500
«	-	Пирит-турмалиновая	4,7	2,4	3700
«	-	Кварц-полиметаллическая	7,5	28,8	4500
Кызылалма	-	Кварц-пиритовая	18,2	117,0	8200
«	-	Кварц-анкерит-полисульфидная	37,7	1740	1760
«	-	Кварц-полиметаллическая с теллуридами	27,4	300	4000
«	-	Кварц-сидерит-халькопиритовая	2,3	4,6	120

Таблица 100

Концентрация элементов-примесей в пиритах золоторудных месторождений (по Нартикоеву и др., 1990), г/т

Формация	Стадия	Au	Sb	As	La	Sm
Золото-кварцевая ма-лосульфидная	Ранняя продуктив-ная	0,74	-	-	-	-
	Продуктивная	6,6	1303	41550	49	8
	Пострудная	0,01	-	-	-	-
Золото-кварцевая уме-ренно суль-фидная	Дорудная	0,02	764	214	8,2	1,5
	Ранняя продуктив-ная	0,35	53	260	20	3,3
	Продуктивная	75,5	318	15890	15	3,7
Золото-серебряная	-«-	9,7	8750	-	-	-
	Пострудная	0,01	2850	-	-	-

Пирит, кристаллизующийся в наиболее продуктивную стадию оруденения, наиболее богат рудными элементами.

Пириты золото-кварцевой формации в 1,5-2 раза богаче Au, Ag, As, Pb, Bi, Sn, Cd, Ba по сравнению с таковыми золото-скарновой. Для гидротермальных пиритов отмечена следующая геохимическая специализация: пириты высококо-

температурной кварцево-золоторудной ассоциации обогащены Mo, Ti, Cr, Co, Ni, V, Th, As, Bi, среднетемпературной кварцево-золото-сульфидной - Au, Cu, Pb, Zn, средне-низкотемпературной кварцево-золото-полиметаллически-сульфидной - Hg, Ba, Ag, Sb, As. Пириты окорудных метасоматитов, для которых типичны меньшие концентрации рудных элементов (в 2-5 раз), практически не содержат Mo, Ga, Sb, Sn, Cr, Y, Zr, V.

Для некоторых скарновых месторождений оценивалась доля массы золота, содержащегося в пирите, в общей его массе в породе. Эта доля, как правило, превышает 50% (при содержаниях Au в пирите $4,6 \cdot 10^{-4}\%$ и $K_e=52\text{-}760$).

Пириты из метаморфогенных образований богаче золотом, чем пириты осадочного и контактово-метасоматического генезиса. Наиболее обогащены золотом пириты гидротермальных и скарновых золоторудных месторождений, а также пириты черносланцевых толщ.

Мышьяк – важнейшая изоморфная примесь пиритов золотосульфидных месторождений, которая изоморфно входит в решетку минерала, замещая атомы серы. По мере удаления от рудных зон пириты заметно обедняются мышьяком.

Постоянной примесью в пирите является также серебро. Обычная форма его нахождения – микровключения блеклых руд и галенита, а также собственных минералов серебра (аргентита и полибазита).

Изучено содержание серебра в 139 монофракциях пирита из 11 рудных месторождений Японии. Обычные его содержания составляют единицы граммов на тонну, однако максимальные достигают 530 г/т.

Содержание сурьмы в пирите из низкотемпературных полиметаллических месторождений может достигать первых процентов, а в аутигенном сингенетическом пирите – не превышает тысячных долей процента.

Среднее содержание ниobia в акцессорных пиритах гранитоидов оценивается в 67 г/т (Ляхович, 1973).

Концентрации платиноидов в пирите установлены для ртутно-сурьмяных месторождений и составили в среднем (г/т): Pt – 1,23 (в одном определении – 21,6); Pd – 0,034; Rh – 0,075.

Содержание ртути в пиритах зависит от типа минерализации:

	Hg, $\text{p} \cdot 10^{-6}\%$	Число анализов
Редкометалльный	2	2
Кварц-пирит-турмалиновый	3	4
Золото-колчеданный	2	8
Золото-полиметаллический	245	7

Для пиритов Салтага-Тасского колчеданного месторождения концентрации Hg определены в интервале значений $40\text{-}3700 \cdot 10^{-6}\%$.

Зональность. Основной причиной зональности гидротермального пирита является изменение состава раствора. Например, в месторождении золота Prestea (Гана) присутствует пирит, ядра кристаллов которого обогащены Co (до 2%), а краевые зоны – As. При этом в отдельных зонах роста отмечаются вариации содержаний As в пределах от 0,2 до 2,69% с общей тенденцией умень-

шения его концентраций от ядра к краям зерен. Причиной является последовательное возрастание содержания As в гидротермальном растворе.

Установлено в некоторых случаях зональное распределение золота в пирите.

Изотопный состав. Осадочный пирит диагенетического происхождения характеризуется изотопным составом серы, который определяется ролью органического вещества, деятельностью бактерий и т.д. Современный диагенетический пирит обогащен легким изотопом серы, особенно при недостатке реакционноспособного органического вещества ($\delta^{34}\text{S}$ до -55). В условиях же продолжительного диагенеза, включающего увеличение вклада диффузии сульфатиона в общий процесс массопереноса на фоне роста скорости осадконакопления $C_{\text{орт}}$, изотопный состав серы утяжеляется, достигая наибольших значений $\delta^{34}\text{S}$.

Детально изучен изотопный состав серы в пирите медно-порфировых месторождений в связи с выяснением их генезиса. Для уральских месторождений $\delta^{34}\text{S}$ обычно составляет от $-1,4$ до $+9,0$, для пиритов месторождений Казахстана – от $-0,5$ до $-3,5$, месторождений других стран мира – от $-2,5$ до $+3,0$.

В пирите из скарново-магнетитовых месторождений значения $\delta^{34}\text{S}$ составляют от $-3,5$ до $+6,7$ (Баранов и др., 1985). При этом изотопный состав серы пиритов из руд отличается от такового пиритов окорудных метасоматитов: более утяжеленной является сера в пиритах руд. Степень облегчения серы метасоматитов возрастает по мере удаления от рудных тел. Минимальные значения $\delta^{34}\text{S}$ характерны для пиритов из гидротермально измененных пород внешних ореолов. Причиной является последовательное снижение температуры рудоносных растворов. Источник серы при этом предполагается глубинного магматогенного происхождения.

Изотопный состав серы в крупных выделениях пирита из пиритизированных сланцев позднего докембрия Шотландии характеризуется значениями $\delta^{34}\text{S}$ от $+12$ до $+16$. Для диагенетического фрамбоидального пирита это значение составляет $+22$.

Для пиритов золотоносного гидротермального месторождения рудного поля Hill End (Австралия), содержащихся в позднестадийных кварц-карбонатных жилах, за исключением одного образца, значения $\delta^{34}\text{S}$ изменяются от $-8,5$ до $+6,5$. Они отражают состав и свойства рудообразующих флюидов.

Осадочный пирит в кембрийско-протерозойских породах (эвапориты, карбонаты, обломочные осадки) Австралии, Канады, Индии, Ирана, России, по данным более 250 определений, имеет весьма широкий диапазон значений $\delta^{34}\text{S}$: от -30 до $+55$. Такая изменчивость сопоставляется с процессом образования пирита за счет сульфат-редукции. При этом наиболее ранние диагенетические образования пирита являются изотопно более легкими по сравнению с наиболее поздними.

Обнаружена зональность пиритов по изотопному составу серы: утяжеление серы от центра к краям кристаллов ($\delta^{34}\text{S}$ – от 0 до $+5,6$). Это согласуется с уменьшением температуры среды в процессе роста кристаллов. Наиболее от-

четливо такая зональность проявляется для жильных пиритов, что свидетельствует о пульсационном поступлении разных порций гидротерм. При этомширина зон иногда составляет несколько микрон.

Кроме того, установлено закономерное изменение изотопного состава серы пирита в зависимости от литолого-фациальных условий осадконакопления.

Для пиритов колчеданных месторождений Маканского рудного поля (Южный Урал) замечено явление утяжеления изотопного состава серы при переходе от вмещающих пород к рудным телам. Тем самым фиксируется процесс утечки легкого изотопа серы в ходе формирования месторождения. Установлена также зависимость изотопного состава серы в пиритах от минеральной ассоциации, содержаний элементов-примесей и химизма среды минералообразования (литофильная или халькофильная). Так, для пиритов пирит-серпентин-кварцевой ассоциации значения $\delta^{34}\text{S}$ составляют от -1,69 до -2,27, а для таковых халькопирит-пирит-кварцевой ассоциации - от +2,76 до +3,72 (Малахов, 1983).

Наличие пирита с высокими значениями $\delta^{34}\text{S}$ (от +29,9 до +43,3) установлено в докембрийской доломитовой формации Шотландии, отвечающей зеленосланцевой фации регионального метаморфизма. При этом мелкозернистый фрамбоидальный пирит (<50 мкм) изотопно легче ($\delta^{34}\text{S} = +30$), чем грубозернистый (+39,5). Обогащение серы тяжелым изотопом связывается с формированием пиритов при редукции эвапоритовых сульфатов в ходе прогressiveной стадии регионального метаморфизма.

ПИРОКСЕНЫ

Макрокомпоненты. Общая химическая формула для группы пироксенов: $M_2M_1T_2O_6$, где M_2 – катионы в искаженной октаэдрической координации, M_1 – катионы в правильной октаэдрической координации, T – катионы в тетраэдрической координации.

Среди ортопироксенов выделено два типа: Pbca и Pbcp. Клинопироксены соответствуют трем пространственным группам симметрии: C2/c, P2₁/c и P2/n.

Замещение структурных позиций производится следующими катионами:

$T - Si, Al^{3+}$, затем Fe^{3+} ;

$M_1 - Al^{3+}, Fe^{3+}$, затем $Ti^{4+}, Cr^{3+}, V^{3+}, Ti^{3+}, Zr^{4+}, Sc^{3+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$;

$M_2 - Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Li^+, Ca^{2+}, Na^+$.

Изоморфные замещения в пироксенах возможны по четырем основным вариантам:

	M_2	M_1	T	Примеры
1	R^+	R^{3+}	$2R^{4+}$	$Na-Al, Na-Fe^{3+}, Na-Cr^{3+}$
2	R^+	$(R^{2+} 0,5 + R^{4+} 0,5)$	$2R^{4+}$	$Na - Ti^{4+} 0,5$
3	R^{2+}	R^{3+}	$R^{3+} + R^{4+}$	$Fe^{3+}-Al$
4	R^{2+}	$(R^{2+} 0,5 + R^{4+} 0,5)$	$R^{3+} + R^{4+}$	$Ti^{4+} 0,5 - Al$

В соответствии с решением подкомитета по пироксенам Международной минералогической ассоциации (1988) предложено сократить число названий минеральных видов этой группы, которых насчитывалось 105. Подкомитетом рекомендовано, сохранив 6 подгрупп пироксенов, сократить число их названий до 20, среди которых приведем наиболее характерные:

Подгруппа	Минеральный вид
Ca-Mg-Fe-пироксены	Энстатит, ферросилит, пижонит, диопсид, геденбергит, авгит
Ca-Na-пироксены	Омфацит, эгирин-авгит
Na-пироксены	Жадеит, эгирин
Li- и др. пироксены	Сподумен

Дополнительно к этому обнаружены компоненты изоморфного ряда $NaMn^{3+} - NaFe^{3+}$ с содержанием конечного намансилитового (Mn) члена до 88,3 мол.%. Намансилит является продуктом низкой ступени метаморфизма осадков, обогащенных марганцем и высококислых, содержащих браунит и другие минералы с Mn^{3+} . Установлен также изоморфный ряд жадеит-уреит ($NaCr[Si_2O_6]$), представленный, в частности, Ст-жадеитом в метаморфизованных габбро из офиолитов Французских Альп. Последний содержит до 8,38% Cr_2O_3 и доля уреитового компонента достигает 23% (табл. 101). Имеются данные о существовании Zr-пироксена в качестве конечного члена изоморфного ряда $-Na(Mg,Fe)_{0,5}Zr_{0,5}[Si_2O_6]$.

Наиболее сложными по составу являются Mg-Fe- и Ca-пироксены, которые образуют твердые растворы, являющиеся трехкомпонентными системами: $Ca_2Si_2O_6 - Mg_2Si_2O_6 - Fe_2Si_2O_6$.

Подкомитет рекомендовал отказаться от таких названий пироксенов, как салит, бронзит, гиперстен и т.п. В то же время среди пироксенов известно большое число разновидностей и разностей: титанавгит, хромавгит, Na-авгит, V-, Mn-, Ti-, Zr-эгирины, Ст-жадеит и т.д.

Экстремальные значения компонентов (ат. ед.), минимальные для кремния и максимальные для других, в составе пироксенов по результатам обобщения многих сотен микрозондовых анализов следующие:

Позиция	Элемент	Mg-Fe-пироксены	Ca-пироксены	Na-пироксены
T	Si	1,76	1,44	1,94
"	Al ^{IV}	0,24	0,56	0,07
"	Fe ³⁺	0,04	0,09	0,02
M_1	Al ^{VI}	0,15	0,35	0,98
"	Ti ⁴⁺	0,04	0,17	0,27
"	Fe ³⁺	0,12	0,37	0,97
"	Mg	1,99	1,27	0,15
"	Fe ²⁺	1,72	1,09	0,11
"	Mn ²⁺	0,27	0,36	0,03
"	Cr ³⁺	0,02	0,06	-
M_2	Ni ²⁺	-	0,003	-
"	Zn ²⁺	-	0,21	-
"	Ca	0,26	1,03	0,16
"	Na	0,10	0,31	0,98

Таблица 101

Химический состав пироксенов, мас. %

Оксидел	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
P ₂ O ₅	-	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	52,79	52,43	57,16	50,14	51,33	57,6	55,5	56,4	52,31	54,23	53,60	52,24	48,63
TiO ₂	0,16	0,06	0,10	0,13	0,29	0,02	0,19	0,03	0,38	0,19	0,18	1,68	1,13
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	1,89	2,41	0,82	0,86	2,04	0,72	-	2,1	4,33	2,35	0,57	0,24	4,51
Cr ₂ O ₃	0,02	0,10	0,32	-	-	0,09	0,16	0,46	0,14	1,36	0,09	0,03	-
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	0,73	-	1,81	-	-	-	1,46	-	-	-	-
FeO*	19,60	21,95	4,66	32,27	22,11	5,52	14,36	5,8	7,05	2,04	5,52	6,52	15,32
MnO	0,43	0,38	0,12	0,87	0,64	0,15	0,42	0,14	0,10	0,08	0,13	0,20	0,41
MgO	24,51	22,51	34,64	14,35	20,18	35,6	28,7	34,4	13,01	17,68	15,17	14,73	7,83
CaO	0,54	0,35	0,77	1,26	1,30	0,24	0,87	0,67	21,84	17,47	23,87	22,88	20,49
Na ₂ O	0,03	0,01	0,14	-	0,05	0,02	-	-	0,87	2,00	0,73	0,45	1,70
K ₂ O	0	-	0,01	-	0,02	0,01	-	-	0,03	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ	99,97	100,2	99,47	99,88	99,82	99,97	100,2	100	100	98,89	99,86	98,97	100,02
N	5	11	8	11	20	9	4	11	11	8	9	2	46

Продолжение табл. 101

Оксидел	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-
SiO ₂	49,96	50,13	50,83	49,95	46,8	51,12	50,99	50,67	47,55	49,07	51,98	48,03
TiO ₂	1,65	0,70	0,42	0,45	3,5	2,02	0,45	0,46	1,46	1,91	0,47	1,87
ZrO ₂	-	0,40	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	3,29	2,03	0,54	1,53	5,5	1,95	3,06	3,69	6,95	4,72	2,86	5,07
Cr ₂ O ₃	0,22	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-	0,92	0,13
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	8,95	5,58	-	-	1,76	2,30	1,92	3,24	-	-	-
FeO*	9,19	8,41	13,08	18,74	5,9	5,63	8,07	7,69	4,70	8,10	4,53	7,70
MnO	0,23	1,02	1,31	0,52	0,1	0,13	0,32	0,25	0,13	0,39	0,13	0,19
MgO	13,42	6,85	7,26	8,07	13,7	13,60	12,74	14,05	12,85	12,02	18,15	14,30
CaO	21,06	18,16	19,25	20,83	23,9	23,36	21,25	20,81	22,71	22,71	19,95	21,95
Na ₂ O	0,58	2,62	1,98	0,14	0,6	0,63	0,54	0,44	0,46	0,87	0,38	0,36
K ₂ O	-	0,01	-	-	-	-	0,01	0,02	0,05	-	-	-
Σ	99,60	99,28	100,3	100,23	100,03	100,2	99,76	100	100,1	99,79	99,37	99,60
N	13	15	4	13	6	5	20	8	7	11	4	11

Примечания: 1 - энстатит, анортозитовый комплекс Кунепе (Ангола и Намибия); 2 - ортопироксен, гранулиты (Индия); 3 - ортопироксен, кимберлиты (США); 4 - гиперстен, габбро (Шотландия); 5 - ортопироксен, пироксеновые гранулиты (Пакистан); 6 - то же, дуниты и лерцолиты (Гренландия); 7 - то же, лампроиты (Испания); 8 - то же, шпинелевые лерцолиты (Австралия); 9 - диопсид-геденбергит, гранулиты (Индия); 10 - диопсид, кимберлиты (США); 11 - диопсид-геденбергит, пироксениты, Алданский щит; 12 - диопсид, лампроит (США); 13 - диопсид-геденбергит, щелочные эфузивы, Кузнецкий Алатау; 14 - то же, вулканиты (Шотландия); 15 - салит, нефелиновый сиенит (Малави); 16 - диопсид-геденбергит, граниты и сиениты, там же; 17 - то же, габбро (Шотландия); 18 - Ti-Al-салит, альнетиты, Соломоновы о-ва; 19 - диопсид, оливиновые лейцититы (Австралия); 20 - салит, гранулиты и амфиболиты (Пакистан); 21 - диопсид, габбро (Родезия); 22 - салит, щелочные лавы Везувия; 23 - Fe-Ti-салит, тефриты и фонолиты (Франция); 24 - Ст-диопсид, мафит-ультрамафиты (Норвегия); 25 - диопсид-авгит, метадолериты (Австралия);

Продолжение табл. 101

Оксидел	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	50,66	54,10	54,91	54,13	50,11	43,28	51,22	50,22	51,46	52,18	49,59	51,29
TiO ₂	0,90	0,29	0,09	0,15	1,29	2,77	0,08	-	0,92	0,46	1,09	0,28
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	0,68	0,17	0	-
Al ₂ O ₃	1,72	7,08	10,44	7,54	3,51	12,35	3,12	0,51	0,69	1,32	3,14	0,07
Cr ₂ O ₃	0,02	-	-	0,55	-	0,06	-	-	-	-	-	-
V ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	17,83	-	-	-	-	1,54	-	-	24,13	19,05	8,00	-
FeO*	5,64	6,03	9,05	3,37	8,09	9,08	14,45	29,45	3,63	5,47	8,39	26,60
MnO*	2,55	-	0,03	0,01	0,30	-	0,14	4,18	0,59	0,97	1,63	7,05
MgO	2,08	11,20	5,35	12,02	13,84	9,38	7,90	11,83	2,33	2,90	6,79	0,02
CaO	9,35	17,38	13,53	18,18	21,58	21,40	21,33	4,21	6,48	9,86	19,17	1,36
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	8,01	3,92	6,44	3,46	0,50	0,34	1,63	-	9,97	8,08	2,93	12,02
K ₂ O	0,11	-	0,01	-	-	0,02	-	-	0,03	-	0	-
Σ	98,87	100	99,85	99,41	99,22	100,2	99,89	100,4	100,2	101,0	100,9	98,69
N	13	16	4	1	8	2	2	3	11	5	3	6

Окончание табл. 101

Оксидел	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
Nb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	0,10	-	-	-	-	-
SiO ₂	51,95	51,38	52,1	54,87	53,52	50,57	51,84	59,15	57,76	55,48	52,03
TiO ₂	0,54	1,74	3,82	-	-	1,75	0,74	0,02	-	-	0,11
ZrO ₂	0,39	0,08	-	-	-	9,37	0,19	-	-	-	0
Al ₂ O ₃	1,62	0,40	0,15	3,62	2,10	0,23	0,40	24,49	17,03	10,18	0,13
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0,19	-	-	0,06	5,50	-	-	-
V ₂ O ₃	-	-	-	14,45	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	30,04	19,60	23,3	-	-	13,04	20,50	-	-	-	-
FeO*	0,14	5,87	2,86	12,27	18,88	9,75	8,60	1,26	0,50	5,79	2,09
MnO*	0,31	0,93	0,20	-	3,70	0,75	0,79	0,08	0,03	-	32,28
MgO	0,46	2,80	1,19	-	3,69	0,01	1,14	0,02	2,69	8,30	0,14
CaO	3,17	8,08	3,36	1,05	8,06	2,63	7,35	0,43	3,39	13,85	0,10
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-
SrO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,10	-
Na ₂ O	12,36	8,82	11,8	13,44	9,34	11,55	8,95	14,84	13,01	6,60	13,39
K ₂ O	0,06	-	-	-	0,06	-	0,05	-	-	0,02	-
Σ	101,04	99,70	98,78	99,89	99,29	99,81	100,5	100,4	99,91	100,2	100,4
N	1	4	1	1	9	4	4	7	4	36	-

26 - клинопироксены, фонолиты (Франция); 27 - омфацит-диопсид, эклогиты (Япония); 28 - омфацит, пироксеновый кристаллический сланец (Югославия); 29 - Ст-омфацит, эклогиты (Франция); 30 - авгит, трахизальзы (Сицилия); 31 - титанавгит, пегматиты (Великобритания); 32 - Na-авгит, кристаллические сланцы (Югославия); 33 - пиконит, метаморфиты (Шотландия); 34 - эгирин-авгит, карбонатиты (Норвегия); 35 - то же, нефелиновые сиениты (Малави); 36 - то же, сиениты (Гренландия); 37 - эгирин, месторождение Mn (Австралия); 38 - то же, нефелиновые сиениты (Малави); 39 - то же, сиениты (Гренландия); 40 - Ti-эгирин, тешенит (Австралия); 41 - V-эгирин, голубые сланцы (США); 42 - Mn-эгирин, там же; 43 - Zr-эгирин, трахиты и комендиты (Австралия); 44 - акмит, сиениты и граниты (Малави); 45 - жадеит, голубые сланцы (Турция); 46 - Ст-жадеит, олиофилиты (Альпы); 47 - омфацит-жадеит, эклогитовые амфиболиты (Австрия); 48 - намансилит, метаморфические породы (Сибирь и Новая Зеландия).

Часто в интрузивных комплексах разновременные выделения пироксенов существенно различаются по составу, что обусловлено эволюцией состава магмы и условий ее кристаллизации. В связи с этим на различных диаграммах фиксируются отчетливые тренды изменения состава.

Для ортопироксенов, являющихся включениями в алмазах, определены характерные содержания компонентов (%, в скобках даны содержания в мегакристаллах): TiO_2 – 0-0,03 (0,08-0,20); Al_2O_3 – 0,44-0,77 (0,75-1,30); Cr_2O_3 – 0,18-0,55 (0,02-0,27).

Для кимберлитов, ксенолитов и включений в алмазах выделено пять характерных групп ортопироксенов и 10 – клинопироксенов (Dawson, 1981). Например, для лерцолитов характерны следующие ортопироксены: энстатит, Cr-Al-энстатит, Na-Ca-энстатит, Ti-энстатит и высокотитановый бронзит, а также клинопироксены: субкальциевый диопсид, диопсид, Ti-Cr-диопсид, Cr-диопсид и уреитовый диопсид. Гарцбургиты содержат низкоалюминиевый энстатит, частично энстатит с высокими содержаниями Cr, Al и Ca. Для эклогитов в составе кимберлитов типичны диопсид-жадеиты (омфациты). Для последних типично повышенное содержание Na (Na_2O от менее 2 до 9%) и избыток Mg^{2+} , Fe^{2+} по сравнению с пироксенами обычных эклогитов. Другим важным отличием является отсутствие Al^{IV} , что соответствует теоретическим представлениям о повышении роли Al^{VI} в силикатах с увеличением давления (Соболев, 1974).

Клинопироксены метаморфогенного генезиса содержат больше кальция по сравнению с магматогенными. При этом доля жадеитового и чермакитового компонентов увеличивается с повышением давления. Другим индикатором повышения давления является увеличение значений отношения Al/Ti . С увеличением температуры содержание Ca в клинопироксенах, обогащенных этим элементом, уменьшается, но в обедненных им разностях оно возрастает. При этом температура влияет, главным образом, на содержания компонентов, занимающих октаэдрические позиции, а давление – тетраэдрические.

Пироксены, обогащенные акмитом, образуются из магм с низким отношением Fe^{2+}/Fe^{3+} в условиях щелочной активности. В обратной ситуации из фельзитовых щелочных пород кристаллизуются пироксены, обогащенные геденбергитом.

В ортопироксенах содержание кальция увеличивается пропорционально возрастанию температуры. Метаморфогенные разности обогащены алюминием.

В ряде работ прослежена зависимость состава пироксенов от глубины их залегания в магматическом массиве, что объясняется кристаллизационной дифференциацией в магме.

Для пироксенов предложено большое количество генетических диаграмм (рис. 28-30). Так, на диаграмме $Al^{VI} - Al^{IV}$ выделяются поля составов клинопироксена, соответствующие разным типам метаморфических и магматических пород: $Al^{VI}/Al^{IV} > 2:1$ – поле эклогитов, $2:1 > Al^{VI}/Al^{IV} > 1:2$ – гранулитов, $Al^{VI}/Al^{IV} < 1:2$ – изверженных пород, образованных при низких давлениях.

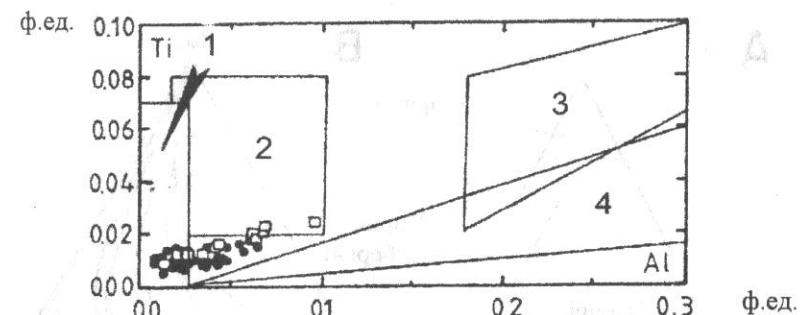


Рис. 28. Диаграмма Ti-Al (ф. ед.) для клинопироксенов из ультраосновных (черные кружочки) и основных (квадраты) пород щелочного комплекса Якокут, Алданский щит: поля для типичных лампроитов (1), лампроитов Карамба (2), камафигитов Уганды (3) и ультракалиевых пород Романской провинции (4) (по Mues-Schumacher et al., 1995)

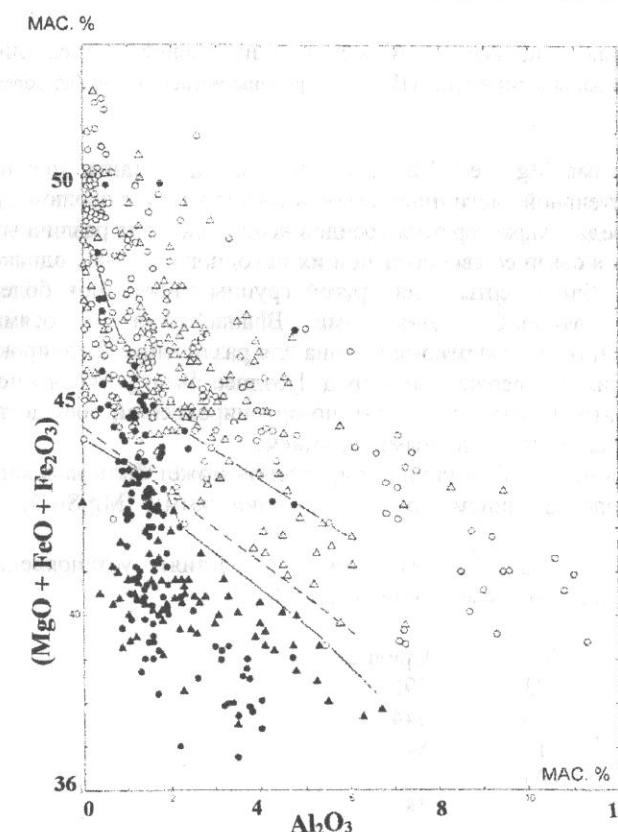


Рис. 29
Диаграмма состава ортопироксенов с полями для изверженных (черные) и метаморфогенных (светлые значки) пород: кружочки и треугольники – данные разных авторов (по Reitmeijer, 1983)

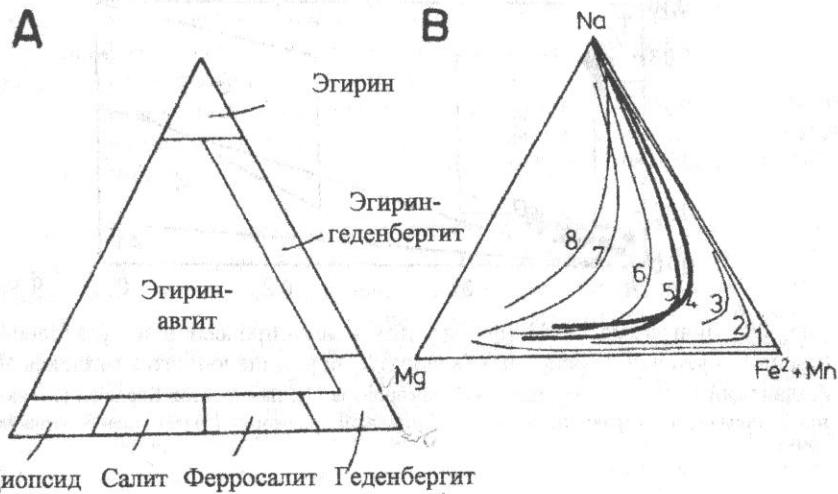


Рис. 30. Номенклатура клинопироксенов (А) и тренды изменения состава клинопироксенов из нефелиновых сиенитов (Б): 1-8 – районы исследования (по Jones, 1984)

Треугольная диаграмма Mg-(Fe²⁺+Mn)-Na позволяет проследить тренды изменения состава значительной части пироксенов в соответствии с эволюцией минералообразующей среды. Характер этих трендов неодинаков для различных магматических массивов в связи со своеобразием их исходного состава, однако выявлены и некоторые общие черты. Для другой группы пироксенов более приемлема диаграмма Mg-Fe-Ca. Диаграмма Bhattacharyya с осями (MgO+FeO+Fe₂O₃) – Al₂O₃ (в мас.%) рекомендована для различения ортопироксенов из метаморфических и изверженных пород. Позднее было установлено, что это разделение достаточно только по ортопироксенам, сосуществующим с клинопироксенами, обогащенными кальцием.

Состав большинства породообразующих пироксенов может быть надежно охарактеризован с использованием треугольной диаграммы Mg₂Si₂O₆ – Fe₂Si₂O₆ – Ca₂Si₂O₆.

Элементы-примеси. В авгитах из габбро (Родезия) установлены следующие содержания главных элементов-примесей (ppm):

	От	До	Среднее
Cr	214	373	296
V	244	396	344
Ni	45	112	84
Zr	28	103	58
Sr	38	61	48

Отмечена обратная корреляция между содержаниями Fe, с одной стороны, и Cr и Ni – с другой.

Для диопсид-геденбергита из девонских лав западной части Шотландии средние содержания основных элементов-примесей составляют (ppm):

Cr	– 329	Zn	– 231	Co	– 33
Cu	– 225	Ni	– 142	Li	– 24

Наиболее тесные положительные связи отмечены между следующими параметрами макро- и микроэлементов: Mg-Cr, Mg-Ni, Fe³⁺-Zn, Ti-Li.

Для породообразующих пироксенов скарнов Тырныауз определены содержания характерных элементов-примесей (табл. 102). Повышенные содержания W и Mo обусловлены микровключениями шеелита и молибдена.

Таблица 102

Содержания элементов-примесей в пироксенах из скарнов Тырныауз
(по Ляховичу и др., 1987), г/т

Элемент	Скарны биметасоматические	Скарны инфильтрационные	Апоскарновые метасоматиты
W	166	458,3	596,8
Mo	26,4	52,6	68,2
Sn	23,0	42,0	27,1

Отмечена зависимость содержаний W и Mo в пироксенах от времени их выделения. Так, средние содержания этих элементов в бледно-зеленом диопсиде составляют соответственно 166 и 26 г/т, а в темно-зеленом геденбергите – 597 и 68 г/т. Однако в пироксенах из скарнов Каратобе содержания вольфрама существенно ниже (10-20, очень редко 200 г/т).

Пироксины интрузивных пород беднее молибденом, чем таковые скарнов (г/т): из габбросиенитов Тяньшаня – 1-3,2; из сиенитов Восточной Сибири – 3,6. То же характерно для Sn и W.

Содержания редких земель в диопсиде из щелочного комплекса Gardiner невелики (ppm):

La – 27	Eu – 2,0	Tm – 0,15
Ce – 55	Gd – 6	Yb – 3,9
Nd – 26	Tb – 0,9	Lu – 0,65
Sm – 13		

Обычно в клинопироксенах распределение редких земель характеризуется отрицательной европиевой аномалией.

В связи с изучением проблемы неоднородности верхней мантии определен состав редких земель в пироксенах из перidotитовых нодулей базальтов северо-западного Шпицбергена (Шубина и др., 1997). Средние значения по пяти пробам ($n \cdot 10^{-4}$ %) составили:

	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Ортопироксины	0,10	0,31	0,067	0,028	0,061	0,067	0,012
Клинопироксины	10,7	17,9	1,6	0,54	0,32	1,05	0,17

Таблица 105

Содержания Nb и Ta в пироксенах из основных типов пород карбонатитовых комплексов (по Капустину, 1986), г/т

Порода	Кондор		Лесная Варака		Африканда		Вуори-ярви		Новополтавский		Нижнесаянский	
	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb	Ta	Nb	Ta
Пироксениты	32	4	28	3	37	5	32	4	-	-	19	2
Ийолиты	38	2	-	-	56	4	52	4	11	1	26	3
Карбонатиты	24	2	35	3	23	2	31	3	42	4	49	4

Бериллий преимущественно отмечается в эгирине и эгирин-авгите из пегматитов нефелиновых сиенитов (от 4 до 25 г/т).

Содержание ртути в пироксенах из оливинового габбро оценивается (ppm) в 0,03-0,07; в габбро (без оливина) – 0,05-0,42; в лейкократовом ферро-диорите – 1,00; в скарнах – до 0,075.

Зональность. В пироксенах наблюдается несколько ее типов.

Зональность типа «ядро-оболочка» является наиболее обычной (рис. 31). С одной стороны, она отражает первичную магматическую зональность, с другой – частичную перекристаллизацию в метаморфогенных условиях (табл. 106).

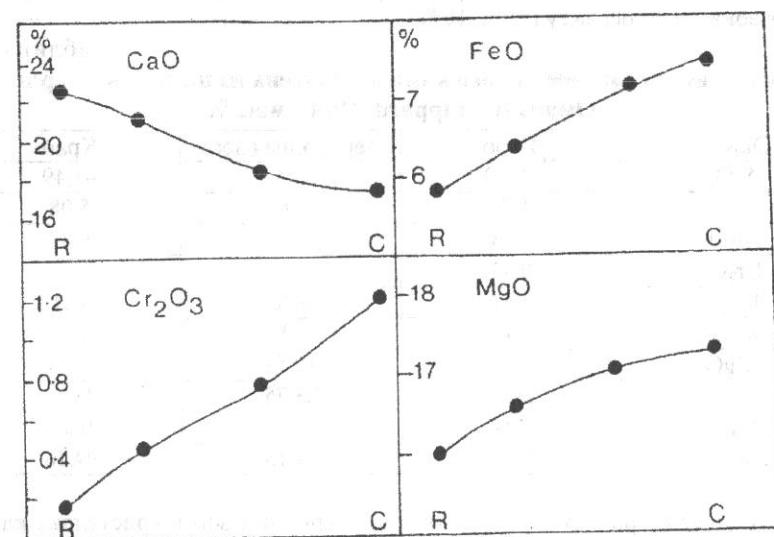


Рис. 31. Изменение содержаний основных компонентов в типичном зерне зонального клинопироксена, прилегающего к плагиоклазу, из дайки норита, Раджастан (Индия): траверс длиной 5 мм от края зерна (R) к ядру (C) (по Sharma et al., 1987).

Существенное обогащение клинопироксенов легкими лантаноидами объясняется в данном случае процессами метасоматоза и появлением вторичных образований.

Клинопироксены из гарцбургитов и лерцолитов обнаруживают сильный дефицит элементов в средней части группы лантаноидов и обогащение легкими TR. При этом содержание тяжелых TR коррелирует с содержанием Al₂O₃.

Радиоактивные элементы в некоторых случаях могут присутствовать в пироксенах в достаточно высоких количествах (табл. 103).

Таблица 103

Концентрация радиоактивных элементов в пироксенах (по Фомину, 1988), г/т

Порода	Минерал	U	Th	U+Th в породе, %	N
Базальтоиды, порф. кристаллы	Авгит	0,5	1,5	0,5	6
« ,осн. масса	«	3,3	9,1	22,7	9
Щелочные эффузивы, порф. кр.	Эгирин-авгит	0,9	6,7	0,3	1
« ,осн. масса	«	11,0	68,2	32,7	7
Липаритоиды, осн. масса	«	19,4	58,8	4,7	4

При этом важную роль в перераспределении радиоактивных элементов играют эпигенетические процессы. В частности, установлено повышенное их содержание в хлоритизированных пироксенах по сравнению с неизмененными разностями. В процессе замещения минералов происходит сорбция вторичными продуктами дополнительных количеств урана.

Концентрации золота, определенные в пироксенах из метаморфических пород, сравнительно невысокие, однако в ряде случаев K_{Au} достигает 4,0 (табл. 104).

Таблица 104

Концентрация Au в пироксенах метаморфических пород (по Сазонову, 1990)

Фация	Порода	Минерал	Содержание Au, мг/т		K _{Au}
			Порода	Минерал	
Эпидот-амфиболитовая	Микросланцы, амфиболиты	Авгит	4,4 (30)	17,45 (1)	4,0
Гранулитовая	Гнейсы, гранулиты	Гиперстен	9,42 (8)	6,46 (1)	0,7

Примечание: в скобках – число анализов.

Концентрации элементов-примесей в пироксенах из пород гранулитовой фации метаморфизма Сангиленского срединного массива Юго-Восточной Тувы следующие (г/т):

	Ba	Sr	Ni	Co	V	Ti	Mn	Cr	Cu	Nb	Zr	Zn	Mo
Пироксены ромбические	16	30	33	2000	65	2900	4900	2	7	сл.	39	270	-
моноклинные	14	40	25	61	13	1100	3700	3	4	сл.	42	290	4

Содержания Ta и Nb в пироксенах из щелочных ультраосновных массивов составляют 0,0001-0,0006 (Ta₂O₅) и 0,0005-0,0058% (Nb₂O₅). Для минералов карбонатитовых комплексов они довольно постоянны (табл. 105).

Таблица 106

**Химический состав зонального клинопироксена из гнейсов
Восточной Антарктиды, мас. %**

Оксисел	1-е зерно		2-е зерно		3-е зерно	
	Ядро	Край	Ядро	Край	Ядро	Край
SiO ₂	47,68	49,11	44,29	45,15	45,91	47,15
TiO ₂	0,56	0,57	0,74	0,61	0,28	0,19
Al ₂ O ₃	5,25	3,06	6,79	5,61	3,53	2,54
Cr ₂ O ₃	0	0,05	0,05	0,13	0	0
Fe ₂ O ₃	11,95	10,48	17,73	17,29	23,09	22,38
MnO	0,50	0,54	0,60	0,20	0,51	0,54
MgO	10,78	11,58	6,87	7,09	5,23	5,26
CaO	23,41	23,71	22,87	22,95	22,70	21,81
Na ₂ O	0,35	0,40	0,34	0,34	0,57	0,58
Сумма	100,48	99,50	100,28	99,37	101,82	100,45

Нередко ядро и оболочка по химическому составу соответствуют разным минеральным видам группы пироксенов и отделены друг от друга достаточно широкой переходной зоной. Так, в клинопироксенах из щелочных ультрамафитовых силлов северного Омана ядро соответствует по составу хромдиопсиду, а краевая зона – титансалиту (табл. 107).

Таблица 107

**Химический состав зонального клинопироксена из щелочных верлитов
Омана (по Lippard, 1984), мас. %**

Оксисел	Ядро	Переходная зона	Край
SiO ₂	49,79	45,45	41,49
TiO ₂	1,79	3,10	5,08
Al ₂ O ₃	3,58	7,10	9,84
Cr ₂ O ₃	0,43	0,28	-
FeO*	5,37	6,48	8,36
MnO	0,11	0,06	0,11
MgO	14,50	12,52	10,55
CaO	23,90	23,75	23,19
Na ₂ O	0,34	0,41	0,54
Сумма	99,81	99,15	99,16

Другим примером существования трех основных зон в кристаллах клинопироксенов является зональность эгирина из сиенитов Восточной Гренландии (табл. 108).

Данный пример особенно показателен, так как представляет собой вариант ярко выраженной химической зональности клинопироксенов, обусловленной дифференциацией родоначальной магмы. Наиболее существенно меняются по зонам содержания Fe³⁺, Mg, Ca, Na, Zr.

Таблица 108

Химический состав зональных клинопироксенов из щелочной интрузии Kangerl, Гренландия (по Brooks, Gill, 1982), мас. %

Оксисел	Эгирин-авгит			Эгирин		
	Ядро	Переход.	Край	Ядро	Переход.	Край
SiO ₂	48,59	49,76	50,37	50,57	50,81	52,06
TiO ₂	1,98	0,87	0,41	0,38	0,50	0,47
ZrO ₂	0,05	0,08	0,37	0,04	0,28	0,02
Al ₂ O ₃	4,58	2,94	1,90	0,44	0,33	0,58
Fe ₂ O ₃	4,22	5,15	14,63	9,68	19,19	26,84
FeO	5,63	9,66	9,89	7,95	7,51	3,09
MnO	0,54	1,53	2,81	1,47	1,27	0,77
MgO	10,81	7,60	1,95	7,15	2,46	1,30
CaO	23,06	21,44	13,01	17,68	10,11	4,47
Na ₂ O	1,05	1,75	5,99	3,45	7,60	10,95
Сумма	100,51	100,78	101,33	98,81	100,06	100,55

В авгитах из неогеновых вулканических пород (игнимбритов) Турции ядро несколько богаче Mg, Ca, Cr, K, а края кристаллов – Ti, Al, Fe, Mn, Na. Такой же вывод сделан для титанавгита из пегматитов.

Ортопироксен из лампроитов Испании отличается ядром, богатым Mg, Si, Ca, Cr, Ti, в то время как оболочка обогащена Fe и Mn. Ядра эгиринов из пород фации голубых сланцев зон субдукции обогащены авгитом и родонитом. Именно здесь обнаружен V-эгирин в породах, обогащенных ванадием, с соотношением V:(Fe³⁺+Al)=1:1.

По химическому составу оболочка зерна не всегда достаточно однородна. В частности, по траверсам, пересекающим все зерно, прослеживается неодинаковый состав его противоположных краев (на примере диопсид-геденбергита из лапиллей карбонатитового состава), мас.%:

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	Сумма
Край	53,06	0,81	0,82	7,04	0,19	14,80	24,19	0,96	101,87
Ядро	52,29	1,04	1,04	7,18	0,26	13,90	24,55	0,82	101,08
Край	51,87	0,72	0,98	12,08	0,35	10,61	22,48	1,81	100,90

Ритмическая зональность нередко формируется под влиянием процессов метасоматоза и обусловлена регулярными изменениями состава минералообразующей среды. Например, такой тип зональности изучен в клинопироксенах из гнейсов амфиболитовой фации метаморфизма сдвиговых зон Западной Австралии. Она выражается в чередовании зон, обогащенных соответственно магнием и железом. Указанные элементы изоморфно замещают друг друга в структуре минерала. Аналогичные ритмично-зональные диопсиды встречены в метаморфических толщах Западной Ирландии.

Секториальная зональность проявляется в различии состава секторов роста граней разной кристаллографической индексации. Например, в клинопирок-

сенах из оливинового тешенита Шотландии она выражается в различии содержаний Ti и Al, которое достигает 15%.

Зональность типа "песочных часов" (разновидность секториальной зональности) исследована на примере клинопироксенов из третичных щелочных базальтов Австралии. Кристаллы в целом оказываются при этом разделенными на интенсивно и бледно окрашенные секторы, в пределах которых прослеживается концентрическая зональность с эвгедральными очертаниями кристалла и соответствующим изменением окраски. Наконец, указанные два типа зональности дополняются краевой зоной толщиной до 0,01 мм пурпурно-красного цвета (табл. 109).

Таблица 109

Химический состав различных секторов и зон в кристалле титанавгита из щелочных базальтов Австралии (по Wass, 1973), мас. %

Оксисел	1	2	3	4	5
SiO ₂	41,7	43,1	47,3	47,4	43,0
TiO ₂	5,40	5,76	2,92	2,84	5,51
Al ₂ O ₃	10,7	10,1	6,27	6,04	9,34
Cr ₂ O ₃	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03
FeO*	7,81	8,39	7,07	7,20	9,17
MgO	9,54	9,19	12,0	12,3	9,07
CaO	22,9	22,3	22,4	22,4	22,0
Na ₂ O	0,69	0,77	0,52	0,55	0,94
Сумма	98,76	99,65	98,50	98,75	99,06

Примечания: 1 – интенсивно окрашенный сектор, 2 – зона более бледной окраски того же сектора, 3 – сектор бледно-розовой окраски, 4 – зона более бледной окраски того же сектора, 5 – краевая зона.

Таким образом, интенсивно окрашенные секторы обогащены TiO₂ и Al₂O₃, но обеднены SiO₂; бледно окрашенные – обогащены SiO₂ и MgO. Внешняя зона кристаллов выделяется по высоким содержаниям Fe и Na. Происхождение такой зональности объясняется одновременной кристаллизацией двух разновидностей титанавгита из расплава. При этом избирательное поступление тех или иных ионов из расплава к граням растущих кристаллов приурочено к определенным кристаллографическим направлениям.

Концентрическая зональность установлена на примере фенокристаллов клинопироксенов в силах камптонита (Норвегия). Она выражена чередованием трех концентрических зон (розоватой, бесцветной и розоватой). Состав различных зон варьирует от диопсида до салита. При этом наиболее богатые магнием зоны (бесцветные) содержат относительно больше Si и Cr, а наиболее богатые железом (розоватые) – Al, Ti и Na. Необычная зональность доменного типа обнаружена в пироксенах из долеритовой дайки в западной части Гренландии. Зерна пироксенов при этом представляют собой мозаику различных по составу доменов. В одном таком зерне найдено восемь доменов разного состава. Наибольшие площади заняты авгитом и пижонитом, они разделены тонкими зонами, по составу соответствующими бронзиту. Кроме

того, в зонах авгита иногда наблюдаются "островки" бронзита. В другом зерне два больших по площади домена представлены бронзитом. Они окружены доменами гиперстенового состава. В краях зерна присутствуют домены из пижонита, низкокальциевого и высокожелезистого авгита (рис. 32).

В авгитах из трахибазальтов Этны установлено сразу три вида химической зональности: 1) неясно выраженная, когда не наблюдается заметного изменения состава от ядра к периферии кристалла; 2) ритмическая, при которой зоны

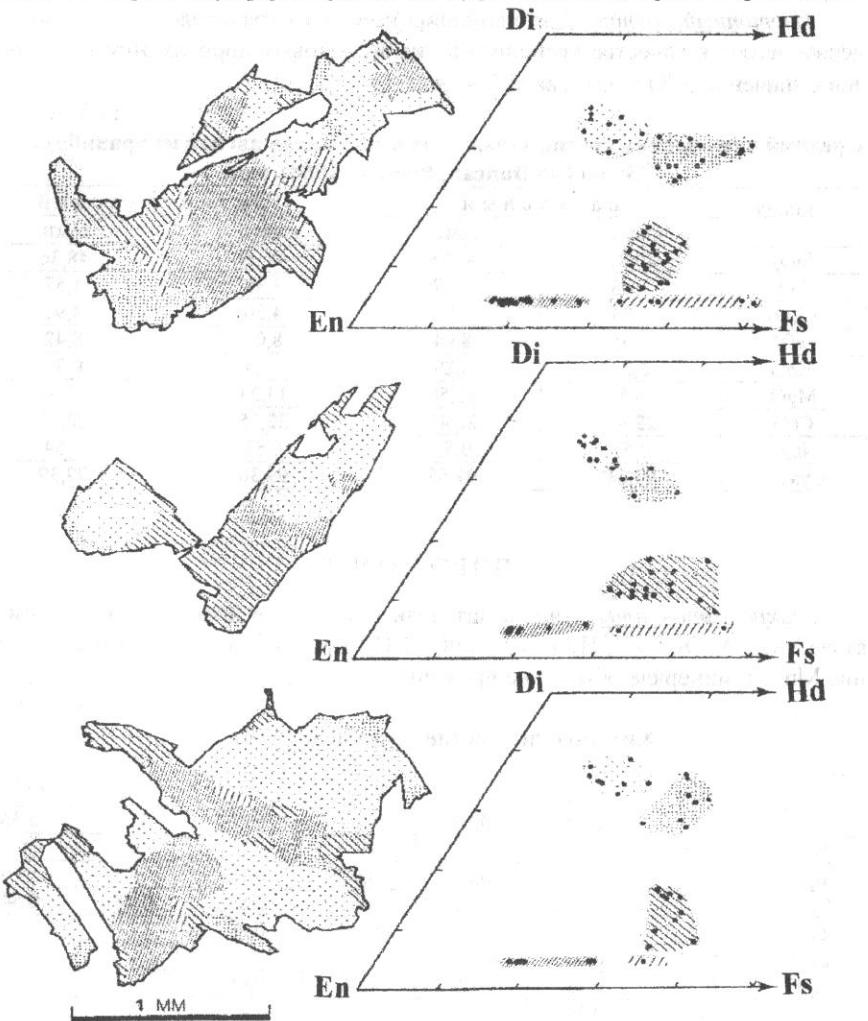


Рис. 32. Зональность химического состава доменного типа зерен пироксенов из дайки долерита (Гренландия) с использованием диаграммы геденбергит (Hd) – диопсид (Di) – энстатит (En) – ферросалит (Fs); поля на диаграммах соответствуют зонам на картах химического состава зерен (по Hall et al., 1986)

светлой и темной окраски различаются по содержанию Si, Al, Mg, Ti (содержания Si и Mg меняются обратно пропорционально таковым Al и Ti); 3) секториальная, выражаяющаяся в изменении состава по пирамидам роста кристалла, сходящимся в его центре, что обуславливает структуру типа "песочных часов": базальный сектор {111} отличается от призматических повышенным содержанием SiO_2 и пониженным - Al_2O_3 , что связано с большей скоростью роста его граней (табл. 110).

Изотопный состав. Для клинопироксенов из гранатового лерцолита, содержащегося в качестве ксенолита в кимберлитовых породах Якутии, определены значения $\delta^{18}\text{O}$ в интервале 5,1-5,8.

Таблица 110

Средний химический состав зональных кристаллов авгита из трахибазальтов Этыны (по Duncan, Preston, 1980), мас. %

Оксид	Базальный		Призматический	
	светл.	темн.	светл.	темн.
SiO_2	50,25	49,78	48,79	48,36
TiO_2	1,08	1,17	1,38	1,57
Al_2O_3	3,34	3,75	4,50	4,91
FeO^*	7,95	8,04	8,06	8,42
MnO	0,25	0,29	0,54	0,36
MgO	13,83	13,56	13,23	12,90
CaO	22,47	22,45	22,35	22,33
Na_2O	0,51	0,51	0,51	0,54
Сумма	99,68	99,55	99,36	99,39

ПИРОЛЮЗИТ

Макрокомпоненты. Пиролюзит практически всегда содержит в своем составе SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , H_2O , реже ZnO , TiO_2 , BaO , K_2O и др. Поэтому содержание MnO_2 в минерале обычно не превышает 97% (табл. 111).

Таблица 111

Химический состав пиролюзита, мас. %

Оксид	1	2	3	4	5	6	7
MnO_2	95,9	94,6	94,88	96,00	96,28	96,14	96,69
SiO_2	0,78	2,28	0,57	0,68	0,59	0,69	0,56
TiO_2	0,06	0,07	-	-	-	-	-
Al_2O_3	0,85	0,30	0,04	0,03	0,08	-	-
CaO	0	0,20	0,56	0,63	0,64	0,48	0,54
ZnO	-	-	1,28	0,99	0,89	-	-
BaO	0,08	0,50	-	-	-	-	-
Na_2O	0,12	0,13	0,05	0,06	0,05	-	-
K_2O	0	0,10	-	-	-	-	-
H_2O	-	-	2,62	1,61	1,47	2,69	2,21
Сумма	97,79	98,18	100	100	100	100	100

Примечания: 1 и 2 – гипергенные руды марганцевого рудного поля Postmasburg, Южная Африка (соответственно 5 и 3 анализа), 3–7 – вторичные минералообразования в карстовых пустотах Родопского массива (Греция) (одиночные анализы); – содержания не определялись.

Элементы-примеси. Характерными элементами-примесями в пиролюзите являются Fe, Ni, Co, V, P и др.

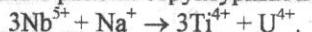
ПИРОХЛОР

Макрокомпоненты. Общая формула пирохлора изображается в виде $\text{A}_{16-m}\text{B}_{16}\text{O}_{48}(\text{O}, \text{OH}, \text{F})_{8-n}\cdot \text{pH}_2\text{O}$, где позиция A может быть занята Ca, Na, As, Cs, Mg, Sb, Th, Y, K, Mn, Sr, Fe^{2+} , Sn, Ba, TR, Pb, Bi, U, а позиция B – Nb, Ta, Ti, Mn, Fe^{3+} . Разнообразие состава прежде всего обусловлено изоморфизмом по схемам:

позиция A – Ca \rightarrow U + Na,

позиция B – Zr \rightarrow Ti.

Кроме того, характерно изоморфное замещение с одновременной заменой атомов в разных структурных позициях:



Разнообразие схем совершенного и несовершенного изоморфизма отражается в выделении многих разновидностей пирохлора: уранпирохлор, ториевый пирохлор, гатчеттолит (U-Та-пирохлор), бариопирохлор, пломбоуранпирохлор, пломбопирохлор, бариевый стронциепирохлор, редкоземельный пирохлор, микролит (Ta-пирохлор) и др. (табл. 112).

На примере карбонатитов Восточно-Европейской платформы прослежена эволюция состава пирохлора в процессе формирования пород – от разновидности, богатой U и Ta, до пирохлора, бедного этими элементами (Нечелюстов, Пожарицкая, 1986).

Важное типоморфное значение имеют отношения $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $(\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})/\text{U}_3\text{O}_8$, $\text{Ta}+\text{Nb}/\text{Ti}$ (Типоморфизм минералов, 1989).

Элементы-примеси. Среди большого разнообразия элементов-примесей типохимизм минерала определяется присутствием в нем Sn, Bi, Zr, Pb, Ba, Sr, TR и др. Так, в карбонатитах, приуроченных к комплексам щелочных ультраосновных пород, пирохлор отличается присутствием Sr и Ba, гатчеттолит – TR, Th, Zr, Sr, Fe. Для щелочных гранитоидов и полевошпатовых метасоматитов характерны пирохлоры с повышенными концентрациями Pb и TR, литий-фтористых гранитов – Sn, редкometалльных пегматитов – Bi, Sb, W.

Зональность. Для пирохлора установлено несколько типов зональности: ритмическая, концентрическая и секториальная. Обычно в центральной части зерен повышается содержание Si и U. В пирохлоре из карбонатитов линейных зон фенитизации наружные зоны обогащаются tantalом. Отмечена также концентрация в ядрах Ti и Zr, в то время как содержания Nb, Ca и Na увеличиваются к краям. Основными факторами, контролирующими зональность зерен пирохлора, являются температура, давление и скорость роста кристаллов.

При секториальной зональности секторы роста, соответствующие кубическим граням, обогащаются Zr, а октаэдрическим – U, Ti, Si.

Таблица 112

Химический состав пирохлора разного генезиса, мас. %

Оксид	1	2	3	4	5
Nb ₂ O ₅	65,87	55,48	51,87	39,68	59,06
Ta ₂ O ₅	-	-	0,20	12,99	-
SiO ₂	-	-	0,55	-	1,26
TiO ₂	2,93	4,12	4,98	7,19	7,80
UO ₂	-	-	9,65	22,72	0,91
ThO ₂	4,06	3,73	1,28	0,07	5,65
ZrO ₂	-	-	6,18	0,22	1,74
HfO ₂	-	-	0,10	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	0,02	-	0,10
Fe ₂ O ₃ *	0,14	1,47	0,25	0,60	1,56
La ₂ O ₃	0,68	0,66	0,28	0,07	-
Ce ₂ O ₃	2,31	1,94	1,21	0,17	-
Pr ₂ O ₃	-	-	0,18	-	-
Nd ₂ O ₃	0,58	0,19	0,33	0	-
Sm ₂ O ₃	-	-	0,10	-	-
Gd ₂ O ₃	-	-	0,20	-	-
Yb ₂ O ₃	-	-	0,03	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	0,05	0,18	-
CaO	12,49	5,05	16,44	8,82	7,88
MnO	-	-	0,03	-	0,44
MgO	-	-	0,02	-	0,03
SrO	1,05	7,83	0,52	0,28	-
BaO	-	4,50	0,18	-	-
PbO	-	-	0,36	-	-
Na ₂ O	6,47	0,58	5,03	5,81	8,79
K ₂ O	-	-	0,05	-	0,28
F	-	-	-	0,50	-
Сумма	96,58	85,55	100,09	99,30	95,50
Число анал.	5	4	12	6	1

Примечания: 1-Na-Ca-пирохлор из карбонатитов Кольского полуострова (Россия); 2 – Ba-Sr-пирохлор, то же; 3 – карбонатиты Капе Верде; 4 – туфы Уганды; 5 – нефелиновые сиениты Малави; * включая FeO.

Таблица 112

Химический состав пирохлора разного генезиса, мас. %**ПИРРОТИН**

Макрокомпоненты. Особенностью химического состава пирротина является непостоянное соотношение Fe:S (табл. 113).

Таблица 113

Химический состав пирротина, мас. %

Элемент	1	2	3	4	5	6
Fe	61,2	60,98	58,50	59,38	59,6	53,91
S	38,0	37,22	40,91	39,25	38,8	43,77
Ni	0,9	1,40	0,14	0,04	-	0,96
Co	0,4	0,02	0,03	-	-	1,27
Cu	-	0,02	0,01	0,02	-	-
Zn	-	-	0	-	-	-
Sb	-	-	0	-	-	-
Bi	-	-	0,01	-	-	-
Au	-	-	0,01	-	-	-
Ag	-	-	0,02	-	-	-
As	-	-	0	-	-	-
Сумма	100,5	99,64	99,63	98,69	98,4	99,91
Число анал.	2	5	1	6	1	5

Примечания: 1 – ультраосновные породы (Западная Австралия); 2 – основные и ультраосновные породы Каменского массива (Украина); 3 – амфиболиты (Западная Австралия); 4 – висмутоносные кварцевые жилы (Великобритания); 5 – гидротермальная жила, там же; 6 – рудное поле Leadhills-Wanlockhead (Шотландия).

Установлено (Craig, Vokes, 1993), что состав пирротина существенно меняется с изменением температуры образования:

Температура, °C	Содержание Fe, мас. %
300	61,25
400	60,70
500	60,37
600	59,74
700	59,11

Таким образом, с повышением температуры на прогрессивной стадии метаморфизма происходит повышение активности серы и соответственно пирротин обогащается серой.

Однако в некоторых условиях образуется пирротин с существенно большим содержанием железа (до 64% и более). Например, в серпентинитах Новой Зеландии обнаружен пирротин, в котором содержания Fe составляли 62,5–64,1%, в ультраосновных породах Западной Австралии – до 62,7%.

Элементы-примеси. Наиболее характерным примесным элементом в пирротине является Ni, изоморфно замещающий Fe. В некоторых разностях его содержание достигает 3,7%. При этом в процессе интенсивных пострудных преобразований (например при динамометаморфизме) пирротин освобождается от

никеля. Концентрации кобальта обычно прямо пропорциональны содержаниям никеля, однако они почти на порядок меньше.

Проведенные эксперименты по синтезу золотосодержащих сульфидов показали, что из содержащегося в шихте металла решеткой пирротина захватывается от 5 до 40% золота (температура в экспериментах 300 и 500°C). При этом, в отличие от многих других сульфидов, атомы золота равномерно распределяются по объему кристаллической решетки минерала. Одновременно наблюдаются и микровключения золота. Вхождению Au в пирротин способствуют также дефекты его кристаллической решетки.

Исследовано содержание Au и ЭПГ в пирротинах из Ni-Cu месторождения Цзиньхуань (КНР) с использованием масс-спектрометрии. Содержания Pt и Ir оказались значительно меньшими, чем в породе в целом ($K_k < 0,5$). В то же время пирротин содержит значительно больше Pd, Os, Ru и Rh, чем вмещающая порода. Таким образом, при формировании сульфидной минерализации наблюдается дифференциация ЭПГ и Au в связи с их различной геохимической природой.

Проведенное для метасоматитов Песчанского скарнового месторождения (Северный Урал) изучение минерального баланса золота показало, что на долю пирротина приходится до 17% общей массы Au, при концентрации его в минерале $0,27 \cdot 10^{-5}\%$ (Григорьев и др., 1991). В разных классах крупности зерен пирротина концентрации Au меняются, постепенно возрастаая ($n \cdot 10^{-5}\%$) с увеличением крупности зерен от 0,27 в классе 30-100 мкм до 0,73 (200-500 мкм).

Содержание индия в пирротине Правоурмийского месторождения, при- надлежащего кассiterит-кварцевой формации, оценивается в 1,9-6,1 г/т. Содержание ртути в пирротине Салтага-Тасского колчеданного месторождения Якутии в среднем составило $4 \cdot 10^{-5}\%$.

Изотопный состав. Определены значения $\delta^{34}S$ для пирротинов из золотоносных прослоев в турбидитах (Австралия), которые оказались довольно однородными: от 6,9 до 7,8. Исключение составил один анализ (значение 4,9). В пирротине из граувакк эти значения были в пределах 4,3-5,0.

Кроме того, изучен изотопный состав свинца в тех же турбидитах. В пирротине из золотоносных прослоев значения изотопного отношения $^{207}Pb/^{206}Pb$ составили 0,860-0,862. Некоторые различия, установленные для отдельных прослоев, объясняются разными источниками поступления рудоносных флюидов или разновременностью их поступления.

ПЛАТИНОИДЫ

Макрокомпоненты. К макрокомпонентам в составе минералов платиновой группы (МПГ) можно отнести Pt, Ir, Os, Pd, Rh, Ru и Fe. Состав отдельных зерен платиноидов весьма изменчив и зависит от состава магматического расплава, генезиса, условий среды кристаллизации и т.д.

В минералогическом отношении они представляют собой самородные металлы с разнообразными вариациями твердых растворов или интерметаллические соединения. Основными минеральными видами и разновидностями являются железистая платина, изоферроплатина, иридистая изоферроплатина, менистая изоферроплатина, самородный осмий, рутенириодосмин и т.д.

Моноэлементные платиноиды, кроме платины, встречаются сравнительно редко. Так, в метаморфизованных кремнисто-железистых рудах Бразилии, представленных чередующимися прослойками кварца, гематита и магнетита, встречены мелкие (<100 мкм) зерна самородного палладия, покрытые оболочкой золота. Состав зерен (мас. %): Pd – 91,99; Au – 1,98; Cu – 1,31; Fe – 1,31; Hg и Se не обнаружены. Образование палладия объясняется кристаллизацией его зерен из хлоридных комплексов в условиях повышенных значений рН.

В ряде случаев образуются платиноиды, являющиеся интерметаллическими соединениями более сложного состава. Например, в нodule гидроксидов железа, взятом в латеритах коры выветривания месторождения золота Байя (Бразилия), обнаружено соединение состава PdAg (Zang et al., 1992). Оно имеет явно гипергенное происхождение и ассоциирует с гематитом и гематитом в верхней части ожелезненной зоны коры выветривания (мас. %):

Зерно	Pd	Ag	Cu	Pt	Au	Hg	Сумма
1	49,70	49,19	0,13	-	-	-	99,02
2	49,28	49,43	0,09	-	-	-	98,80

Характер платиновометалльного оруденения контролируется формационным типом месторождений и тектонической обстановкой. Так, для Урала установлены осмиеvo-рутениевые с иридием руды, типичные для стратiformных хромитоносных дунит-гарпургитовых комплексов в пределах обстановок эпиконтинентального рифтогенеза; платиново-палладиевые руды, характерные для титано-магнетитовых клинопироксенитов Качканара и др. (Волченко, Коротеев, 1998).

Детальные исследования состава МПГ из современных россырей Канады (Британская Колумбия), России (Урал, Южной Америки (Колумбия) и Эфиопии (Бирбур) показали, что во всех аллювиальных и элювиальных месторождениях мира платиноиды образуют два основных изоморфных ряда: 1) Pt с Fe (изоферроплатина, тетраферроплатина и т.д.) и 2) Pt с Os и Ir (осмистая платина, осмиид, иридевая платина и т.д.). Отношение (Os+Ir)/Pt является отчетливым критерием, указывающим на тип питающих пород и соленость среды минералообразования (Cousins, Kinloch, 1976). Это отношение условно принято за оценку "степени зрелости" платиноидов. Низкая степень зрелости платиноидов соответствует их малой структурной сложности. Наоборот, высокая степень зрелости платиноидов сопровождается повышенным содержанием Os и Ir, усложнением не только химического состава, но и микроструктуры. Последнее проявляется в широких пределах соотношения Os:Ir, периферийном обогащении мышьяком богатых иридием фаз, формировании особых фаз внутри зерен платиноидов, обогащенных иридием. При этом сложность состава и структуры

аллювиальных зерен платиноидов частично унаследована от пород источников питания, а также связана с последующими процессами выщелачивания и дифференциации.

Ряд авторов разную степень зрелости платиноидов объясняют наличием двух основных типов питающих пород: аляскинского (существенно платинового) и альпийского (обогащенного Os и Ir).

В 1997 г. обобщены результаты по химическому составу платиноидов из аллювиальных россыпей США и Колумбии. Большинство зерен представляет собой изоморфные смеси Pt-Fe и Os-Ir-Ru. Некоторые из них содержат включения других минералов платины (куперит, лаурит). Примеры микрозондовых анализов приведены в табл. 114.

Зерна платиноидов из аллювиальных россыпей острова Борнео (Индонезия), генетически связанных с ультрамафит-мафитовым комплексом альпийского типа, имеют преимущественно иридиевый состав (табл. 115).

Детальный анализ состава платиноидов выполнен для современного аллювия Республики Коми (табл. 116). В алмазоносных отложениях Вишерского района обнаружены мелкие зерна изоферроплатины, самородного осмия и низкорутенистого рутениридосмина (табл. 117).

Таблица 114
Химический состав платиноидов из россыпей США
(по Lyon et al., 1997), мас. %

Зерна	Fe	Ru	Rh	Re	Os	Ir	Pt	Сумма
1	19,6	14,0	1,8	1,7	13,8	43,4	5,1	99,4
2	0,3	51,5	0,5	1,9	14,6	29,5	1,4	99,7
3	0,5	54,3	2,1	2,0	14,2	19,6	7,1	99,8
4	2,2	35,6	2,4	<0,1	19,4	34,2	-	93,8
5	0,3	16,3	0,1	0	15,0	61,7	-	93,4

Таблица 115
Химический состав платиноидов россыпей о-ва Борнео
(по Hattori et al., 1992), мас. %

Фаза	Pt	Pd	Rh	Ir	Os	Ru	Сумма
Pt-Os-Ir	6,46	0,08	0,94	69,15	23,98	0,27	100,88
"	9,79	0,04	1,57	54,62	33,34	1,69	101,05
"	9,92	0	1,52	55,03	33,07	1,63	101,17
Ru-Ir-Os	0,40	0,23	0,29	43,77	47,53	7,93	100,15
"	0,39	0	0,37	44,65	49,96	6,17	101,54
Os-Ir	1,40	0	0,57	61,60	35,22	2,04	100,83
Ru-Os	0	0,04	0,28	9,67	71,32	16,75	98,06

Таблица 116
Химический состав минералов платиновой группы из аллювиальных осадков Республики Коми (по Макееву и др., 1996), мас. %

Элемент	Река Кожим				Ручей Кыввож			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Pt	88,49	79,69	3,53	2,63	87,77	80,54	6,27	3,95
Fe	7,72	9,40	0,57	0,27	6,79	9,25	0,46	0,36
Os	0,59	1,24	52,82	41,40	1,02	1,21	35,78	39,92
Ir	0,47	8,00	40,92	35,56	0,85	6,59	55,02	33,60
Ru	0,18	0,20	1,93	18,53	0,23	0,16	1,83	20,07
Rh	1,28	0,80	0,34	0,83	0,79	0,76	0,99	1,00
Pd	1,30	0,46	0,17	0,95	1,02	0,68	0,32	1,09
Cu	0,69	1,05	0,59	0,44	1,18	1,06	0,72	0,47
Ni	0,13	0,22	0,16	0,09	0,06	0,12	0,06	0,09
Сумма	100,85	101,06	101,03	100,70	99,71	100,37	101,45	100,55
N	34	14	9	8	16	9	6	13

Примечания: 1 - изоферроплатина, 2 - иридистая изоферроплатина, 3 – осмий-иридиевые интерметаллиды, 4 – рутениридосмин.

Таблица 117
Химический состав МПГ из месторождений алмазов Вишерского района (по Макееву и др., 1999), мас. %

Элемент	1	2	3
Pt	87,52	0	0
Fe	7,69	0,13	0,13
Os	0,03	72,31	52,93
Ir	3,04	22,91	26,34
Ru	0,09	3,94	19,84
Rh	0,79	0,57	0,45
Pd	0,57	0,26	0,21
Cu	0,52	0,08	0,04
Ni	0,13	0	0,08
Сумма	100,38	100,20	100,02
Число анализов	34	3	3

Примечания: 1 – изоферроплатина, 2 – самородный осмий, 3 – рутениридосмин.

Элементы-примеси. Детальное изучение микроэлементного состава платиноидов из россыпей Аляски позволило выявить в них помимо главных элементов еще 14 элементов-примесей. Наиболее характерными из них являются W, Ni, Cu, Mn, Ti, кроме того присутствовали Mg, Al, Si, Ca, V, Cr. Максимальные содержания этих элементов в платиноидах составляли (%):

W – 1,09	Mn – 0,06	Mg – 0,02
Ni – 0,3	Ti – 0,04	K – 0,02
Cu – 0,12	Sr – 0,03	Ca – 0,008
Al – 0,07	Si – 0,02	V – 0,002
		Cr – 0,001

Все элементы-примеси в платиноидах россыпей Аляски разделены на три группы: 1) связанные с породообразующими силикатами (Mg, Al, Si, K, Ca, Sr); 2) связанные с рудными минералами - хромитом, ильменитом, борнитом и т.д. или находящиеся в отдельных узлах решетки (Ti, V, Cr, Mn, Cu) и 3) изоморфные примеси (W, Pd, Re).

Установлено, что элементы-примеси, присутствующие в зернах платиноидов, поступили непосредственно из мантии в процессе их образования.

Зональность. На стадии выветривания наблюдается первичное растворение платиноидов, причем Pt и Ru легче переходят в раствор, чем Os и Ir. Аккреционные процессы приводят к появлению зональной структуры платиноидов с формированием зон, обогащенных отдельными элементами, которые располагаются в следующем порядке: Os, Ir, Ru, Rh, Pt и Pd. Это порядок, обратный степени их растворимости. Данная зональность хорошо проявляется у аллювийальных частиц платиноидов, в частности из месторождения Витватерсранд. Отмечено, что она лучше выражена у более "зрелых" зерен, доля которых возрастает вниз по течению водотоков. Вторичные процессы растворения происходят в морской обстановке и могут накладываться на первичные. Они обусловливают дальнейшее увеличение степени зрелости платиноидов, обогащение их осмием и иридием.

Изменение зерен платиноидов в процессе выветривания изучено на примере одной из россыпей Японии, сформированной за счет размыва неогеновых ультрабазитов (Stumpel, Tarkian, 1976). В наружной оболочке зерен платиноидов появляются мышьяк и сера. Внешнее кольцо представлено химически чистым ирарзитом. В глубь зерен наблюдаются различные зоны изменения вплоть до куперита (PtS). Богатые железом разности более устойчивы к агентам выветривания. Особенностью платиновых зерен уральских россыпей является их обрамление в результате выветривания пиглиитом (PtSn). Установлено, что одни и те же признаки выветривания отмечаются у платиноидов как из древних россыпей (Витватерсранд, возраст более 2 млрд лет), так и молодых (возраст менее 20 млн лет).

Изотопный состав. Изотопное соотношение $^{187}\text{Re}/^{187}\text{Os}$ в платиноидах используется в качестве геологического хронометра. Причиной является заметное фракционирование Os в мантии и Re – в земной коре. Именно по этой причине отношение $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ в земной коре с течением геологического времени достигает величины порядка 10-20, в то время как то же отношение в мантии обычно составляет около 1. Любое образование, на которое не оказывали влияние коровые процессы, будет иметь отношение $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$, близкое к мантийному (~ 1,04), которое является результатом эволюции первичного значения 0,807 для Земли с возрастом 4,5 млрд лет.

Изотопное отношение $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ определено для платиноидов из аллювийальных россыпей Колумбии и США и составило 1,005-1,156, а для россыпей острова Борнео – 1,04-1,09. Таким образом, в платиноидах этих россыпей практически отсутствовал коровый осмий.

Исследован изотопный состав осмия в МПГ из россыпей, связанных с альпинотипными гипербазитами и ультраосновными массивами аляскинского ти-

па. Величина изотопного отношения $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ варьирует от 0,99 до 1,12. Эти значения соответствуют изотопному составу осмия мантии, без заметной примеси корового источника осмия.

Аналогичные исследования проведены для МПГ ультрамафитовых интрузий разного возраста (данные ионного микрозонда). Установлено, что за период с докембрия до палеогена величина изотопного отношения $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ менялась в узком диапазоне значений: 0,992 – 1,121. Для МПГ крупных расслоенных мафитовых интрузий этот интервал значительно шире. Вероятно, это отражает изотопную гетерогенность верхней океанической мантии как следствие долговременной гетерогенности Re/Os отношения (на протяжении 1 млрд лет). Разработана модель изменения мантийного отношения Re/Os за счет частично-го плавления и преимущественного удаления рения в континентальную кору.

Проведенное для платиноидов из аллювия бассейна р. Печоры измерение величины отношения изотопов осмия позволило оценить возраст их зерен (от 330 до 1360 млн лет) (Макеев и др., 1998).

РУТИЛ

Макрокомпоненты. Несмотря на простую формулу рутила, в действительности его состав меняется в очень широких пределах, что позволяет выделить большое число разновидностей (железистый, ниобистый, танталистый, ванадийсодержащий и др.). Кроме того, встречаются разновидности, богатые W, Sb, Cr, Sn и др. Содержание TiO_2 в минерале может снижаться до 42,6% (табл. 118).

В обычном рутиле содержание TiO_2 варьирует от 77 до 98%, Nb_2O_5 – от 0 до 15%, FeO – от 0,2 до 6%, Fe_2O_3 – от 0,02 до 8% и Ta_2O_5 – иногда до 8% (Кузьменко, 1987). В железистом рутиле содержание оксидов железа достигает 14%. Ниобистый рутил содержит до 22% Nb_2O_5 , а танталистый – до 25% Ta_2O_5 .

При высоких температурах структура рутила обладает высокой изоморфной емкостью, в связи с чем в нем значительно повышаются содержания таких элементов, как Fe, Nb, Cr, Sc, V, W и др. Обычным компонентом высокотемпературного рутила является железо. Наиболее типичный вариант изоморфного замещения соответствует схеме $2\text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{Fe}^{3+} + (\text{Nb}+\text{Ta})^{5+}$.

Fe-рутил типичен для дифференциатов гранитных формаций – безрудных гранитных пегматитов и редкометалльных танталоносных грейзенов. Nb-рутил обнаружен в безрудных гранитных пегматитах и карбонатитах. Ta-рутил найден только в лепидолитовых танталоносных гранитах.

Тантал для рутила – важный типохимический элемент, так как его концентрация в рутилах существенно повышается лишь в двуслюдяных лейкократовых гранитах, сопровождающихся танталовым оруденением (содержание Ta_2O_5 возрастает до 7-8%, SnO_2 – до 1,8%). Индикаторное отношение $\text{Nb}/\text{Ta} < 2$ свидетельствует о близости руд тантала (Кузьменко, 1987). Содержание Nb_2O_5 в рутиле заметно повышается только в дифференциатах щелочных сиенитов и щелочных гранитов.

Таблица 118
Химический состав рутила разного генезиса, мас. %

Оксиды	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
WO_3	-	-	-	-	-	-	-	-	2,51	3,15	2,01	-
Nb_2O_5	3,06	21,07	-	4,88	-	-	-	-	-	0,29	-	-
TiO_2	93,15	61,33	97,59	91,16	57,66	98,62	96,12	98,73	94,0	94,95	95,76	98,14
SiO_2	0,27	-	-	0,48	0,03	0,02	0,25	0,63	-	-	-	0,54
ZrO_2	0,15	-	-	0,13	0,01	-	-	-	-	-	-	-
Fe_2O_3^*	2,24	1,02	0,58	1,56	12,15	0,32	2,58	0,08	1,33	1,10	1,19	0,44
Cr_2O_3	0,02	5,88	0,05	-	0,10	0,08	0,12	-	-	-	0,11	0,05
V_2O_3	0	9,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,62
Al_2O_3	0,04	-	0,03	0,13	0,08	0,05	0,12	0,13	-	-	0,22	0,02
Sb_2O_3	-	-	-	-	27,82	-	-	-	2,25	0,80	-	-
Sc_2O_3	-	0,38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PbO	-	0,82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	0,20	0,16	0,33	0	0,11	0,04	0,04	-	-	-	0,01
SrO	-	0,99	-	-	0,44	-	-	-	-	-	-	-
BaO	0,46	-	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-
MnO^*	0,01	-	0,03	0,11	1,46	0,03	0,26	0,02	-	-	-	-
MgO	0,03	-	0,06	0,14	-	0,01	0,02	0,03	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-
Na_2O	-	-	-	0,15	-	0	-	0,18	-	-	-	-
K_2O	0,22	-	-	0	-	-	-	0	-	-	-	-
Сумма	99,65	100,9	98,50	99,07	99,76	99,26	99,51	99,84	100,1	100	99,58	99,82
N	2	6	2	1	9	2	2	1	2	2	10	23

Примечания: 1 – карбонатиты комплекса Catalão I (Бразилия); 2 – Cr-V-Nb-рутил из брекчированной карбонатитовой интрузии в диатреме (Канада); 3 – щелочные породы (Индия); 4 – нефелиновые сиениты (Малави); 5 – кварциты (Италия); 6 – гранулиты (Норвегия и Индия); 7 – контактово-метаморфические образования (Швеция и Ирландия); 8 – гнейсы (Индия); 9 – кристаллические сланцы; 10 – пегматиты; 11 – W-рутил из гидротермальных жил (Боливия); 12 – кварц-рутиловое гидротермальное месторождение; * суммы оксидов Fe и Mn.

Высокие концентрации хрома в рутиле свидетельствуют о повышенных содержаниях этого элемента в породах. Поэтому наличие Cr в рутилах является одним из критерий генезиса первичных пород, подвергнутых метаморфизму (Типоморфизм минералов, 1989). Высокие содержания хрома обнаружены в рутиле-включениях в алмазе и пиропе алмазоносных трубок и являются показателем мантийного источника вещества.

Образование вольфрамоносного рутила связано с поздними гидротермальными растворами и образованием вольфрамоносных жил с золотом. Например, он возник в процессе изменения ярозита под влиянием гидротерм в зоне окисления золоторудного месторождения Kori Kollo (Боливия). Рутил с содержанием до 7,2% WO_3 и 16,8% Nb_2O_5 встречен в метасоматически измененных молибденитсодержащих аплитах на севере Греции.

Присутствие сурьмы в рутиле объясняется изоморфным замещением по схеме $2\text{Ti}^{4+} \leftarrow (\text{Fe}+\text{Cr}+\text{Al}+\text{Mn})^{3+} + \text{Sb}^{5+}$. Такой рутил был обнаружен в кварцах Италии (см. табл. 118) и приурочен к горизонтам пироксенсодержащего полевошпатового кварцита и гидротермальным прожилкам поздней стадии.

Характерной особенностью химического состава рутила является наличие положительной корреляционной зависимости между содержаниями Fe и $\text{Ta}+\text{Nb}$, что свидетельствует об одновременном изоморфном их входении в решетку минерала. Между содержаниями Ti, с одной стороны, и Fe, Nb, Al, Cr – с другой, отмечена четкая обратная связь ($r = -0,916$ для рутила из золоторудного месторождения Боливии) (рис. 33).

В большинстве случаев химический состав рутила отражает изменения химизма системы. Состав рутила существенно дифференцирован в породах разного генезиса. Так, в кимберлитах рутил нередко отличается высокой чистотой (например, в рутиле кимберлитов Индии содержание TiO_2 обычно составляет 98–99%). В диатремовом комплексе одного из районов Канады встречен рутил необычного состава – богатый Nb, V, Cr и содержащий в заметных количествах Pb, Sc, Sr. Он образовался в результате метасоматоза под влиянием растворов щелочного характера. В отдельных образцах минерала содержания достигают (мас. %): Nb_2O_5 – 32,1; Cr_2O_3 – 9,6; V_2O_3 – 14,1; SrO – 1,4; PbO – 1,0. Обогащение рутила указанными элементами может быть связано с их заимствованием из мафит-ультрамафитовых пород ближайшего окружения в процессе метасоматоза.

Элементы-примеси. Помимо отмеченных выше элементов-примесей, содержания которых иногда достигают многих процентов (Fe, Nb, Ta, Sb, V, Sn, Cr, W, Sr), в рутиле обычными примесями являются Al, Mn, Ba, Zr, Ca, Na, K, Ni, Mg, Si, Zn и др.

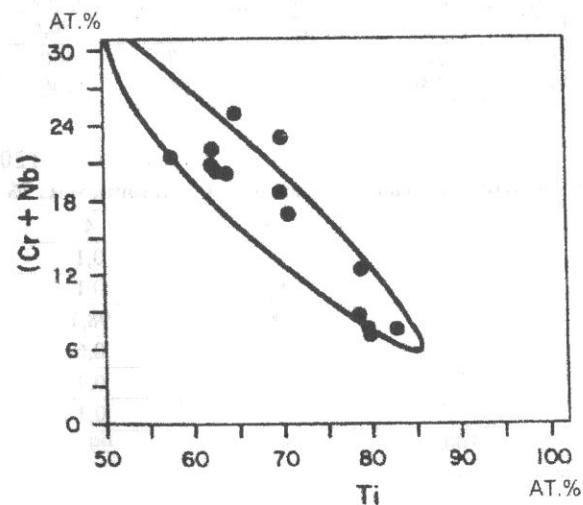


Рис. 33.

Связь между содержаниями Ti и (Cr+Nb) для Cr-V-Nb-рутилов из карбонатитов диатремового комплекса Deadhorse Creek (Канада) с полем состава рутилов для щелочных пород (по Platt, Mitchell, 1960)

Среди характерных элементов-примесей в рутилах пород средней и высокой ступеней метаморфизма отмечены (г/т): Al – 100-2500, Ca – 90-3000, Cr – 250-4000, Zr – 180-7500, Nb – 200-3400. Установлена зависимость содержания примесных элементов от температуры среды минералообразования (концентрация Cr и Al повышается, а Ca – снижается с ростом температуры) и давления (с повышением давления увеличивается концентрация Cr и снижается – Ca). Влияет также химизм минералообразующей среды. Так, в рутиле из метапелитов зафиксировано очень высокое содержание алюминия (более 3000 г/т).

Зональность. Нередко зерна рутила обнаруживают зональность химического состава. В качестве примера приведем вариации состава зональных зерен рутила из мусковит-кварцевых кристаллических сланцев и близлежащего пегматитового тела (табл. 119).

Для одного из золоторудных месторождений Боливии прослежена зональность состава вольфрамоносного рутила в одном из исследованных на микрозоне зерен (табл. 120). Наиболее заметно зональность химического состава данного зерна рутила проявляется в изменении содержаний WO_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 .

Изотопный состав. Рутиловый стандарт для $\delta^{18}O$ составляет $6,88 \pm 0,14$. Изотопный состав кислорода исследован, в частности, для рутилов из эклогитов Австрии. Полученные значения $\delta^{18}O$ колебались в пределах 1,74-7,08. Сделан вывод о том, что рутил может быть использован как минералогический геотермометр с учетом значений $\delta^{18}O$.

Таблица 119

Состав зональных зерен рутила, мас. %

Порода	Зона	TiO_2	WO_3	Sb_2O_3	FeO^*	Сумма
Крист. сла- нец	Край	92,2	5,8	1,6	1,3	100,9
	Центр	96,1	1,9	1,7	0,9	100,6
Пегматит	Светлая	93,1	4,4	0,8	1,7	100
	Темная	96,8	1,9	0,8	0,5	100

Таблица 120

Зональность зерна рутила из золоторудного месторождения Боливии, мас. %

Оксид	1	2	3	4
WO_3	5,3	3,4	0,2	0,1
Nb_2O_5	0,4	0,3	0,1	0,1
TiO_2	92,3	94,6	98,4	98,1
$Fe_2O_3^*$	1,9	1,6	0,6	0,6
Al_2O_3	0,2	0,2	0,1	0,2
Cr_2O_3	0,1	0,1	0,2	0,1
Сумма	100,2	100,2	99,6	99,2

Примечания: 1 – 4 – зоны роста; * включая FeO .

СИДЕРИТ

Макрокомпоненты. Содержание $FeCO_3$ в природных сидеритах меняется от 100 до 49% и менее. Характерными разновидностями являются магнезиальный и марганцовистый сидериты. Типичен совершенный изоморфизм между магнием и железом.

Наиболее высокие содержания карбоната железа характерны для диагенетических сидеритов. Например, в минерале из карбонатного цемента слабо скематированных песчаников мелового возраста п-ва Ньюфаундленд обычны значения 92-95%. При этом содержания других компонентов составили (мас. %): CaO – 4,8-6,2; MgO – 3,5-3,8; MnO – 0,2-0,5.

В конкрециях сидерита доля $FeCO_3$ несколько снижается за счет захвата в процессе их роста вещества вмещающих осадков. При этом в отдельных слоях осадочных пород прослежен определенный тренд изменения состава сидерита от центра слоя к краевым прослойям (табл. 121).

Таблица 121

Состав конкреций сидерита в глинисто-железистом слое из вестфалии Йоркшира, Великобритания (по Curtis et al., 1975), мас. %

Зона слоя	Прослой	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$\delta^{13}C$
Верхняя	TS	79,7	4,5	5,2	10,6	+2,39
	I	86,1	2,3	5,5	6,2	+2,93
	II	85,5	1,6	4,7	8,2	+4,34
	III	89,1	2,6	3,8	4,5	+6,63
Средняя	IV	90,0	3,6	3,1	3,2	+7,69
	V	90,1	4,3	2,9	2,6	+7,64
	VI	90,0	4,1	3,1	2,8	+7,54
Нижняя	VII	88,8	2,5	3,6	5,1	+6,73
	VIII	86,3	1,7	4,2	7,8	+4,84
	IX	83,7	1,5	4,7	10,1	+2,89
	BS	82,2	2,2	4,0	11,6	+1,41

Данный тренд объясняется изменениями среды в процессе роста конкреций, центральные зоны которых формировались из поровых растворов, богатых Fe и Mn, при низкой активности Ca и Mg. По мере их роста в окружающей сидериты породе уменьшалось содержание Fe и Mn, а доля Mg и Ca возрастала. Таким образом, на ранней стадии диагенеза в породе было достаточно железа для образования сидерита, близкого к чистому крайнему члену изоморфного ряда. На поздней стадии диагенеза железа стало недоставать.

Сидериты из изверженных пород и гидротермального генезиса более вариабельны по составу. Об этом свидетельствуют данные по четырем карбонатовым комплексам Заира, Индии, Малави и Канады (табл. 122).

Таблица 122

**Химический состав сидерита из карбонатитов
(по Buckley, Woolley, 1990), мас. %**

Оксидел	Chip Lake, Канада	Newania, Индия	Kangankunde, Малави
FeO	40,56	51,21	36,64
MnO	1,56	0,47	0,79
MgO	12,47	5,15	19,37
CaO	2,07	0,18	0,81
SrO	0,20	0	0
Сумма	56,86	57,01	55,61
FeCO ₃	61,99	84,48	49,34
MgCO ₃	33,96	15,14	49,18
CaCO ₃	4,05	0,38	1,48
			0,80

Таблица 123

Содержания малых элементов в аутигенных сидеритах, п·10⁻³%

Объект	Mn	Zn	P	Ti	Pb	Ni	Cu	As	Cr	Ba	V	Zr	Mo	Ag
1	1000	70	H.	10	1	0,3	1	-	-	10	-	5	0,2	-
2	500	50	H.	20	0,7	-	-	-	-	10	-	3	-	0,3
3	100	100	600	100	10	40	10	20	15	-	30	1	2	0,03

Примечания: 1 – Малык-Сиенская впадина, Восточная Сибирь, четвертичные отложения; 2 – палеодолина Пра-Камы, четвертичные отложения; 3 – Чувашия, район Карлинских дислокаций, неогеновые отложения; H. – содержания не определялись; - – содержания ниже пределов чувствительности анализа.

Элементы-примеси. Для диагенетических сидеритов типична геохимическая «стерильность» в отношении редких элементов. Исключение составляют только Mn и реже Zn (табл. 123). В частности, химический анализ диагенетического сидерита из меловых песчаников Ньюфаундленда не показал присутствия в нем стронция – обычного для карбонатов элемента.

Сидериты гидротермального генезиса содержат примеси Zn, Pb, Cu, Bi, Ag, Au, As, Sb и других, прежде всего халькофильных, элементов. Сидерит магматического происхождения, в частности в карбонатитах, обогащен Mn, V, Ni, Cr.

Довольно детально изучены закономерности распределения редкоземельных элементов в сидеритах метаморфогенного происхождения района Siegerland (ФРГ). Здесь породы нижнего-среднего палеозоя были подвергнуты прогрессивному метаморфизму до фации зеленых сланцев. Сидериты кристаллизовались в жилах в главную стадию метаморфизма между двумя другими стадиями, в течение которых образовались сульфидные жилы (Hein, 1993). Сидерит содержит марганец в количестве до нескольких процентов, причем его содержание в минерале возрастает до 10 мол.% с северо-запада на юго-восток независимо от состава вмещающих пород. В 32 образцах сидерита исследованы распределения редкоземельных элементов (рис. 34, табл. 124).

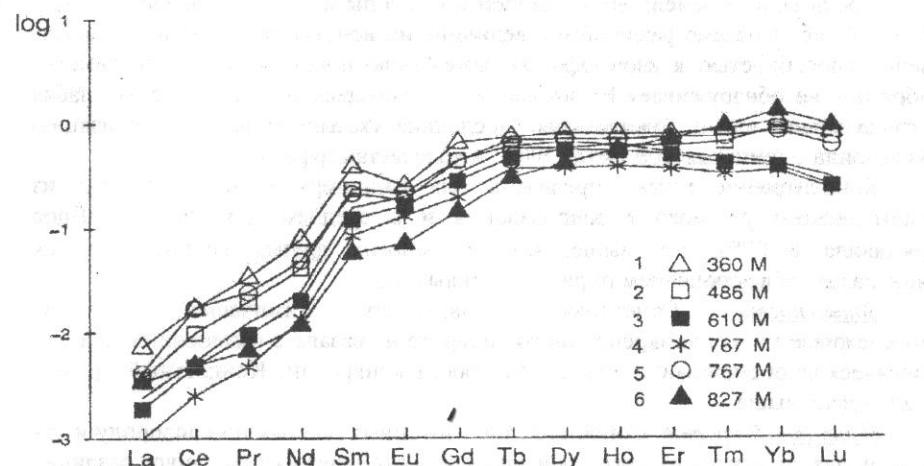


Рис. 34. Нормализованный по системе ES график содержаний РЗЭ в сидеритах из шахты Füssenberg: 1-6 – горизонты, м (по Hein, 1993)

Таблица 124

Средние содержания лантаноидов и изотопный состав С и О жильного сидерита Рейнского массива (по Hein, 1993), ppm

Элемент	Siegerland	South Lahn	North Lahn	Eifel	Bensberg
La	0,29	1,85	0,27	0,10	0,05
Ce	0,84	7,26	1,87	0,76	2,16
Pr	0,16	1,48	0,35	0,26	0,07
Nd	1,23	9,82	3,45	2,51	0,68
Sm	1,34	5,90	4,46	3,48	1,42
Eu	0,49	4,81	2,01	1,28	0,57
Gd	2,28	7,07	5,84	6,03	3,80
Tb	0,49	1,05	0,95	1,15	0,81
Dy	2,78	5,23	4,49	6,03	4,35
Ho	0,53	0,90	0,71	1,02	0,73
Er	1,55	2,15	1,73	2,49	1,72
Tm	0,26	0,25	0,23	0,35	0,21
Yb	1,95	1,44	1,50	2,24	1,24
Lu	0,27	0,19	0,21	0,29	0,16
$\delta^{13}\text{C}$	-11,1	-11,3	-9,4	H/o	-10,7
$\delta^{18}\text{O}$	+15,6	+12,0	+16,6	H/o	+17,4
Число анал.	18	5	3	4	2

Среди редких земель доля тяжелой подгруппы на порядок выше, чем легкой. Это обусловлено различием в величине их ионных радиусов и соответственно способностью к изоморфному замещению ионов железа. Большинство образцов не обнаруживает Еи-аномалии, в некоторых же наблюдается слабая отрицательная или положительная. Последние указывают на кристаллизацию из флюида с температурой около 300°C в ходе метаморфизма.

Концентрация ртути определена для гидротермальных сидеритов из Кальчанского ртутного рудопроявления и в среднем для двух образцов составила 8·10⁻⁴%, т.е. выше, чем во многих других гидротермальных минералах, за исключением пирита и блеклых руд.

Зональность. Отчетливая зональность химического состава прослеживается для конкреционного сидерита и связана с изменением физико-химической обстановки среды в ходе роста конкреций. Конкретный пример был описан выше.

Изотопный состав. Сопоставление изотопных данных по кислороду и углероду для сидеритов разного происхождения отражает их отчетливое различие по этим показателям. Так, для континентальных сидеритов отмечены более высокие значения δ¹⁸O по сравнению с морскими. Предполагается, что это связано с большей длительностью процесса восстановления сульфатов в морских осадках, чем в континентальных.

Изотопный состав углерода указывает на источник карбонатного вещества. Так, положительные значения δ¹³C свидетельствуют об образовании сидерита за счет органического вещества. Именно такие значения получены для конкреций сидерита из глинистых пород Йоркшира (см. табл. 121). При этом поздние по происхождению слои конкреций относительно обеднены изотопом ¹³C, так как в них ощущается вклад карбонатов морского происхождения с δ¹³C=0. В целом же обстановка седиментогенеза была морской и малоглубинной.

В диагенетическом сидерите меловых песчаников Ньюфаундленда среднее значение δ¹³C составило -10,2, что близко к аналогичному значению для жильного сидерита Рейнского массива (см. табл. 121). Данный углерод имеет коровье абиогенное происхождение. Характерно, что значение δ¹³C закономерно меняется с глубиной (в скважине):

Глубина, м	δ ¹³ C
2344	-6,6
2457	-10,8
2486	-13,2

По изотопному составу углерода может быть определена температура образования сидерита: с повышением температуры происходит обеднение изотопом ¹³C. В частности, для жильного сидерита Рейнского массива температура образования с учетом изотопного состава углерода оценивается в 230-300°C.

Изотопный состав кислорода для диагенетического сидерита характеризуется значениями δ¹⁸O от -2 до +1,5. Для жильного сидерита соответствующие значения составляют +11,5 - (+20). Для последнего характерна прямая корре-

ляция между значениями δ¹³C и δ¹⁸O, которая свидетельствует об уменьшении температуры образования сидерита в ходе процесса минералообразования.

СИЛЛИМАНИТ

Макрокомпоненты. Химический состав силлиманита довольно однообразен. В некоторых случаях заметную роль в его составе играет железо, однако считают, что оно может быть связано с включениями других минералов (табл. 125).

Таблица 125

Химический состав силлиманита**, мас. %

Оксид	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	35,96	37,09	35,54	36,26	36,72	35,80	35,75	36,60	38,11
TiO ₂	-	0,02	0	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0
Al ₂ O ₃	62,02	62,79	62,45	61,48	61,65	63,06	62,55	61,37	60,65
Cr ₂ O ₃	0,09	0,02	-	0,06	0,09	0	0,02	-	-
B ₂ O ₃	0,32	-	0,45	0	-	-	-	-	-
FeO*	0,33	0,21	0,92	1,86	1,12	0,87	1,14	1,58	0
MgO	0,27	0,05	0,20	0,12	0	0,03	0,01	0,06	0
MnO	-	0	0	0	0,04	0	0,05	-	0
CaO	-	0	0	0	0	0	0	-	0
BeO	-	-	0,003	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	-	-	0	0	-	-	-	-	0
K ₂ O	-	-	0	0,02	-	-	-	-	0
Сумма	98,99	100,18	99,56	99,83	99,64	99,78	99,54	99,63	98,76

Примечания: 1 – пегматиты комплекса Waldheim (Саксония); 2 – ставролитовые гнейсы (Шотландия); 3 – кордиерит-гранат-биотит-силлиманитовые парагнейсы (Зимбабве); 4 – парагнейсы, корнерупиновый слой (Мадагаскар); 5 – кордиеритовая порода, там же; 6 – гранатовый гнейс, там же; 7 – гранат-кордиеритовый гнейс, там же; 8 – гранулиты (Уганда); 9 – скарны (Антарктида); ** одиночные анализы.

Элементы-примеси. В небольших количествах помимо Fe в кристаллах силлиманита могут присутствовать Cr, B, Be, Mn, Ti, Mg, Ca, Na, K, Li. В частности, установлено, что бор изоморфно замещает кремний (до 0,45% B₂O₃), особенно в средах, богатых B, и при условии повышенных температур.

СТАВРОЛИТ

Макрокомпоненты. Обычными макрокомпонентами в ставролите являются, кроме Si, Al, Fe, также Mg, Zn, в меньшей мере Mn и Ti (табл. 126). Наиболее полная формула ставролита приводится в работе A. Miyke (1985) в следующем виде: (Fe, Mg, Zn)_{25,6-1,25x} Al_x[Si_yAl_{8-y}O₄₄](OH)₄.

Таблица 126

Химический состав ставролита, мас. %

Оксидел	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	27,80	28,18	27,99	25,67	27,41	27,60	27,95	26,74	27,25	28,66
TiO ₂	0,57	0,48	0,62	0,46	0,29	0,33	0,37	0,51	0,47	0,62
Al ₂ O ₃	53,32	53,42	49,85	54,12	52,08	54,07	54,45	52,95	54,71	53,29
Cr ₂ O ₃	-	0,04	-	0,13	-	0,03	0,05	0	-	-
FeO*	11,92	13,11	5,70	13,42	10,96	12,43	10,61	8,80	11,79	12,96
MnO	0,18	0,13	0,02	0,25	0,24	0,08	0,43	0,75	0,22	0,24
MgO	2,42	2,81	2,78	1,57	1,77	1,51	1,75	2,39	0,85	1,25
CaO	0,02	0,02	-	-	-	0,01	0,01	0	0	0
ZnO	0,86	-	11,38	2,20	4,66	1,19	1,53	6,73	1,83	2,11
BaO	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-
Na ₂ O	0,06	0,02	-	-	-	-	0,16	-	0	-
K ₂ O	0,02	0,05	-	-	-	0,05	-	0	-	0
H ₂ O	2,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	99,34	98,31	98,34	97,82	97,41	97,30	97,17	99,03	97,12	99,13
N	32	2	2	4	19	4	9	5	2	3

Примечания: 1 – амфиболиты (Новая Зеландия и Бразилия); 2 – амфиболиты (Индия); 3 – Zn-ставролит, метабазиты (Испания); 4 – Zn-ставролит, гнейсы (Шотландия); 5 – Zn-ставролит, Намаквалендский метаморфический комплекс, Ю.Африка; 6 – ставролитовые гнейсы, региональный метаморфизм (Шотландия); 7 – Zn-ставролит, контактово-метаморфические породы, там же; 8 – Zn-ставролит, гнейсы (Кения), 9 – контактово-метаморфические образования (Ирландия); 10 – контактово-метаморфический ореол plutona Ardara, там же.

Повышенное содержание магния свидетельствует о высоких температуре и давлении в период образования минерала.

Пристальное внимание, особенно в последние годы, уделяется цинкодержащему ставролиту. В структуре ставролита Zn замещает Fe²⁺ вследствие близости их ионных радиусов. Высокие содержания ZnO в ставролитах установлены во многих регионально-метаморфических комплексах. Наиболее высокое содержание ZnO встречено в ставролитах из метабазитов района Lubrin, Испания (до 13,1%). Отмечено, что эта разновидность минерала образуется в результате регressiveного метаморфизма пород до амфиболитовой фации. Концентрация цинка в ставролите последовательно возрастает с увеличением ступени метаморфизма и уменьшением общего содержания ставролита в породе. Цинк оказывает стабилизирующую влияние на кристаллическую решетку минерала и способствует его сохранению в условиях перехода от фации зеленых сланцев к амфиболитовой. В ряде случаев цинковый ставролит находится в срастании с ганитом.

Содержание железа особенно велико в ставролите из амфиболитов. В ряде случаев наблюдаются повышенные содержания TiO₂ и SiO₂, обусловленные процессами контаминации.

На треугольной диаграмме состава с вершинами (FeO+MnO) – MgO – ZnO выделяются поля для ставролитов разного генезиса: метасоматически измененных осадочных пород, регионального метаморфизма осадочных и изверженных пород, пегматитов и др. (рис. 35).

Между содержаниями Fe и Zn, а также Al и Mg наблюдается обратная зависимость (рис. 36), что свидетельствует об изоморфизме в соответствующих структурных позициях (тетраэдрической и октаэдрической).

Элементы-примеси. Методами ионного микрозондирования и атомной абсорбции определено содержание лития в ставролитах из метапелитов. Отмечено, что 71% его монофракций содержит Li₂O в количестве более 0,1%. Литий входит в кристаллическую структуру ставролита, замещая Al. Концентрация Li в минерале не коррелирует с общим содержанием ставролита в породе, но отражает его присутствие и количество во вмещающих породах. Повышенные содержания лития в ставролите связаны с отсутствием минералов-концентраторов Li (например биотита) в породе, обогащением литием первичных пород, по которым образуются метаморфогенные, взаимодействием пород с обогащенными литием флюидами, а также с процессами изменения ставролита.

В ставролитах из нижнепротерозойских метаморфизованных пород свиты кейв (Кольский п-в) концентрация германия составила 8,3-16,5, в среднем – 12 г/т.

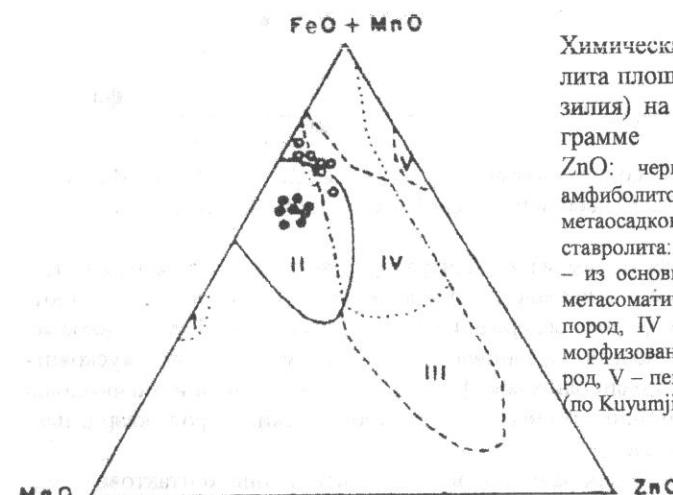


Рис. 35

Химический состав ставролита площади Chapada (Бразилия) на треугольной диаграмме (FeO+MnO)-MgO-ZnO: чёрные кружочки – из амфиболитов, светлые – из метаосадков; поля для ставролита: I – синтетического, II – из основных ортопород, III – метасоматических осадочных пород, IV – регионально метаморфизованных осадочных пород, V – пегматитов и ортопород (по Kuymjian, 1998)

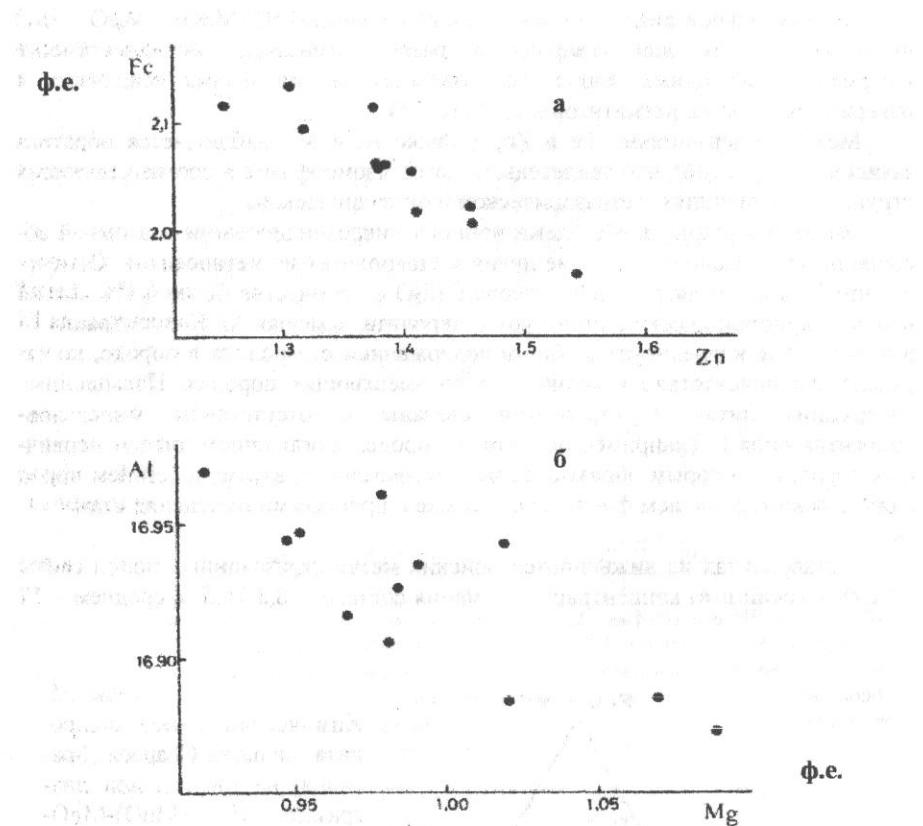


Рис. 36. Связь между содержаниями (ф.ед.) Fe и Zn (а), Al и Mg (б) в ставролитах из пелитовых гнейсов площади Uvete, Кения (по Miyake, 1985)

Ставролит является одним из концентратов золота в метаморфических образованиях. При этом в минерале из ставролит-андалузитовой зоны эпидот-амфиболитовой фации среднее содержание Au оценивается в 14 мг/т. Такое же среднее содержание золота установлено для ставролита из мусковит-силлиманитовой зоны амфиболитовой фации. Эти концентрации значительно выше, чем в других типичных минералах метаморфических пород (кварц, плагиоклазы, биотит, мусковит).

Зональность. На примере кристаллов ставролита в зоне контактового метаморфизма plutона Ardara (Ирландия) установлены общие особенности их зональности: 1) уменьшение от центра к краям содержания TiO_2 и в некоторых случаях - MnO ; 2) незакономерное изменение содержаний Al_2O_3 , FeO^* и SiO_2 (рис. 37). Граница двойников отчетливо отражается в изменении содержания компонентов (особенно TiO_2 , MnO и MgO). Причиной такой зональности является наследование первичных особенностей химического состава

исходного минерала, за счет которого образовался в процессе метасоматоза ставролит, а иногда – быстрое изменение факторов метаморфизма (Smellie, 1974).

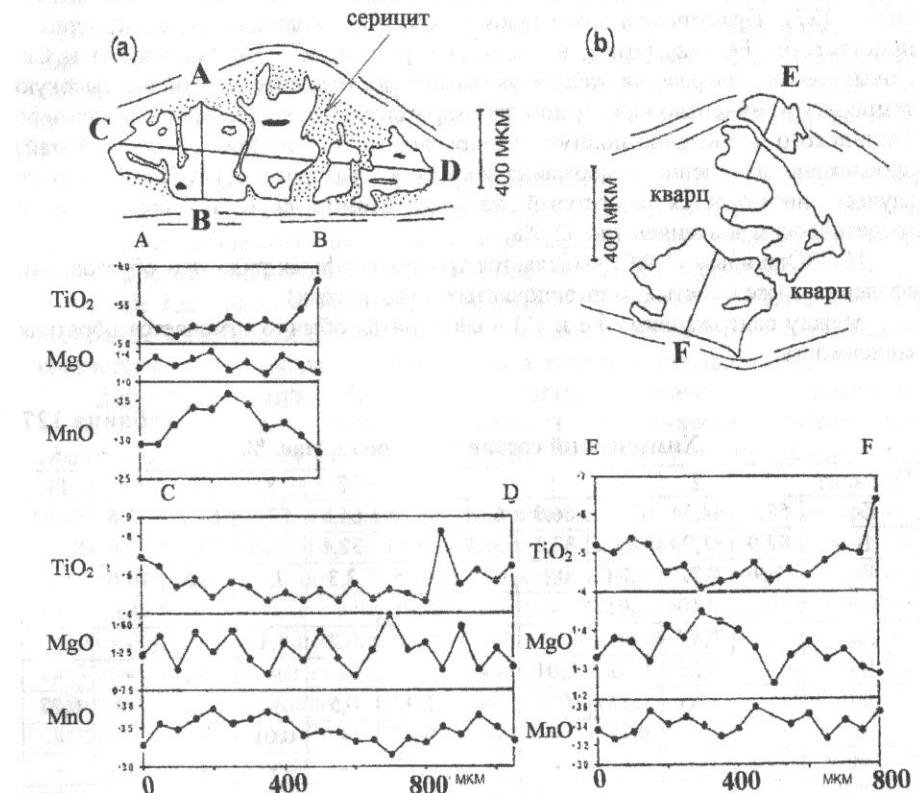


Рис. 37. Траверсы в зернах ставролита из зоны контактового метаморфизма plutона Ardara, Ирландия: а – слюдистый, б – кварцевый прослои (по Smellie, 1974)

В то же время во многих случаях зональность типа «ядро-оболочка» выглядит недостаточно отчетливо. Так, в ставролите из зоны контактового метаморфизма, примыкающей к массиву адамеллита (Ирландия), в краевой части кристаллов заметно уменьшаются только содержания TiO_2 и MgO (примерно на 30%), содержания остальных компонентов практически не меняются.

Обычно зональность Zn-ставролитов выражается в обогащении ядер кристаллов Zn и обедненности их Fe при сравнительно постоянном содержании Mg (Soto et al., 1993), мас.%:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO^*	MnO	ZnO	Сумма
Край	28,13	0,71	50,21	2,74	7,05	0,03	9,63	98,50
Ядро	27,84	0,53	49,49	2,83	4,34	0,01	13,13	98,17

СФАЛЕРИТ

Макрокомпоненты. Состав сфалерита варьирует в связи с широкими количественными пределами изоморфных замещений, прежде всего ионов железа (табл. 127). Практически постоянно в заметных количествах в сфалеритах присутствует Fe (марматит), в некоторых разностях – Cd (клейофан) и Cu. Повышенные содержания железа указывают на относительно более высокую температуру минералообразования из гидротермальных растворов. На примере Тишинского колчеданно-полиметаллического месторождения (Рудный Алтай) прослежено изменение содержания железа в сфалерите с глубиной. В ряде случаев наблюдается некоторый избыток атомов серы по сравнению с теоретическим значением (до 33,6%).

Н.П.Юшкиным (1980) выделяются три изоморфных ряда при образовании сфалеритов (железистых, марганцовистых и кадмистых).

Между содержаниями Fe и Cd в сфалеритах обычно отмечается обратная зависимость.

Таблица 127

Химический состав сфалерита, мас. %

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Zn	58,3	44,54	63,76	66,9	63,1	63,54	64,5	57,3	65,9	55,6	66,43
S	32,9	31,98	32,92	33,1	32,7	32,34	32,4	33,5	33,1	31,9	32,31
Fe	7,9	8,22	2,84	0,1	3,3	0,15	2,3	7,1	1,0	10,0	0,79
Mn	-	0,10	0,01	-	-	0,01	-	-	-	0,1	-
Cu	-	7,47	-	-	-	0,68	0,2	1,1	-	-	-
In	-	5,22	0,02	0,01	-	-	-	-	-	-	-
Cd	-	1,83	0,14	0,3	-	1,97	0,5	-	-	1,0	0,27
Ni	-	-	0,13	-	-	0,02	-	0,01	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	0,22	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	0,02	-	0,04	-	-	-
Bi	-	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	0	-	-	-
Ag	-	0,26	-	-	-	0,04	-	0	-	-	-
Sb	-	-	-	-	-	0,07	-	0	-	-	0,02
As	-	-	-	-	-	0,02	-	0	-	-	0,03
Σ	99,1	99,62	99,82	100,4	99,1	99,08	99,9	99,1	100	98,6	99,85
N	18	9	9	6	2	6	2	2	5	6	1

Примечания: 1 – сульфидные милониты (Швеция); 2 – пироксен-гранатовый скарн (там же); 3 – метасоматически замещенный тиосульфат (Австрия); 4 – гидротермальная жила (там же); 5 – то же (Великобритания); 6 – стратиформное месторождение роллового типа (там же); 7 – свинцово-цинковое гидротермальное рудопроявление (там же); 8 – амфиболиты (Австралия); 9 – гидротермальная жила (Нигерия); 10 – то же, в гранулитах (Австралия); 11 – то же (Шотландия).

Индийсодержащий сфалерит (до 15,2% In) обнаружен в ограниченном числе пунктов и наиболее типичен для скарнов в зонах проявления гидротермальной активности (см. табл. 127). Для него характерна прямая зависимость между содержаниями In и Cu, повышенные содержания Fe, Cd, Cu, Ag. Такой сфалерит рассматривают как изоморфную смесь четырех компонентов: CuInS₂, CuFeS₂, ZnS и FeS. В частности, в пироксен-гранатовом скарне района West Bergslagen (Швеция) доля чистого компонента ZnS в таком твердом растворе колеблется от 49,2 до 96,8%, а компонента CuInS₂ достигает 27,7%.

Отмечены значительные колебания состава сфалерита в пределах одного месторождения. Эта особенность доказана И.Г. Кондауровым (1985) для рудопроявлений Садонского района. Здесь содержания железа в сфалеритах варьируют в пределах 3,24–12,74%, причем наиболее высокие характеристики для месторождений, где сфалерит находится в ассоциации с пирротином и пиритом. Повышенные содержания Cu (до 1,20%) и Pb (до 2,25%) связаны с включениями соответствующих минералов (халькопирита, галенита, сульфосолей).

Элементы-примеси. Установлена отчетливая зависимость ассоциаций элементов-примесей от генезиса сфалерита. В частности, эпимеральные сфалериты отличаются от мезотермальных низкими концентрациями Ag, In, Mn, Sn и высокими – Ge (табл. 128).

Сфалерит является одним из характерных минералов-концентраторов ртути, концентрации которой в сфалеритах из золото-полиметаллического типа минерализации достигают $8,75 \cdot 10^{-3}\%$ (в среднем $2,74 \cdot 10^{-3}\%$), и в этом отношении он уступает только сульфосолям свинца. Однако в сфалеритах Сетакчанского и Чукского свинцово-цинкового рудопроявления (северо-восточная Якутия) содержания ртути существенно ниже (в среднем $6 \cdot 10^{-5}\%$). Различие в содержаниях Hg обусловлено значениями pH гидротермальных растворов. Последние должны быть обязательно щелочными.

Экспериментальные исследования по входению атомов золота в решетку сфалерита показали, что такое практически невозможно. Золото в сфалерите присутствует в виде микровключенияй размером от 2 до 15 мкм, которые приурочены к поверхности зерен или пустотам внутри агрегатов. Концентрация Au в сфалерите составила порядка 55 г/т (при исходной в шихте 500 г/т), что существенно меньше, чем при аналогичных условиях эксперимента для пирита, пирротина, халькопирита.

На примере Квайсинского рудного поля (Самсонова, Жабин, 1989) установлены различия в содержаниях элементов-примесей в сфалеритах (изучено 188 монофракций) в зависимости от характера вмещающих пород и глубины образования. Так, в силикатной по составу вмещающей среде для сфалеритов характерна тенденция к увеличению концентрации меди в нижних рудных горизонтах. Наиболее характерная особенность сфалеритов из карбонатных вмещающих пород – резкое (на четыре порядка) обогащение их кадмием (табл. 129).

Таблица 128

**Содержания малых элементов в сфалеритах разных районов мира
(по Егерие, Dunham, 1983), ppm**

Регион	Генезис	Ag	Cd	Sn	In	Ge	Mn
Ishiagu	Эпигенетический	48	3355	46	12	144	H/o
Mississippi Val.	термальный	25	-	-	H/o	101	50
SE Missouri	"	34	-	-	8	110	-
Illinois-Kentukki	"	-	6900	-	H/o	-	-
Abakaliki	"	12	7000	-	"	250	300
Nalkyn	"	67	7500	-	12	162	H/o
N. Pennines	"	160	-	-	36	185	"
Cornwall	Мезотермальный	-	-	156	236	-	2440
La Villed	термальный	300	-	200	300	H/o	2000
Panasqueira	"	250	-	400	200	"	2000
Lirueri	"	-	7000	-	700	"	2000

Таблица 129

Содержания элементов-примесей в сфалеритах Квайсинского месторождения (по Самсоновой, Жабину, 1989)

Элемент	Концентрация	Вмещающие породы	
		Известняки	Порфириты
Fe	n%	0,41	1,11
Cu	n·10 ⁻² %	1,24	2,54
Cd	n·10 ⁻³ %	160	0,19
Ni	n·10 ⁻⁴ %	3,37	6,46
Tl	n·10 ⁻⁴ %	13,19	30,0
Ge	n·10 ⁻⁴ %	54,14	91,27

Концентрации индия в сфалеритах контролируются содержанием железа: в марматитах наблюдается его закономерное увеличение, а в бедных Fe разностях – уменьшение содержания In. Наиболее богаты индием высокотемпературные разности (ранние генерации). Кроме того, намечается пространственная зональность в расположении сфалеритов с разными концентрациями In, которая выражается в обеднении сфалеритов индием по мере удаления от интрузива. В Правоурмийском месторождении кассiterит-кварцевой формации концентрация In в сфалерите составляет 1600-9800, в среднем 3600 г/т – выше, чем для всех других рудных минералов месторождения.

Кадмий в повышенных количествах отмечается в маложелезистых светлых сфалеритах месторождений галенит-сфалеритового типа (табл. 130).

С.В. Григоряном (1987) на примере одного из золоторудных месторождений Забайкалья предложен следующий ряд зональности элементов-примесей в сфалеритах, отражающий (слева направо) закономерную смену подрудных (нижнерудных) элементов надрудными (верхнерудными): Ti, Mn, Ag, As, Bi, Sn, Cu, Pb, Sb. При этом наиболее высокие концентрации Sb, Pb и Sn устанавливаются в сфалеритах на верхних горизонтах месторождения, концентрации Mn и As увеличиваются с глубиной.

Таблица 128

**Содержания малых элементов в сфалеритах разных районов мира
(по Егерие, Dunham, 1983), ppm**

ливаются в сфалеритах на верхних горизонтах месторождения, концентрации Mn и As увеличиваются с глубиной.

Специфика состава малых элементов в сфалеритах трех типов оруденения установлена для месторождений Забайкалья (табл. 131).

Особенно резко в сфалеритах месторождений Забайкалья изменяются содержания Sb и Bi: в вольфрамовых рудах минерал содержит много Bi, молибденовых – Sb и наоборот. В связи с этим рекомендовано использовать индикаторное отношение Sb/Bi, которое может быть применено при прогнозировании типа оруденения.

Изотопный состав. В сфалеритах из миллионитов Швеции изучен изотопный состав серы. Полученные значения $\delta^{34}\text{S}$ находились в пределах от +1,57 до +3,14. Данные по изотопии серы в сфалерите используются в качестве сфалеритового геотермометра.

Таблица 130

Концентрации характерных элементов-примесей в сфалеритах свинцово-цинковых месторождений Южно-Верхоянского района

(по Флерову, Дорофееву, 1963), мас. %

Формация	Месторождение	Генерация	Окраска	N	Fe	In	Cd
Галенит-пирротин-сфалеритовая	Зарница	I	Черная	6	10,6-13,1	0,025-0,16	0,14-0,32
	«	II	Корич.	1	2,58	0,006	0,20
	«	III	Черная	1	11,98	0,005	0,24
	Кутинское	I	«	9	9,12-12,8	0,033-0,92	0,18-0,25
	Урочемское	«	«	1	13,1	0,180	0,36
	Детань-жинское	«	«	1	15,87	0,030	0,20
Кассит.-галенит-сфалер.	Подвешенное	I	«	1	13,28	0,030	-
		I	«	2	-	0,06-0,095	-
Галенит-сфалеритовая	Алтайское	-	Корич.	2	4,55-6,09	H/o	0,42-0,50
	Верхнен-Менкеченское	I	Черная	1	13,56	0,029	0,28
		II	Корич.	5	2,03-2,21	0-	0,31-0,36
		III	Черная	7	11,16	0-0,11	0,19-0,20

Таблица 131

Средние содержания элементов-примесей в сфалерите месторождений Забайкалья (по Бойко, Трошину, 1978), г/т

Тип оруденения	Sb	Bi	Mn	Ag	In	Ga	Cd	Sn	Pb	As	W
Вольфрамовое	-	2000	200	50	100	1	1150	30	100	100	200
Оловянное	110	30	130	20	220	6	1250	260	1500	2500	115
Молибденовое	5000	10	20	200	4	30	2000	50	200	5000	100

СФЕН

Макрокомпоненты. Сфен, как и ряд других шлиховых минералов, отличается значительной изоморфной емкостью в отношении многих редких элементов (Nb, Ta, W, TR, Sc, Sb, Zr, Th, Sr, Ba, Y). Кроме того, имеются разновидности, богатые Al, Fe, Cr, Na, F и др. (табл. 132).

Таблица 132

Химический состав сфена, мас. %

Оксисел	1	2	3	4	5	6	7
Nb ₂ O ₅	-	-	8,69	-	-	-	-
Ta ₂ O ₅	-	-	0,14	-	-	-	-
Sb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	7,32
SiO ₂	29,96	29,72	28,99	30,04	29,72	31,47	28,77
TiO ₂	36,52	37,57	28,78	38,70	40,80	37,02	32,23
ZrO ₂	-	-	1,56	-	-	-	-
ThO ₂	-	-	-	-	-	-	-
UO ₂	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	1,11	1,92	0,33	0,39	0,01	2,43	1,31
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0,01	-	0,03	0,44
Y ₂ O ₃	0,20	-	-	-	-	-	-
La ₂ O ₃	0,36	-	-	-	-	-	-
Ce ₂ O ₃	1,28	-	-	-	-	-	-
Pr ₂ O ₃	0,15	-	-	-	-	-	-
Nd ₂ O ₃	0,79	-	-	-	-	-	-
Sm ₂ O ₃	0,13	-	-	-	-	-	-
Gd ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
FeO*	1,08	0,64	2,94	1,80	1,42	0,82	1,92
MnO	0,06	-	0,12	0,01	0,10	0,02	0,25
MgO	0	0,15	-	0	0	0,06	-
CaO	26,85	27,72	25,75	28,54	25,57	27,65	26,03
SrO	-	-	0,16	-	-	-	0,39
BaO	-	-	-	-	0,19	-	0,13
Na ₂ O	-	-	0,99	0,15	0,45	0	-
K ₂ O	-	-	-	0,02	0	0,01	-
F	-	-	0,34	-	-	-	0,06
Σ	98,49	97,72	98,79	99,66	98,26	99,51	98,85
N	26	3	4	2	1	1	20

Примечания: 1 – гранитоиды (Великобритания); 2 – амфиболиты (Алжир); 3 – Nb-содержащий сфен, нефелиновые сиениты (Малави); 4 – карбонатитовая лава; 5 – таусонитовый сиенит, месторождение золота Hemlo (Канада); 6 – родингиты, Vumba schist belt (Ботсвана); 7 – Sb-содержащий сфен, кварциты (Италия);

Окончание табл. 132

Оксисел	8	9	10	11	12	13	14
Nb ₂ O ₅	0,50	0,04	0,05	-	-	3,15	-
Ta ₂ O ₅	-	-	-	-	-	0,26	-
Sb ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	28,52	31,18	30,88	29,36	30,49	29,25	30,36
TiO ₂	31,93	28,37	36,46	35,54	36,52	34,42	31,86
ZrO ₂	1,09	0,03	0,05	-	-	-	-
ThO ₂	0,07	-	-	-	-	0,04	-
UO ₂	0,03	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	2,36	8,07	2,68	2,42	1,48	1,15	4,20
Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	0,25	0,04	0,05	0,58	-	-	-
La ₂ O ₃	0,41	0,11	0,10	0	-	0,29**	-
Ce ₂ O ₃	1,36	0,06	0,07	0,10	-	-	-
Pr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-
Nd ₂ O ₃	0,59	-	-	0,21	-	-	-
Sm ₂ O ₃	0,05	-	-	0,10	-	-	-
Gd ₂ O ₃	-	-	-	0,11	-	-	-
FeO*	2,71	0,42	0,37	0,34	1,69	1,90	2,65
MnO	0,17	0,02	0,04	0,05	0,15	-	0,06
MgO	0,02	0,08	0,01	0,01	0	0,25	-
CaO	26,30	29,39	29,59	27,94	28,48	28,58*	29,04
SrO	0,01	-	-	-	-	-	-
BaO	0,02	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	0,08	0,06	0,03	0,01	-	0,28	-
K ₂ O	-	0,01	0,01	-	-	0,06	-
F	0,81	2,61	0,60	-	-	-	2,00
Σ	97,28	100,49	100,99	96,77	98,81	99,63	100,17
N	7	8	10	3	1	2	1

8 – Zr-TR-содержащий сфен, щелочной сиенит (Италия); 9 – Al-содержащий сфен, первичный, эклогиты (Китай); 10 – то же, вторичный Al-содержащий сфен; 11 – альбититы (Италия); 12 – граниты комплекса Galway (Ирландия); 13 – Nb-содержащий сфен, Саянский карбонатитовый массив; 14 – гранодиорит (Австралия); *) сумма CaO+SrO, ** суммарное содержание TR₂O₃.

Конкретные кристаллохимические позиции отдельных ионов в структуре сфена определяются следующими возможными вариантами изоморфизма:

Ca²⁺ может быть замещен Mg, Cr³⁺, Ba, Fe³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Y³⁺, Ce³⁺, Sb³⁺,

Pb²⁺, Sc³⁺, Na⁺, K⁺ и др.

Ti⁴⁺ – Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Sb⁵⁺, Nb⁵⁺, V⁵⁺, Cr⁵⁺, Ta³⁺, Ta⁵⁺ и др.,

Si⁴⁺ – Al³⁺,

O – F, (OH)⁻, Cl⁻.

Типохимизм сфена определяется формационной принадлежностью массива. Nb-содержащий сfen обнаружен в щелочных сиенитовых и щелочно-ультраосновных карбонатитовых комплексах. Наиболее высокие содержания ниobia (до 11,12% Nb_2O_5) встречены в сфенах из нефелиновых сиенитов Малави (рис. 38). Причиной высоких содержаний ниобия в сfenе является обогащенность этим элементом магматического расплава.

Сfen с высоким содержанием вольфрама характерен для гранитоидных пород, сопровождающихся вольфрамовым оруденением. Нередко в метасоматитах сfen становится ведущим минералом-концентриатором Nb и Ta. Редкоземельный сfen появляется в карбонатитах в ассоциации с TR-ниобатом фергусонитом (Багдасаров, 1985).

Высокоалюминиевые сfenы обнаружены в карбонатных эклогитах (в частности, на территории Китая) и связанных с ними породах высокой ступени метаморфизма. Необычность их состава связана также с пониженными содержаниями Mg, Na, TR. Они находятся в ассоциации с гранатом, омфацитом, коэситом. Характерно, что помимо этих ранних сfenов, образованных в условиях ультравысокого давления и генетически связанных с эклогитовой фацией метаморфизма, здесь присутствуют и вторичные сfenы, возникшие в условиях амфиболитовой фации метаморфизма на регressiveном этапе развития (см. табл. 132). Они отличаются от первичных пониженными содержаниями Al, Zr, F (рис. 39).

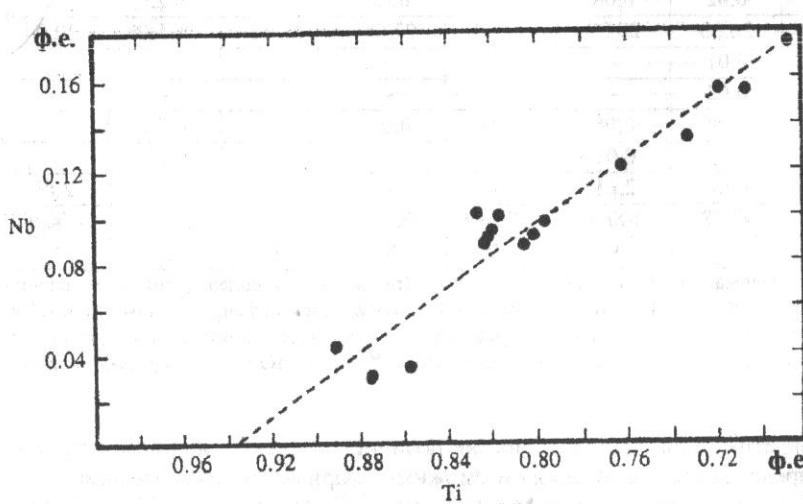


Рис. 38. Связь между содержаниями Nb и Ti в Nb-сфенах из нефелиновых сиенитов Малави (по Woolley, Platt, 1992)

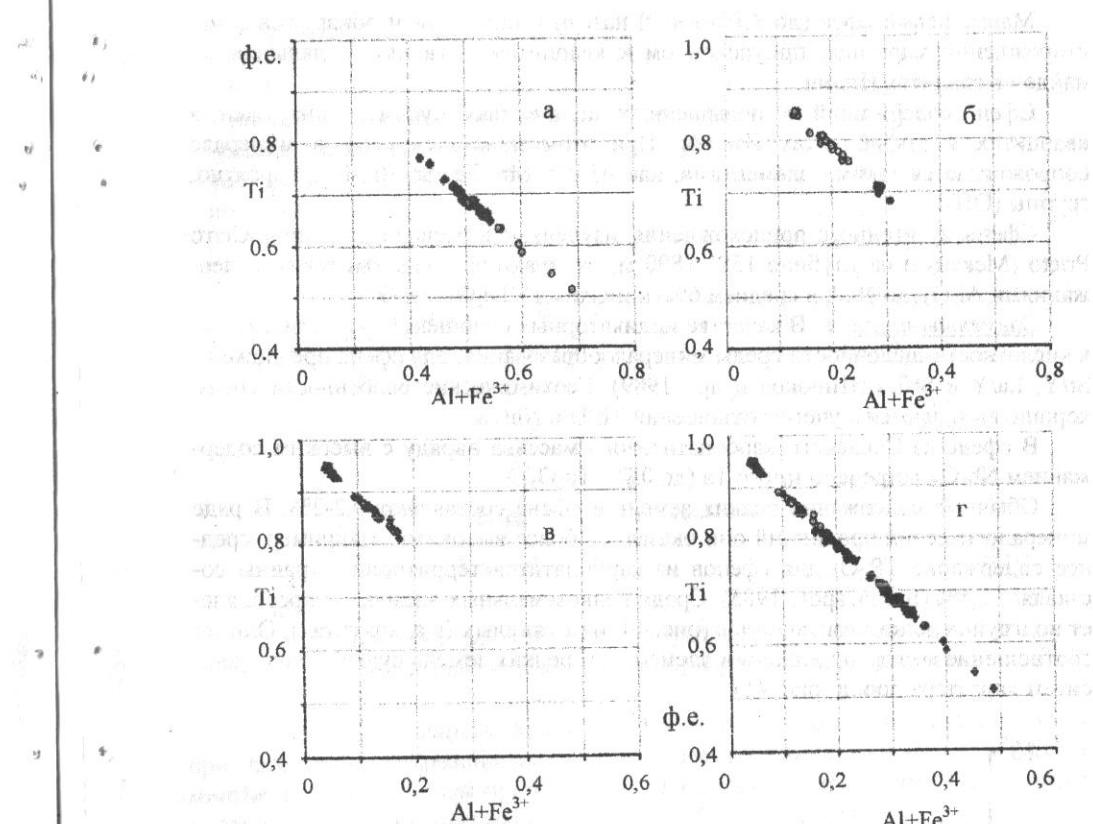


Рис. 39. Связь между содержаниями Ti и $(\text{Al}+\text{Fe}^{3+})$ в сфенах из эклогитов Central Dabieshan, Китай: а – в мраморах, б – первичный реликтовый, в – вторичный по рутилу, г – сводный график (по Carswell et al., 1996)

Вариации содержаний макрокомпонентов в сфенах объясняются изоморфизмом по схемам:

- 1) $\text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftarrow (\text{Al}, \text{Fe})^{3+} + (\text{F}, \text{OH})^-$;
- 2) $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{M}^{3+} + (\text{Al}, \text{Fe})^{3+}$, где M^{3+} – обычно TR, редко Sb;
- 3) $2 \text{Ti}^{4+} \leftarrow \text{M}^{5+} + (\text{Al}, \text{Fe})^{3+}$, где M^{5+} – обычно Nb и Ta в октаэдрических позициях.

Очень разнообразен состав вулканогенного сфена, связанного с щелочными сиенитами Италии. Для него характерны повышенные содержания Zr (до 1,92% ZrO_2), TR, Y, Nb, Th, Mn. В данном случае наблюдается обратная связь между содержаниями Ti и Zr, что позволяет предположить изоморфизм между ними.

Марганцевый сфен (до 3,8% MnO) назван гриновитом и обнаружен в месторождении марганца, приуроченном к кварцитам (Италия). В дальнейшем найден в гондитах Индии.

Сфен, содержащий в повышенных количествах сурьму, обнаружен в кварцитах и амфиболитах Италии. При этом присутствие Sb в минерале сопровождается такими элементами, как Al, Cr, Mn, Fe, Sr, Ba, F и, вероятно, группой (ОН).

Сфены аутигенного происхождения, изученные в песчаниках района Сегто Prieto (Мексика) на глубине 1581-1890 м, отличаются очень высокими содержаниями Al_2O_3 (до 10,2, в среднем 6%) и низкими – Fe_2O_3 , MnO.

Элементы-примеси. В качестве индикаторных отношений, чувствительных к кислотности-щелочности среды минералообразования, для сфена предложены Sr/Y, La/Y и Sr/La (Шнюков и др., 1989). Геохимические особенности среды хорошо выявляются с учетом отношений Th/U и Nb/Ta.

В сфене из Саянского карбонатитового массива наряду с высоким содержанием Nb_2O_5 встречено много Ta (до 0,7% Ta_2O_5).

Обычные содержания редких земель в сфене составляют 0,2-2%. В ряде минералогических провинций они оказались более высокими. Например, среднее содержание TR_2O_3 для сфер из карбонатитов территории Украины составляет 2,8% (Багдасаров, 1985). Среди редкоземельных элементов преобладает подгруппа легких лантаноидов (рис. 40) или тяжелых (в альбититах). Однако соотношение между отдельными элементами редких земель существенно зависит от характера пород (рис. 41).

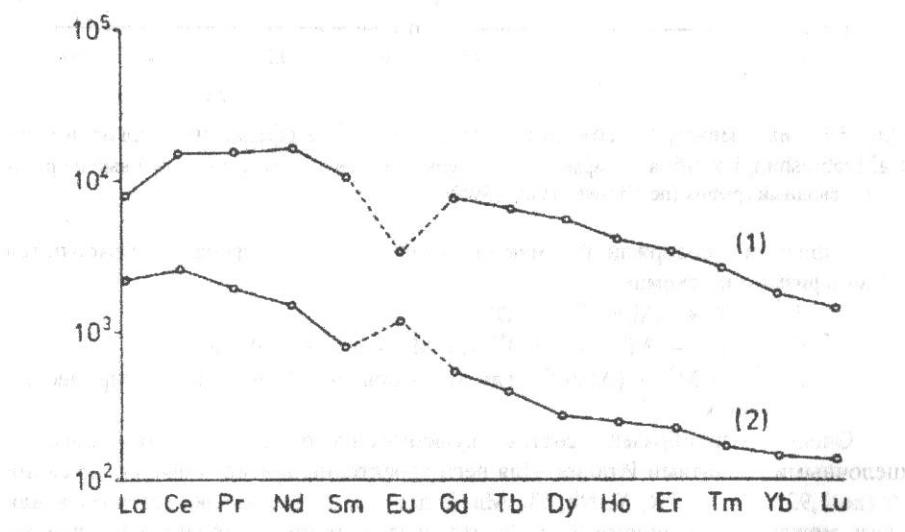
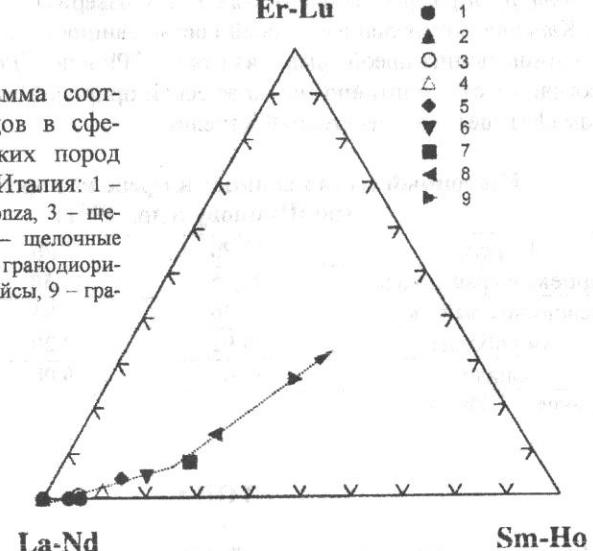


Рис. 40. Нормализованный по хондриту график содержаний РЗЭ в сфенах из гранодиоритового комплекса McMurtry Meadows: 1 – в гранитах, 2 – в кварцевых монцодиоритах (по Reed, 1989)

Рис. 41. Треугольная диаграмма соотношения лантаноидов в сфенах из вулканических пород провинции Viterbo, Италия

Треугольная диаграмма соотношения лантаноидов в сфенах из вулканических пород провинции Viterbo, Италия: 1 – район Tre Croci, 2 – Ponza, 3 – щелочные пегматиты, 4 – щелочные породы, 5 – габбро, 6 – гранодиориты, 7 – граниты, 8 – гнейсы, 9 – гранитные пегматиты (по Ventura et al., 1999)



Концентрации скандия в некоторых сфенах также повышенные. Так, в минерале из метасоматитов массива Чангит (Полярная Сибирь) обнаружено 0,034-0,045% Sc_2O_3 .

Помимо приведенных концентраций редких элементов, установленных при проведении микрозондовых анализов состава сфена, для него характерны многие другие элементы-примеси. Так, в сфенах Саянского карбонатитового массива определено содержание BeO (от 0,0007 до 0,0026%).

Концентрации золота в сфеах из золотоносных и безрудных гранитных массивов ордовик-девонского возраста Центрального Казахстана практически одинаковы и составляют 2,3-5,3 г/т.

Зональность. Зональность химического состава сфеана проявляется в изменении содержания Zr, Nb и TR. В частности, в ниобиевом сфеане из нефелиновых сиенитов Малави наиболее высокие содержания Nb обнаружены в краях зерен, а самые низкие – в ядрах.

Для сфеана также выявлена секториальная зональность химического состава (по Paterson et al., 1989). Так, в кристалле, взятом из образца аппинита, представляющем гранитный plutон, обнаружено, что в секторе, где рост граней идет наиболее быстро (1), содержание TR и Ti выше, а Fe и Al ниже, чем в наиболее медленно растущем секторе (2), мас. %:

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	TR ₂ O ₃	CaO	N
1	29,89	36,78	0,96	1,03	3,07	26,68	10
2	29,97	35,71	1,32	1,18	2,70	26,53	4

Изотопный состав. В некоторых типах изверженных и метаморфических пород Карелии определен изотопный состав свинца в сфенах (табл. 133). В составе атомов свинца преобладают изотопы ^{206}Pb или ^{208}Pb . Эти изотопные данные согласуются с мантийно-магматической природой изученных щелочных и ультрамафит-щелочных формаций Карелии.

Таблица 133
Изотопный состав свинца* в сфене из пород Карелии
(по Щипцову и др., 1991)

Порода	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
Кварцевый гранодиорит	22,95	16,50	42,68
Полевошпатовый «	50,36	21,95	75,44
Амфиболит	59,92	23,20	41,84
Тоналит	39,64	19,08	49,52

Примечание: * $^{204}\text{Pb} = 1$.

ТОПАЗ

Макрокомпоненты. Химический состав топаза довольно постоянный, за исключением колебаний, вызванных изоморфным замещением одновалентных анионов. В частности, содержания F варьируют в пределах 13,23-20,58%, а (OH) – от 0 до 4,03%. Суммарное количество анионов F+(OH) при этом может составлять от 1,52 до 2,37 ат.ед. Изменение содержаний фтора не связано закономерно с генетическим типом месторождений и может существенно меняться даже в пределах отдельных рудных тел (Типоморфизм минералов, 1989). Отмечены закономерности только для рудных районов с многоэтапным развитием постмагматических процессов. Так, в редкометальных гранитах Дальнего Востока содержание F в топазе возрастает от 13,5 до 19,28% при переходе от глубоких горизонтов к апикальной танталоносной части массива. В отдельных разностях присутствуют заметные количества (обычно до 1%) Fe^{3+} , Mg, Ti, изоморфно замещающих Al.

Элементы-примеси. Характерными элементами-примесями в топазах являются Ge, Ga, Be, Sn, Ta, Y, Yb. Средние содержания элементов-примесей в топазах из топаз-кварцевых грейзенов месторождений Джунгаро-Балхашской зоны (по Пановой, 1997) представлены следующим образом (г/т):

	Ge	Ga	Y	V	Ba	Yb	W	Nb	Zr	N
Акчатау	87,3	0,54	0,80	2,11	35,0	2,74	28,4	10,1	11,5	13
Аулие-Шоки	72,5	0,87	30,7	10,2	99,0	2,40	33,4	10,4	15,3	9

Для германия топаз является одним из наиболее важных минералов-концентраторов. Наибольшие концентрации Ge (до 700 г/т) обнаружены в топазах из пегматитов, наиболее низкие – в топазах из риолитов и гидротерм (менее 35 г/т). Повышенные содержания галлия установлены в топазах поздних генераций (до 100 г/т).

При анализе генезиса кристаллов топаза нередко используют индикаторное отношение элементов Ge/Ga. Для топазов разных генераций это соотношение закономерно меняется, достигая максимальных значений в наиболее высокотемпературных.

С помощью ионного микроанализатора изучены содержания Li и B в топазах разного генезиса. Наиболее высокие содержания Li и B (в среднем 121 и 39 г/т) установлены в топазах из топазовых риолитов, наиболее низкие – в пегматитах (соответственно 1,4 и 1,3 г/т) и гидротермальных грейзенах (1,0 и 1,5 г/т). В целом различия в содержаниях лития составили четыре порядка, бора – три порядка в зависимости от ассоциации. Предполагается, что высокие содержания Li и B в топазах связаны с их вулканогенным генезисом.

Изучены особенности концентрации и соотношение редких земель в топазах из гранитов Приханкайского района и грейзенизированных гранитов Циновецкого массива (ЧССР). Наиболее симметричные кривые распределения элементов группы лантаноидов получены для топазов из гранитов глубоких горизонтов. Наоборот, резко асимметричная кривая с отчетливо выраженным Yb-максимумом (до 165,6 г/т) характерна для топазов танталоносных грейзенизированных аляскитов апикальной части массива, что предложено использовать как поисковый индикатор (табл. 134).

Таблица 134

Концентрации лантаноидов в топазах из различных типов гранитов
(по А.Руб, М.Руб, 1991), г/т

Гранит	La	Ce	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Протолитионитовый	59,9	17,8	7,72	0,0026	1,14	9,52	0,86
«	3,43	18,8	6,49	0,013	1,46	5,41	0,87
Альбитизированный	21,0	4,12	4,58	0,023	0,12	9,32	0,17
Танталоносный	23,4	-	33,7	0,06	0,48	165,6	0,71
Грейзенизированный	12,9	23,4	1,05	0,015	0,67	6,01	0,68

Для топазов из гранитоидов характерны резкое преобладание легких лантаноидов и отчетливо выраженная отрицательная европиевая аномалия.

ТУРМАЛИН

Макрокомпоненты. Один из вариантов упрощенной общей формулы турмалина представляется в виде $\text{XY}_3\text{Z}_6[\text{Si}_6\text{O}_{18}](\text{BO}_3)_3\text{W}_4$, где отдельные структурные позиции могут быть заняты следующими ионами:

позиция X – Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , вакансия;

« Y – Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Li^+ ;

« Z – Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} и

« W – O^{2-} , $(\text{OH})^-$, F^- , Cl^- .

Сложность структуры турмалина и многочисленность вариантов изоморфизма (их предложено 12) обусловливают значительное разнообразие его химии.

мического состава. При этом наиболее изменчив состав Na- и Mg-дравитов, Na- и Fe-шерлов, Ca- и Mg-увитов, Na- и Li-эльбайтов.

Своебразными разностями турмалина являются хромовые дравиты, медистые эльбайты, щелочнодефицитные турмалины (вакансия в позиции X), марганцевые турмалины (тсилаизиты), а также V-, Ti-турмалины (табл. 135).

Соотношение макрокомпонентов в турмалинах определяется составом вмещающих пород и генезисом минерала (рис. 42). Типохимическое значение имеют определенные отношения макрокомпонентов и содержания отдельных элементов. Al и Mn характерны для турмалина редкометалльных пегматитов (среднее содержание выше 38%). Повышенные содержания Na и K свидетельствуют о развитии процессов щелочного метасоматоза. Содержание Fe существенно зависит от железистости вмещающих пород, а также от окислительно-восстановительных условий среды минералообразования.

Очень важную роль играет соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (т.н. степень окисления железа), которое позволяет восстанавливать генезис минерала и относительную глубину его образования. Так, в редкометалльных пегматитах и пневматолито-гидротермальных образованиях значения данного отношения не превышают 0,1, а в скарнах – составляют в среднем 0,46. Соответственно меняется и соотношение заселенности структурных позиций X и Z катионами Fe^{2+} (Типоморфизм минералов, 1989).

Рис. 42

Треугольная диаграмма Mg-(Al, Li) - (Fe, Mn, Ti) состава турмалинов с полями: I – эльбайтов из Na- и Li-пегматитов, II – Fe-шерлов из гранитов и гранитных пегматитов, III – Mg-шерлов из мусковитовых пегматитов, IV – дравитов из метаморфических и карбонатных пород (по Владыкину и др., 1975)

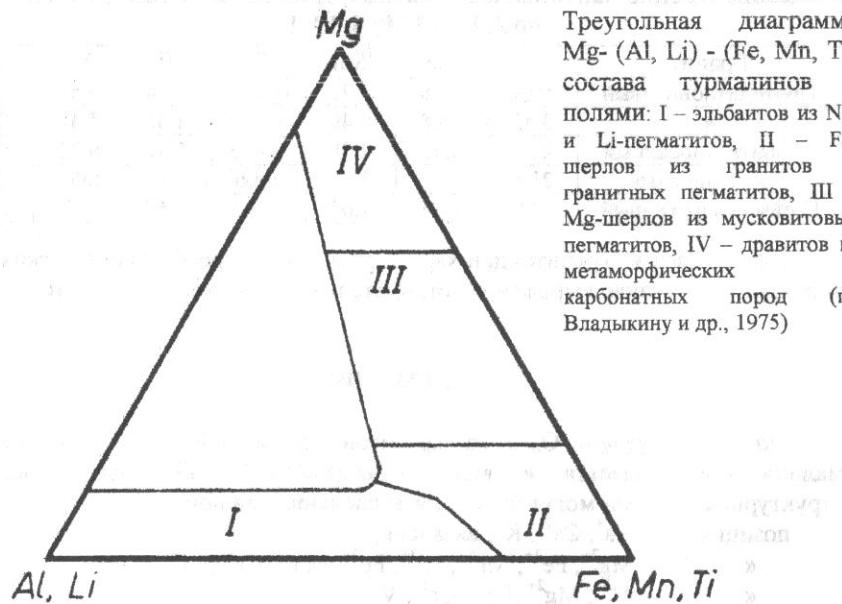


Таблица 135

Химический состав турмалина, мас. %

Оксид	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	34,01	35,20	37,15	36,62	35,40	35,33	36,99
TiO_2	0,34	0,51	0,08	0,13	0,72	0,32	0,92
Al_2O_3	29,93	28,49	43,00	37,80	34,07	32,34	34,25
B_2O_3	10,06	8,82	10,56	10,27	-	10,58	-
Fe_2O_3	1,65	0,79	0,04	0,33	13,44	9,70	9,43
FeO	5,26	11,55	0,64	5,46	-	-	-
MnO	0,02	0,07	0,07	0,47	0,46	-	-
MgO	9,92	5,63	0,36	0,25	1,78	5,18	4,37
CaO	3,05	2,75	0,78	1,18	0,34	0,74	0,62
Na_2O	1,68	2,12	2,41	2,40	1,95	1,70	1,78
K_2O	0,03	0,13	0,34	0,36	-	0,01	0,03
Li_2O	0	0,08	1,35	1,19	-	-	-
H_2O	4,25	3,59	3,39	3,66	-	4,08	-
F	-	0,08	-	-	-	-	-
Σ	100,2	99,81	100,2	100,1	88,16	99,98	88,39
N	1	1	4	3	238	7	6

Окончание табл. 135

Оксид	8	9	10	11	12	13	14
SiO_2	37,23	37,12	35,63	33,61	36,35	35,79	34,81
TiO_2	0,23	-	0,08	0,08	0,36	0,24	0,58
Al_2O_3	38,80	40,20	33,14	36,07	34,78	28,65	33,02
B_2O_3	-	10,71	-	-	-	9,04	10,65
Cr_2O_3	-	-	-	0,01	-	9,38	-
Bi_2O_3	-	0,54	-	-	-	-	-
Fe_2O_3	1,17	0,02	3,40	7,96	6,11	1,00	2,34
FeO	3,45	-	-	-	-	-	8,96
MnO	0,20	1,20	0,02	0,03	0,68	0	0,05
MgO	4,39	0,01	10,29	6,15	5,32	9,12	4,28
CaO	0,05	0,37	3,47	1,29	1,42	0,75	0,55
CuO	-	2,14	-	-	-	-	-
Na_2O	1,84	2,20	0,96	1,40	0,64	2,22	1,69
K_2O	-	0,03	0,04	0,01	0,07	0,09	0,02
Li_2O	-	1,52	-	-	-	-	-
H_2O	-	3,03	-	-	-	3,13	3,49
F	-	0,91	-	0	0,05	0,20	-
Cl	-	-	-	-	0,01	-	-
Σ	87,36	100	87,03	86,61	85,79	99,61	100,44
N	1	6	2	3	8	14	4

Примечания: 1 – шерл голубовато-черный, измененное габбро (Великобритания); 2 – черный турмалин, контактово-измененный долерит (там же); 3 – розовый турмалин, аплиты (Великобритания); 4 – зеленый турмалин (там же); 5 – аплиты и пегматиты (Таиланд); 6 – гранитоидный массив Cornish (Великобритания); 7 – пегматиты и метасоматиты (Ирландия); 8 – пегматиты (Швеция); 9 – медистый эльбайт (Бразилия); 10 – гнейсы (Мадагаскар); 11 – корнерупиновый слой, гнейсы (там же); 12 – щелочнодефицитный турмалин, свинцово-цинково-серебряное месторождение Sullivan (Британская Колумбия); 13 – хромовый дравит, средний состав по находкам в США, Финляндии, России, Пакистане, Индии; 14 – галька турмалинита, конгломерат D₁ (Бельгия).

Таблица 136

Средние содержания микроэлементов в турмалинах эталонных оловорудных месторождений (по Гореликовой, Наумовой, 1987), п·10⁻⁴%

Элемент	Солнечное	Фестивальное	Перевальное	Лучистое	Высокогорское	Марсово	Право-Урмийское
Sc	23	17	79	31	21	31	25
Zr	139	98	122	106	215	35	27
Ni	26	12	18	33	10	26	2
Cr	47	18	47	80	21	19	7
V	131	70	157	239	58	160	43
Sn	256	514	1128	328	794	261	157
Ga	40	41	35	42	37	38	54
Mn	407	541	733	178	379	760	90
Ti	3442	2434	3700	5180	3980	5992	1265
N	60	84	9	19	10	26	10

Таблица 137

Средние содержания Li в турмалинах пород массива Cornish (по Wilson, Long, 1983), ppm

Порода	Генерация	
	Ранняя	Поздняя
Гранит	210	1300
Пегматит	220	-
Кристаллический сланец	150	-
Базальт	150	-
Грейзен	320	-
Топазовая	450	-
Кварц-турмалиновая	410	275
Турмалиновая	180	-
Гидротермальная брекчия	275	2000

Средние концентрации Nb и Ta в акцессорных турмалинах из гранитоидов оцениваются соответственно в 30 и 2 г/т (Ляхович, 1973). Для тантала турмалин является важным минералом-концентратором, в котором его содержания могут достигать нескольких сот граммов на тонну. Кроме того, турмалин является минералом-индикатором редкометалльной минерализации в пегматитах. В этом отношении с применением нейтронно-активационного анализа детально изучено распределение Ta_2O_5 в турмалинах из пегматитов Памира и Гиндукуша (Россовский и др., 1987). Наиболее низкие содержания Ta свойственны турмалинам из пегматитов глубинной формации, более высокие, особенно для поздних окрашенных разновидностей (верделиты, рубеллиты, увилты) – редкометалльной. Обогащены Ta также поздние генерации турмалина. Содержание Ta больше в турмалинах, обогащенных Ca, что обусловлено лучшими условиями вхождения его в кристаллическую решетку (табл. 138).

Вакансии в X-позиции обычны в большинстве кристаллов турмалина, однако разновидность с более чем 50%-ми вакансационными позициями сравнительно редка и соответствует нетипичной геохимической среде минералообразования с дефицитом щелочей. Такая среда обычно обусловлена расходованием натрия на процесс альбитизации.

Необычный по составу голубой эльбайт с высокими содержаниями Mn, Cu и Bi (см. табл. 135) обнаружен в Бразилии. В его структуре позиция Si занята последним на 5,9 ат.ед. и на 0,1 ат. ед. занята Al. Все Z-позиции заняты Al (6 ат. ед.). Позиция Y занята Al (1,53 ат. ед.), Mn²⁺ (0,16), Cu²⁺ (0,26), Li (0,97); позиция X – Na (0,68), Ca (0,06), Bi (0,02), вакантными являются 0,23 ат. ед.

Однако во многих случаях установлено, что Al примерно в таком же количестве, что и Si, занимает тетраэдрические позиции.

Степень замещения Al³⁺ двухвалентными катионами возрастает с увеличением температуры, что может быть использовано в качестве минералогического геотермометра.

На примере изучения состава турмалинов из золоторудных, золотополиметаллических и молибден-медных рудно-магматических систем различных районов бывшего СССР установлено, что турмалины из золотосодержащих руд, приуроченных к латитам и трахиандезитам, относятся к шерлево-дравитовым высокожелезистым окситурмалинам с низким содержанием Al₂O₃ (16–33 %), высокими содержаниями окисного железа (до 1 %) и MgO (до 10 %). Дравиты характерны для гранитоидов и пегматитов, а шерлы – для кварц-турмалиновых и топаз-кварц-турмалиновых пород.

Элементы-примеси. Концентрации и ассоциации микроэлементов в турмалинах отчетливо отражают их формационную и генетическую принадлежность, а также продуктивность рудоносных пород. В частности, детально изучены ассоциации редких элементов в турмалинах из оловорудных месторождений кассiterит-кварцевой и кассiterит-силикатно-сульфидной формаций Дальнего Востока (Гореликова, Наумова, 1987). С применением факторного анализа показано, что парагенезис микроэлементов в турмалинах отражает особенности металлогенеза района, формационную принадлежность пород, литологию вмещающих пород, уровень эрозионного среза месторождений и др. (табл. 136). В частности, он позволяет отличить руды сиалического и фемического профилей земной коры. Например, для турмалина из рудных зон в вулканитах среднего и основного состава характерны ассоциации Ti-Cr-Ni либо Ni-V.

В большинстве зерен турмалина содержания лития невелики и в среднем составляют от 78 до 1640 ppm. Более детально концентрация Li в турмалинах изучена для пород массива Cornish по данным свыше 500 атомно-абсорбционных анализов. Здесь турмалины представлены шерл-дравитовой серией твердых растворов (табл. 137).

Характерно, что турмалины поздних генераций более богаты литием по сравнению с ранними. Повышенные концентрации Li, Zn и Pb отмечены в турмалинах аплит-пегматитов.

Таблица 138
Содержание Ta_2O_5 в турмалинах из пегматитов Памира и Гиндукуша
(по Россовскому и др., 1987), $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

Зона пегматита	Разновидность	Концентрация
Краевая, гранитной и графической структуры	Шерл	10,2
	"	9,4
Графический и апографический пегматиты	"	78,5
	Тсилаизит	11,8
"	Рубеллит	235,0
	Дравит-увит	838,0
Краевая, на контакте с мрамором	Шерл	5,5 – 119,0
	Шерл-дравит	241,0
	Полихромный	17,8 – 126,0

В ряде районов установлено, что повышенное содержание Au, Pb и Cu в турмалинах связано с микровключениями самородного золота и рудных минералов.

Содержание ртути в турмалинах невелико и составляет по данным единичных анализов $5\text{--}14\cdot10^{-6}\%$.

Зональность. Обычно кристаллы турмалина в той или иной степени являются зональными в химическом отношении. Особенно это проявляется в полихромном турмалине. Один из характерных примеров зональности турмалинов из пегматитов и метасоматитов Ирландии приведен на рис. 43 и 44. Прежде всего зональность проявляется в изменчивости содержаний Ca и Ti, причем Ti обычно обогащает края зерен (Gallagher, 1988).

В кристаллах, слагающих жилы турмалинита, где турмалин метасоматически замещает мусковит и хлорит, обнаружена зональность типа «ядро-оболочка»: содержания Na обычно уменьшаются в краях зерен, а – Ca и Ti – возрастают. В некоторых кристаллах в краях наблюдается увеличение содержания магния. В других турмалинитах содержания Mg и Na возрастают к краям зерен, замещая в этой зоне Fe, Al и Ti.

Для турмалинов из пегматитов и аплитов Таиланда зональность выражается в обогащенности ядер дравитовым компонентом, а краев зерен – шерловым.

Изотопный состав. В турмалинах достаточно хорошо изучен изотопный состав бора. Последний в основном определяется источниками рудного вещества.

Наиболее детальные исследования проведены для магматических коровых пород (гранитов, аплитов, пегматитов) с возрастом от 3,8 млрд лет до настоящего времени, а также для метапелитов, которые считаются потенциальными источниками образования гранитов. Изотопный анализ выполнен с помощью ионного микрозонда. Полученные значения $\delta^{11}\text{B}$ укладываются в широкий

интервал: от -2 до $-30 \pm 1,5$. Выявлена определенная корреляционная связь между изотопным составом и типохимизмом турмалина. Так, разности, богатые Li, относительно обогащены изотопом ^{11}B по сравнению с железистыми и магниевыми турмалинами. Кроме того, для литиевых турмалинов проявляется тенденция к уменьшению значений $\delta^{11}\text{B}$ с увеличением их возраста. Это соответствует модели процесса изотопного фракционирования бора между морской водой и континентальной корой при прогрессивном поступлении его атомов из верхней мантии в кору. Согласно этой модели средние значения $\delta^{11}\text{B}$ в континентальной коре изменились за последние 4 млрд лет от -25 до -5 .

ф.ед.

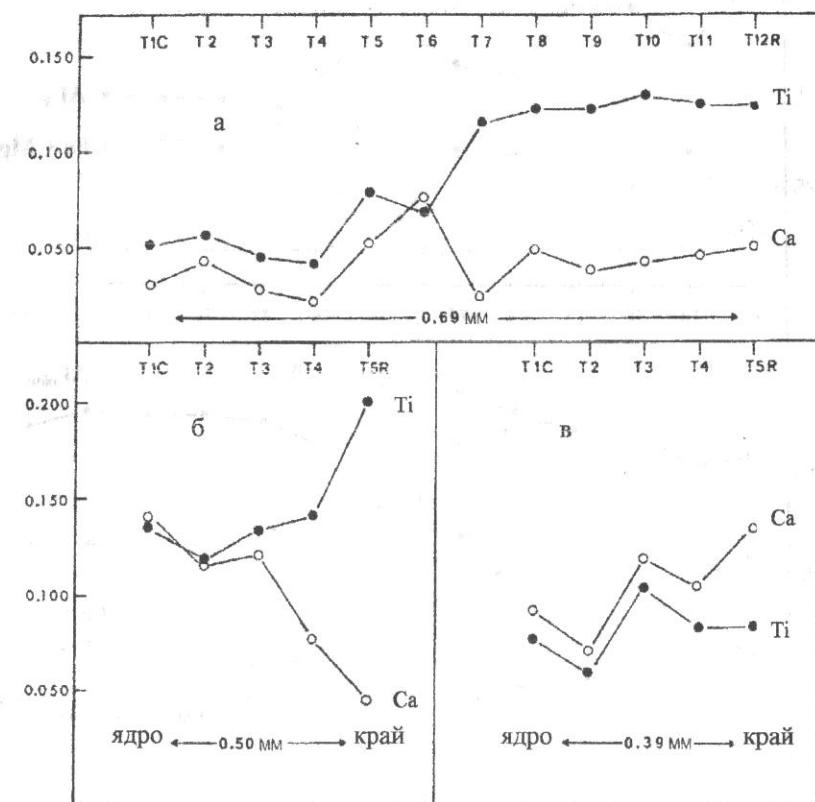


Рис. 43. Изменение содержаний Ca и Ti (ф.ед.) по траверсу от ядра к краю для трех зерен турмалина из пород юго-восточной части Ирландии: а – кварцево-турмалиновых, б – измененных гранитов, в – турмалиновых сланцев (по Gallagher, 1988)

ф.ед.

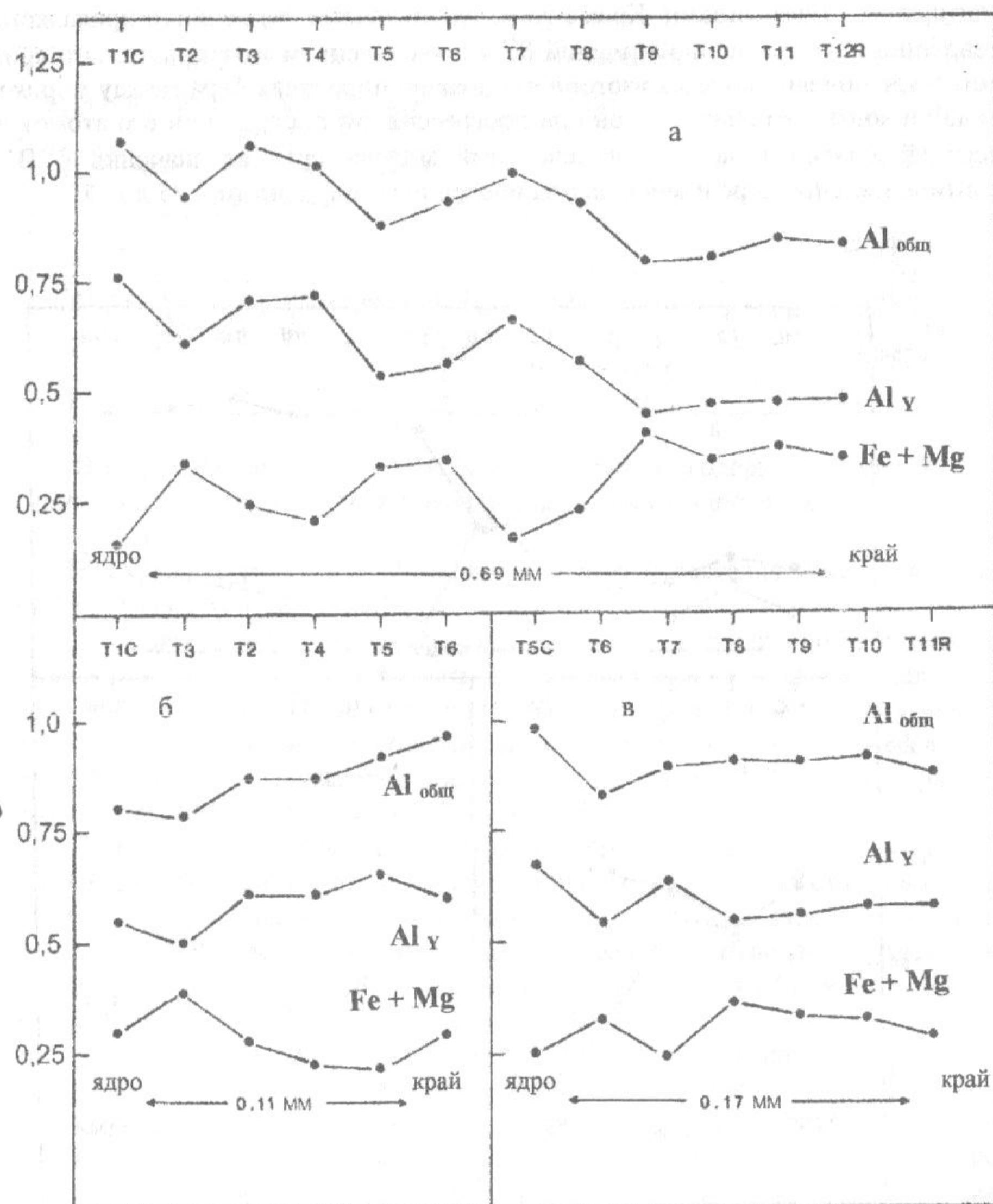


Рис. 44. Изменение содержаний $\text{Al}_{\text{общ}}$, Al_Y и $(\text{Fe}+\text{Mg})$ по траверсу от ядра к краю зерен турмалина: а-в – см. рис. 43

Для турмалинов из гранитоидов, кварц-турмалиновых и кварц-топаз-турмалиновых пород Великобритании значения $\delta^{11}\text{B}$ находятся в пределах от 0 до -15 (рис. 45). Отмечено обеднение изотопом ^{11}B при переходе от ранних генераций к поздним для магматического турмалина из гранитов. Для турмалинов из массивных сульфидных руд месторождения Qinling (КНР) значения $\delta^{11}\text{B}$ находятся в довольно узких пределах: от $-7,6$ до $-8,8$.

Важным показателем изотопного состава бора является отношение $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$, которое для пород земной коры разного состава составляет 4,0-4,1 и в среднем для Земли принято равным $4,050 \pm 0,05$. Границное значение отношения $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$, разделяющее мантийный или коровый источники вещества, составляет $3,99 \pm 0,02$. Указанное изотопное отношение в турмалинах из боратомагнетитовой руды Южной Якутии равно 4,01, из кварц-полевошпатовой породы – 4,06 и из гнейса – 4,04.

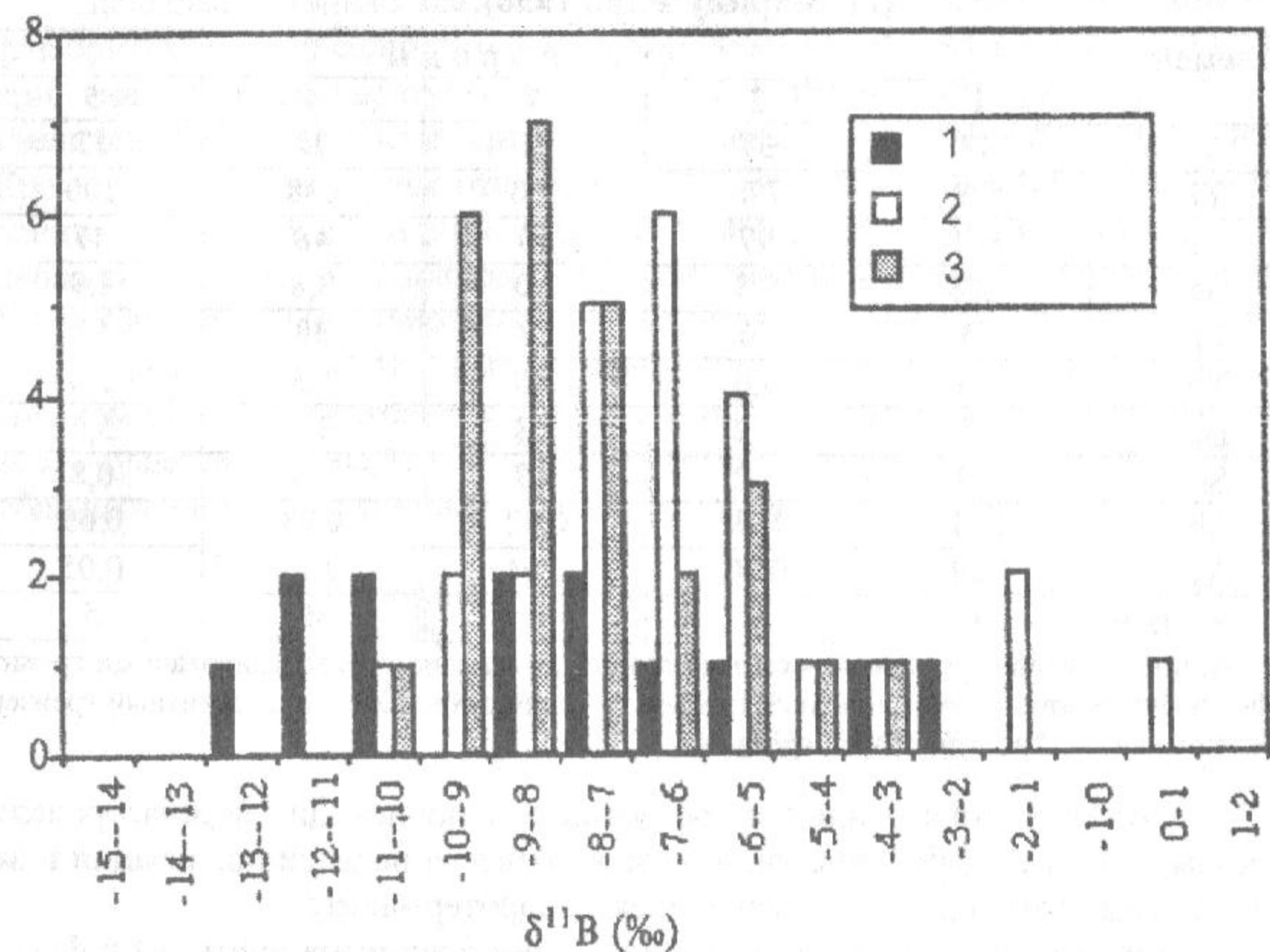


Рис. 45. Гистограмма распределения значений $\delta^{11}\text{B}$ для турмалинов из пород Великобритании: 1 – гранитных, 2 – турмалинитов, 3 – гидротермальных (по Smith et al., 1994)

ФЛЮОРИТ

Макрокомпоненты. В основном составе флюорита Ca может замещаться Y, TR, Sr, Mn, содержания которых иногда достигают нескольких процентов.

Элементы-примеси. Одно из наиболее комплексных исследований элементов-примесей в флюорите выполнено Н.П. Юшкиным (1980) для территории Пайхайско-Южноновоземельской провинции. Обычными примесями в нем являются Mg, Si, Al, Fe, Ti, Mn, Cu, Ba, в меньших концентрациях встречаются Sr, Pb, Zn, Ag, Mo, La. Для отдельных районов установлены различные ассоциации элементов-примесей в флюорите.

Для грейзенового месторождения Аксай (Казахстан) рассмотрено изменение концентраций элементов-примесей в флюоритах разных пород (табл. 139).

Таблица 139
Средние содержания редких элементов в флюорите месторождения Аксай
(по Марину и др., 1990), г/т

Элемент	Тип породы				
	1	2	3	4	5
V	47	37	41	22	32
Ti	539	276	100	138	100
Mn	123	97	50	48	47
Sc	12,8	9,3	2,0	3,8	1,9
Zr	75	76	28	38	52
Nb	10,8	5,6	3,0	5,3	2,0
Be	1,8	1,2	2,3	3,1	5,1
Sn	2,0	1,2	0,7	1,0	0,8
Sb	1,21	1,79	0,82	0,23	0,09
Ag	0,24	0,70	0,04	0,15	0,05
Число проб	4	9	8	4	5

Примечания: 1 – слабо грейзенизованный гранит, 2 – сильно грейзенизованный гранит, 3 – кварц-мусковитовый апогранитный грейзен, 4 – пирит-топазовый апогранитный грейзен, 5 – топаз-кварцевый апогранитный грейзен.

Установлено, что в процессе грейзенизации происходит перераспределение примесей – самоочищение индивидов в процессе перекристаллизации и захват рудных элементов, накапливающихся в гидротермальном.

Другим примером является изучение состава элементов-примесей в флюоритах месторождения Акчатау (Шатков и др., 1989), в котором флюорит отмечает начало процесса постмагматической переработки пород. Исследован состав флюоритов жильно-гнейсовых тел, для которых получены следующие средние содержания (г/т):

La - 54	Er - 31	Mo - 7,2	Co - 4,1
Ce - 301	Yb - 76	Ag - 14,3	Zn - 35
Y - 489	Be - 30,4	Pb - 24	Sr - 37
Gd - 41	Ti - 281	Cu - 242	W - 190
Dy - 44	Mn - 96	Ni - 2,66	

Характерно, что для ряда элементов (W, Mo, Ti) установлен бимодальный характер распределения содержаний, что связано с двумя формами нахождения – изоморфной и в виде микровключений (вольфрамита, молибденита, рутила).

Для флюоритов месторождения Аксай изучено влияние метасоматической зональности на содержание в них элементов-примесей. С этой целью сравнивались концентрации V, Ti, Be, Sn в флюорите из разных зон метасоматоза. Различие их содержаний по отдельным зонам достигает более 200%. Например, во внутренних частях минерализованного купола по сравнению с внешними в кристаллах флюорита увеличивается содержание Be (с 1,2 до 4,5 г/т), для Sn наблюдается обратная тенденция.

Повышенные содержания W, Sn, Be, Ta, U, TR в флюорите являются индикатором соответствующих рудопроявлений. Например, флюорит в одном из районов проявлений урановой минерализации в среднем содержал 11,5 г/т U, а в безрудных районах – только 0,4 г/т.

Наиболее детально изучено распределение редкоземельных элементов в флюоритах. Установлено, что суммарное содержание TR+Y в них уменьшается при снижении температуры и повышении щелочности раствора и что с увеличением щелочности среды доля тяжелых лантаноидов уменьшается. Кроме того, индикаторное отношение Yb^{3+}/Eu^{3+} для флюорита уменьшается от ранних генераций к поздним. Отмечена также связь окраски флюорита с содержанием в нем лантаноидов. Так, коричнево-розовые разности обогащены Y (до 2000 г/т) и TR, а фиолетовые – обеднены ими (80-140 г/т Y).

Флюориты гранитов имеют невысокие концентрации редких земель (в среднем 81,8 г/т), а таковые щелочных пород – сиенитов и нефелиновых сиенитов – существенно выше (237,2 г/т). В флюоритах щелочных пород резко преобладают элементы цериевой группы, а в гранитных – иттриевой (рис. 46).

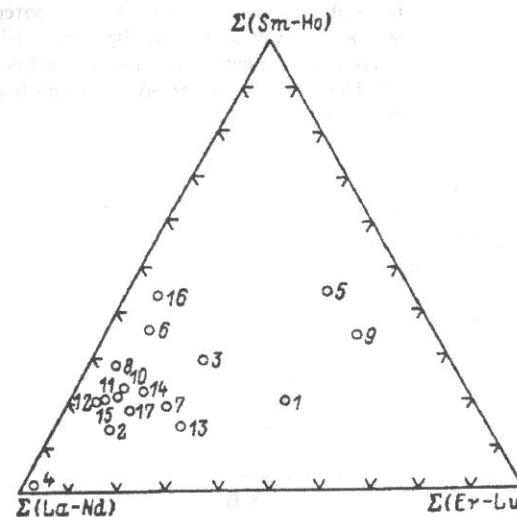


Рис. 46. Треугольная диаграмма соотношения лантаноидов в флюоритах магматических пород:
1 – кислых, 2 – щелочных, 3 – гранитных пегматитов, 4 – сиенитовых пегматитов, 5 – карбонатитов, 6 – гидротермальных образований в целом, в т.ч. минеральные типы:
7 – кварц-флюоритовый, 8 – кварц-карбонатно-флюоритовый, 9 – кальцит-барит-флюоритовый, 10 – сульфидно-(кварц)-флюоритовый, 11 – кварц-барит-сульфидно-флюоритовый, 12 – пирит-марказит-флюоритовый, 13 – флюорит-антимонит-киноварный, 14-17 – прочие (по Файзиеву, Коплус, 1992)

Аналогичное различие прослежено для пегматитовых флюоритов. Флюориты гидротермального происхождения обеднены TR (66,9 г/т), среди них резко преобладает лантановая подгруппа (Файзиев, Коплус, 1992). В качестве показателя кислотности-щелочности среды предложено использовать индикаторное отношение элементов La/Yb. Последнее имеет наиболее высокие значения для флюоритов из сиенитовых пегматитов (99,72) и существенно ниже в минерале из гидротермальных жил (2,8-8,0), карбонатитов (3,2), гранитных пегматитов (0,8) и акцессорных флюоритов кислых пород (0,3). В ранних генерациях флюорита содержания редких земель значительно выше, чем в поздних.

Гидротермальные флюориты в целом характеризуются разнообразием состава лантаноидов. Для многих из них намечаются как положительные, так и отрицательные аномалии Eu и Ce. Вариации содержаний редких земель являются отражением геохимической специализации растворов, эволюции окислительно-восстановительного и температурного режимов, а также pH. В флюорите Хинганского оловорудного месторождения кварц-кассiterитовой формации содержание TR варьирует от 54,6 до 2796 г/т. При этом в дорудных разностях оно составило в среднем 133,5, в безрудных – 316,3, а в рудных – 468 г/т. Состав лантаноидов закономерно изменяется от ранних дорудных и безрудных флюоритов, обогащенных легкими TR, к рудным (преобладают средние и тяжелые TR) и пострудным (еще более резкое обогащение тяжелыми TR). Дорудные и безрудные флюориты отличаются относительным обогащением Eu, а рудные и пострудные, наоборот, – дефицитом (рис. 47) (Барсуков и др., 1987).

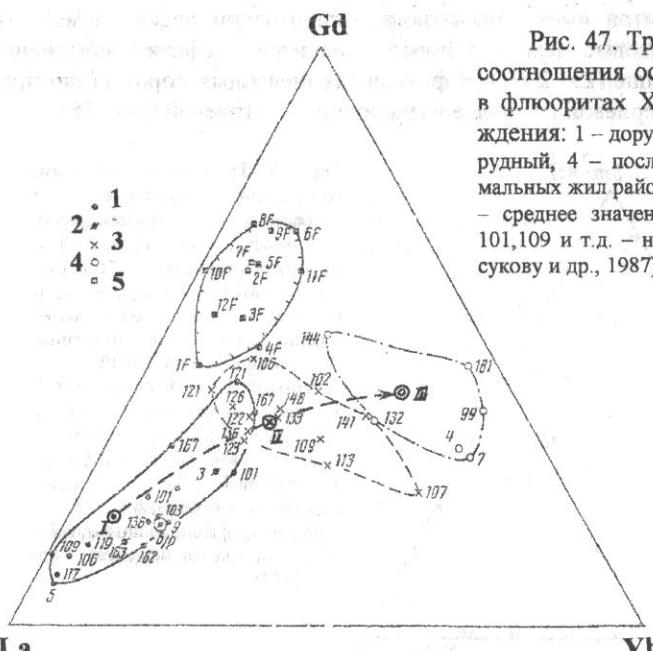


Рис. 47. Треугольная диаграмма соотношения основных лантаноидов в флюоритах Хинганского месторождения: 1 – дорудный, 2 – безрудный, 3 – рудный, 4 – пострудный, 5 – гидротермальных жил района Тарн (Франция); I-III – среднее значение для каждой стадии; 101, 109 и т.д. – номера образцов (по Барсукову и др., 1987)

Изучено содержание рассеянных и редкоземельных элементов во флюоритах разного генезиса: золото-серебряных жил, барий-свинцовых жил, W-Be-Fe скарнов и безрудных кварц-кальцит-флюоритовых жил. Флюориты Au-Ag жил имеют положительную европиевую аномалию.

Иттрий наиболее характерен для флюоритов из гранитных пегматитов (до 2884, в среднем 749 г/т), минимальные его содержания типичны для акцессорного флюорита магматических пород (132 г/т). Различия в содержаниях Y нередко обусловлены разновременностью кристаллизации флюоритов: его концентрация уменьшается от ранних генераций к поздним. Отмечено также некоторое возрастание содержаний иттрия в флюорите от нижних горизонтов месторождения к верхним. При прочих равных условиях максимальные содержания Y установлены в минерале руд наиболее высокотемпературных месторождений и более крупных по размеру. Более интенсивно окрашенный флюорит содержит больше Y. Его содержание связано также с характером вмещающих пород (больше в алюмосиликатных породах) (Файзиев, 1989).

Уран и торий могут изоморфно замещать Ca в флюорите. А.Р.Файзиевым и А.В.Коплус (1987) определены концентрации U и Th в флюоритах более чем 100 месторождений и рудопроявлений карбонатитовой, пегматитовой, грейзеновой и гидротермальной групп на территории Казахстана, Средней Азии, Забайкалья и др. Уран присутствует в флюорите в количестве от 1 до 49 г/т. Наибольшие концентрации отмечены для флюоритов из железо-редкоземельно-флюоритовых карбонатитов, связанных с щелочными базальтоидами (в среднем 39 г/т), и из жильных грейзенов с W-, Sn-, Моминерализацией (38,7 г/т). Минимальной ураноносностью отличаются флюориты редкометалльных скарнов (1,1 г/т). Содержания тория в флюорите составляют от 1 до 99 г/т. Флюорит железо-редкоземельно-флюоритовых карбонатитов содержит в среднем 56 г/т Th, щелочных пегматитов – 92 г/т. Значительно меньше тория в флюорите из грейзенов (14,7), гранитных пегматитов (10,9), гидротермальных месторождений (10,0), скарнов (1,3). Окрашенные в густые тона разности минерала более обогащены U и Th по сравнению с бесцветными. Величина отношения Th/U для флюоритов уменьшается по мере понижения температуры их образования. Концентрация урана в флюорите уменьшается от ранних генераций к поздним.

Свинец содержится в флюоритах в количестве от 2 до 963 г/т. Особенно богаты им гидротермальные флюориты (в среднем 155 г/т по 369 анализам). Однако эти содержания зависят от генетического типа месторождений. Постепенное накопление свинца в флюорите происходит в направлении от ранних постмагматических производных к более поздним. Наблюдается также тенденция к постепенному уменьшению концентрации Pb в флюорите по мере омоложения возраста месторождений (табл. 140).

Ртуть для флюоритов не характерна, ее концентрации оцениваются величинами порядка 10^{-4} – 10^{-6} %.

Зональность. Зональность химического состава флюорита отчетливо проявляется и нередко фиксируется зонами разной окраски. Например, для флюо-

Таблица 142

Химический состав халькопирита, мас. %

Элемент	1	2	3	4	5
Cu	34,38	35,96	38,58	34,24	34,63
Fe	31,10	29,99	27,48	30,60	30,06
S	34,35	34,89	32,91	34,70	35,22
Ni	0,17	0	0,01	-	-
Co	0,07	0	0,05	-	-
As	-	0	0,18	-	-
Pb	-	-	0,24	-	-
Zn	-	-	0,03	-	-
Cd	-	-	0,01	-	-
Ag	-	-	0,21	-	-
Mn	-	-	0,01	-	-
Sb	-	-	0,42	-	-
Sn	-	-	-	0,11	0,07
Bi	-	-	-	0,03	-
Сумма	100,07	100,84	100,13	99,68	99,98
Число проб	3	1	6	6	3

Примечания: 1 – Каменский массив основных-ультраосновных пород (Украина); 2 – основные-ультраосновные породы, месторождение Las Aquiles (Аргентина); 3 – стратиформное месторождение роллого типа Alderley Edge (Великобритания); 4 – гидротермальные висмутоносные жилы, район Groverake (там же); 5 – то же (район Rotherhope Fell).

Элементы-примеси. Детально изучен состав элементов-примесей в халькопиритах различных проявлений и пород Пайхайско-Южноновоземельской провинции Н.П.Юшкиным (1980). Им выделено несколько групп элементов-примесей: 1) связанных с микровключениями нерудных минералов вмещающих пород – Mg, Ca, Ba, Si, Al; 2) входящих в состав включений других сульфидов и изоморфные примеси – Mn, Ag, Zn, Ti. В качестве типоморфных элементов-примесей, характерных только для определенных типов месторождений, выделены As, Pb, Ge, Mo, Ni, Co, Sn.

Для рудопроявлений вольфрама и олова территории Забайкалья (Бойко, Трошин, 1978) установлены ассоциации микроэлементов в халькопиритах (г/т):

	Sb	Bi	Ni	Co	Mn	Ag	In	Cd	Sn	Pb	As
Вольфрамовое	-	60	9	0,5	20	90	30	175	500	40	30
Оловянное	100	10	20	8	12	55	30	60	1200	90	1500

Таким образом, для халькопиритов из месторождений вольфрама характерны Bi и Ag, а для таковых из оловянных руд – Sb, Sn, As.

В экспериментах по синтезу золотосодержащих сульфидов показано, что золото в довольно больших количествах (до 480,5 г/т) может входить в решетку халькопирита, равномерно распределяясь в ее объеме. Кроме того, встречаются и микровключения золота в минерале. Предполагается даже возможность изо-

ритов месторождения Акчатау выявлено зональное распределение редких земель (табл. 141).

Особенно заметно изменяются содержания иттрия по зонам роста с различной окраской.

Таблица 140

Содержание Pb в флюорите из гидротермальных месторождений разного возраста (по Коплус, Файзиеву, 1985), г/т

Регион	Возраст флюоритоносных эпох	Объем выборки	Содержание Pb		
			от	до	среднее
Казахстан	С - Р	49	33	741	182
Узбекистан	P ₂ – T ₁	48	25	417	176
Таджикистан	J ₃ – K ₁ ; N	198	5	963	156
Забайкалье	K ₁	65	20	574	127
Горный Алтай	Альпийская эпоха	5	5	232	77

Таблица 141

Содержания редкоземельных элементов, Y и Sc в зональных флюоритах месторождения Акчатау (по Шаткову и др., 1989), г/т

Обр.	Зона	Окраска	La	Ce	Gd	Dy	Ho	Yb	Lu	Y	Sc
1	I	Голубая	32	280	30	10	1	20	22	2200	8,2
"	II	Фиолет.	32	260	27	10	1	30	19	120	9,5
"	III	T.-фиол.	74	240	24	10	1	19	28	69	9,5
2	I	Голубая	85	360	40	60	14	120	44	640	5,2
"	II	Св.-фиол.	36	360	25	30	34	38	28	280	5,8
"	III	Фиолет.	40	290	21	10	32	23	21	190	6,4
"	IV	Св.-фиол.	15	300	25	10	1	12	40	160	7,4
"	V	T.-фиол.	40	310	26	10	1	30	93	160	10,5
"	VI	"	15	240	29	15	9	60	31	180	13

ХАЛЬКОПИРИТ

Макрокомпоненты. Состав халькопирита довольно постоянный (табл. 142). Соотношение макрокомпонентов близко соответствует теоретической формуле минерала. Однако отклонения содержаний Cu и Fe от стехиометрических, в частности в халькопиритах колчеданных месторождений, могут достигать 3%. По данным микрозондового анализа халькопирита из гидротермальных проявлений все варианты формул заключены в следующем интервале: от Cu_{0,99}Fe_{0,98}S₂ до Cu_{1,01}Fe_{1,03}S₂.

В дефектных структурах халькопирита наблюдается дефицит серы, который также может достигать 3%. В зависимости от особенностей химического состава предложено разделять халькопириты на три группы: 1) с пониженными содержаниями Cu (Cu:Fe от 0,92 до 0,96) при избытке S; 2) с нормативным составом (Cu:Fe=1); 3) с избытком S и Cu; 4) с дефицитом S и Cu (Зарипова, 1997).

морфного замещения $Au^+ \rightarrow Cu^+$ с образованием изоструктурного халькопириту соединения типа $FeAuS_2$.

В халькопирите из скарнов Песчанского месторождения (Урал) золото присутствует в количестве $1,44 \cdot 10^{-4}\%$, на него долю приходится 65% общей массы Au в породе (Григорьев и др., 1991). В скарнах Турынской группы халькопирит включает 77% массы золота в породе.

Содержание серебра в 43 монофракциях халькопирита из 10 месторождений Японии составило 13-640 г/т. Индий присутствует в халькопиритах в небольшом количестве: 0,01-0,018%, иногда оно достигает 0,25%.

Изотопный состав. Изменение изотопного состава серы в халькопирите стратифицированных руд, приуроченных к карбонатно-терригенным отложениям, связано со сменой литолого-фациальной обстановки как на этапах син- и диагенеза, так и при последующих эпигенетических преобразованиях пород. Значения $\delta^{34}S$ при этом составили от +5,8 до -1,5. Эти величины указывают на эпигенетический характер сульфидной минерализации, формирование которой обусловлено осаждением сульфидов из минерализованных пластовых вод на восстановительном барьере. Источником серы являлись сульфаты захоронявшихся вод эпиконтинентального бассейна.

ХЛОРITOИД

Макрокомпоненты. Химический состав хлоритоида умеренно изменчив. Наиболее существенно варьируют содержания Mn и Fe (табл. 143). Разновидность, обогащенная марганцем, называется оттрелитом, магнием – сисмондитом.

Таблица 143

Химический состав хлоритоида, мас. %

Оксидел	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	24,12	25,82	23,96	23,85	25,13	24,90	24,03
TiO ₂	-	-	0,03	0,08	0,04	0,27	0
Al ₂ O ₃	40,73	39,93	40,74	39,62	41,40	40,25	40,96
Cr ₂ O ₃	-	-	0,07	-	0,04	-	0,19
FeO*	25,16	23,92	27,56	25,51	24,45	18,50	24,20
MnO	0,24	0,39	0,18	0,31	0,14	7,83	0,47
MgO	1,91	2,34	1,46	2,33	1,98	0,79	1,76
CaO	-	-	0,07	0,01	0,02	0,04	0
Na ₂ O	-	-	0,07	-	-	0,18	0
K ₂ O	-	-	0,06	-	0,04	-	0
H ₂ O	-	-	-	7,13	6,87	-	-
Сумма	92,16	92,40	94,20	98,84	100,11	92,82	91,61
N	1	10	1	7	3	5	39

Примечания: 1 – филлиты (Греция); 2 – филлиты (Шпицберген); 3 – кристаллический сланец (Индия); 4 – хлоритовый сланец (Турция); 5 – черные сланцы (Франция); 6 – марганцевый хлоритоид, кристаллический сланец (Великобритания); 7 – метаморфизованные конгломераты (Витватерсrand).

В сланцах низкой ступени метаморфизма района Rhyd-Ddu (Великобритания) встречена своеобразная марганцевая разновидность с составом катионов от $Fe_{64}Mn_{29}Mg_7$ до $Fe_{68}Mn_{29}Mg_3$. Установлено, что при высоких содержаниях марганца структура хлоритоида становится особенно устойчивой и он может встречаться не только в хлоритовой зоне фации зеленых сланцев.

В метагаббро офиолитового массива Monviso (Альпы, Италия) по данным 28 микрозондовых анализов хлоритоида его состав колеблется в следующих пределах (мас. %):

SiO ₂	~ 26,06-27,49	MnO	0-0,16
TiO ₂	0-0,06	MgO	10,62-14,86
Al ₂ O ₃	35,06-45,35	CaO	0-0,14
Cr ₂ O ₃	0,03-9,64	Na ₂ O	0-0,13
FeO*	4,76-11,21	Сумма	90,19-93,69

Этот хлоритоид отличается необычайно высокими содержаниями Mg и Cr, что обусловлено присутствием в первичном протолите хромшпинелидов.

Элементы-примеси. Наиболее характерными элементами-примесями являются, помимо Mg и Mn, также Ca, Cr, Ti, K, Na. Ассоциация элементов-примесей отражает особенности химического состава первичных минералов.

Зональность. Характер зональности зерен хлоритоида существенно зависит от строения первичного минерала, за счет которого они образовались, и со существующими минералами (рис. 48).

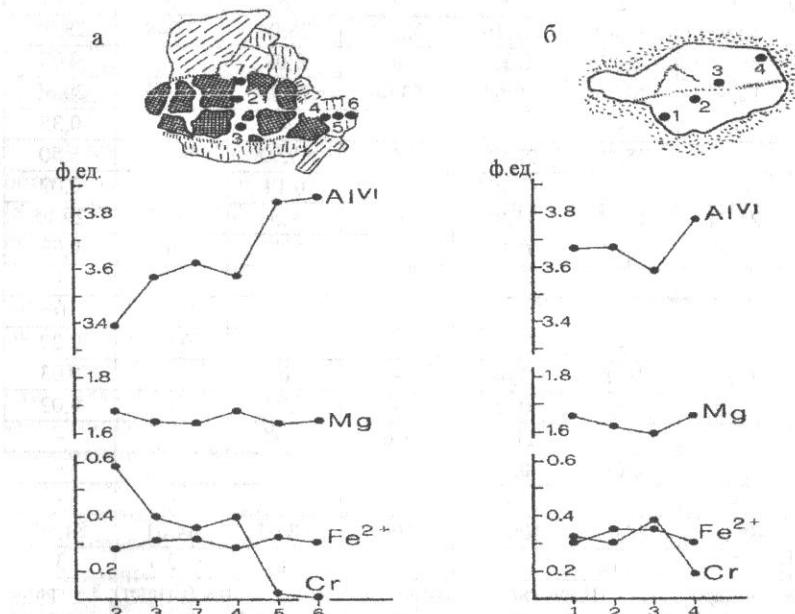


Рис. 48. Изменение состава зерен хлоритоида из метагаббро офиолитового массива Monviso (Италия): а – псевдоморфозы по Cr-шпинели (траверс 2-3-7) и переходная зона между Cr-шпинелем и плагиоклазом (траверс 4-5-6); б – псевдоморфоза по плагиоклазу (траверс 1-4) (по Kienast, Messiga, 1987)

ХЛОРИТЫ

Макрокомпоненты. Общая структурная формула хлоритов предложена в следующем виде: $Y_{12}Z_8O_{20}(O, OH, F)_{16}$ (Dodge, 1973), где октаэдрическая позиция Y обычно занята Fe^{2+} , Mg, Mn, Ca, K, а тетраэдрическая позиция Z – Si, Al, Fe^{3+} , Cr, Ti. Кристаллохимическая формула имеет вид $(Mg, Fe, Al)_n[Si_{8-x}Al_xO_{20}](OH)_{16}$.

В кристаллохимическом отношении среди хлоритов выделяют два структурных типа: триоктаэдрические (клинохлор, обогащенный Fe; шамозит, обогащенный Mg) и диоктаэдрические (судоит, кукеит, донбассит). В первом из них октаэдрические катионы составляют примерно 6 ат. ед., во втором – 5 и менее. Установлено, что максимальное содержание кремния в хлоритах достигает 6,25 ат. ед., а более высокие значения отвечают смешаннослоистым образованиям типа хлорит-смектит. На присутствие смектитового компонента указывают также содержания $Ca > 0,1$ ат. ед.

По химическому составу среди хлоритов выделяют три главные разновидности: алюминиевые, железистые и магниевые. Для хлоритов характерна высокая степень изменчивости содержаний этих макрокомпонентов (табл. 144).

Таблица 144

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ХЛОРИТОВ, мас. %

Оксисел	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	32,90	30,47	27,16	32,23	28,04	27,48	28,98
TiO_2	0,72	0,07	0,32	0	0,03	-	0,03
Al_2O_3	15,53	16,56	19,60	53,06	21,73	18,49	20,60
Cr_2O_3	-	-	-	0	-	-	0,35
FeO^*	12,75	25,49	23,95	1,06	17,92	14,25	5,50
MnO	0,17	0,76	1,15	0	0,14	0,17	0,02
MgO	24,74	14,30	15,91	0	18,51	23,60	29,15
CaO	0,08	0,24	0,41	-	0,20	0	0,09
BaO	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	0
NiO	-	-	-	-	-	0,62	0,22
Na_2O	0,13	0,18	0,08	-	0	-	0,03
K_2O	1,28	0,53	0,28	-	0,27	-	0,02
H_2O	-	-	11,33	13,65	11,80	-	-
F	-	0,09	0,16	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	88,30	88,69	100,35	100	98,64	84,61	84,99
N	7	21	7	1	3	2	3

Примечания: 1 – карбонатиты (Норвегия); 2 – габбро, диориты, граниты (Египет); 3 – гранитоиды, США; 4 – пегматиты (Антарктида); 5 – альбититы (Италия); 6 – клинохлор, метасоматически замещающий силикат в габронорите (Карелия); 7 – гранулиты (Шотландия).

Окончание табл. 144

Оксисел	8	9	10	11	12	13	14
SiO_2	37,2	24,20	26,07	25,45	25,26	31,72	23,31
TiO_2	-	0,03	0,09	0,01	-	-	0
Al_2O_3	14,1	25,99	20,80	19,58	24,52	14,13	25,89
Cr_2O_3	-	0,01	-	-	-	-	0,21
FeO^*	15,4	22,59	27,24	30,12	24,19	10,81	25,70
MnO	0,5	0,21	0,24	0,10	0,04	0,25	0,09
MgO	21,9	15,55	12,99	11,22	12,37	27,17	11,60
CaO	-	0,01	0,17	0,08	-	0,78	0
BaO	-	-	-	0,01	-	-	-
ZnO	-	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	0,11	-
Na_2O	-	0,04	0,09	0,09	-	0,37	0,06
K_2O	-	-	0,07	0,05	-	-	0,01
H_2O	-	-	11,47	-	-	-	-
F	-	-	-	0,11	-	-	-
Cl	-	-	-	0,04	-	-	-
Сумма	89,1	88,63	99,23	86,86	86,38	85,34	86,87
N	1	3	13	5	6	4	41

8 – парагнейсы (Канада); 9 – гнейсы, корнерупиновые слои (Мадагаскар); 10 – кристаллические сланцы (Италия, Греция); 11 – стратиформное свинцово-цинково-серебряное месторождение (Китай); 12 – филлиты (Шпицберген); 13 – пеннин, гипергенный продукт изменения ультрамафитов (Италия); 14 – метаморфизованные конгломераты (Витватерсrand).

Алюминиевые хлориты (содержание Al_2O_3 иногда превышает 50%) обычно образуются при метасоматическом замещении богатых алюминием силикатов (в частности андалузита). Для них характерны также практическое полное отсутствие Mg и крайне низкое содержание Fe.

Соотношение Fe/Mg зависит от окислительно-восстановительных условий среды и может быть использовано с целью установления химизма родоначальных пород (рис. 49).

Макрокомпонентный состав хлоритов существенно зависит от состава существующего биотита. В частности, наблюдается прямая связь между содержаниями Ni и V в хлоритах и биотитах. Причиной является преимущественное образование хлоритов за счет замещения биотита. Унаследование хлоритами особенностей химического состава первичных минералов отмечается многими исследователями. Например, в пеннине, образованном за счет изменения амфиболов и пироксенов, повышается содержание Ni, за счет плагиоклаза – Na и Ca.

Отмечено, что вариации состава хлоритов соответствуют стадиям прогрессивного метаморфизма при изменении Р-Т-условий. Это позволяет использовать их в качестве минералогического геотермометра. Аналогичные тренды изменения состава в зависимости от температуры установлены и для осадочных хлоритов. Например, при повышении температуры от 150 до 360°C сумма катионов в октаэдрической координации возрастает от ~ 11,0 до 12,0, а

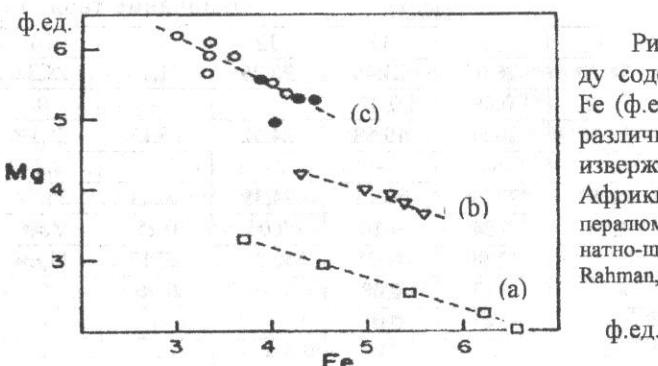


Рис. 49. Связь между содержаниями Mg и Fe (ф.ед.) в хлоритах из различных комплексов изверженных пород Африки: а – щелочных, б – пералюминиевых, с – карбонатно-щелочных (по Abdel-Rahman, 1995)

суммарное содержание ($Fe+Mg$) – от 7,6 до 9,7 ат.ед. С повышением температуры возрастает содержание Al^{IV} .

Осадочные аутогенные хлориты отличаются от метаморфогенных и магматических по структуре: они относятся к политипу Ib, в то время как последние – к политипу IIb. Отличия в химическом составе проявляются в более высокой железистости осадочных хлоритов по сравнению с метаморфогенными. В них также больше Si, но меньше Al^{IV} .

Элементы-примеси. Наиболее интересная работа выполнена Ф. Доджем (Dodge, 1973), в которой автор для хлоритов из гранитов батолита Sierra Nevada (США) приводит данные по содержаниям как макро-, так и микрокомпонентов. Среди элементов-примесей в хлоритах преобладают Mn, Ti, Ca (табл. 145).

Таблица 145

Содержания элементов-примесей в хлоритах из гранитоидов
(по Dodge, 1973), $\mu \cdot 10^{-3}\%$

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Va	8,5	3,3	26	8,5	3,3	3,6	4,4	4,4	5,5	3,2	4,4	3,8	4,3
Ca	450	220	150	85	140	170	240	300	260	200	200	140	200
Co	7,5	3,0	5,5	2,6	2,0	4,5	5,0	6,0	8,5	9,0	5,0	5,5	8,5
Cr	0,7	0,8	1,9	-	0,8	5,5	4,0	5,5	5,5	3,6	0,7	1,3	1,8
Cu	9,5	9,5	23	20	7,0	14	8,5	10	13	14	12	8,0	10
Ga	8,5	3,0	4,4	6,0	5,0	4,0	4,0	3,0	5,0	8,5	5,5	8,0	5,0
Mn	2000	1300	440	1400	700	800	550	440	800	1100	900	2000	800
Nb	-	-	-	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	5,0	1,2	3,8	1,1	1,0	2,8	2,8	4,2	5,5	6,0	1,5	1,5	4,8
Pb	-	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-
Sc	-	-	1,3	8,0	1,0	0,8	-	-	-	1,8	2,0	-	-
Sr	-	-	7,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	500	130	600	480	100	100	200	180	200	110	170	170	95
V	17	18	20	6,5	7,0	21	24	27	26	33	22	15	17
Zr	-	-	14	9	6	-	-	-	-	4	-	7	-

Примечание: 1-13 – номера анализов.

В хлоритах с повышенным содержанием Si наблюдаются более высокие концентрации Mn, Ti и Ca, а в магниевых разностях – Co, Ga, Ni, V.

При проведении шлихгохимических исследований хлориты используются как минералы-концентраторы таких малых элементов, как Cu, V, Ba, Ga.

Радиоактивные элементы способны сорбироваться на поверхности кристаллов хлорита в низкотемпературных его образованиях. Так, для одного из районов с проявлениями урановой минерализации содержания U и Th в гидротермальных хлоритах составили соответственно 15,9 и 23,2 г/т, а в районах без проявлений урановой минерализации – 5,7 и 4,4 г/т.

В хлоритах из роговообманковых микросланцев и амфиболитов Енисейского кряжа, относящихся к эпидот-амфиболитовой фации метаморфизма, содержание золота составило 32,63 мг/т, т.е. выше, чем в других минералах (биотите, авгите, роговой обманке). При этом в областях перехода от зеленосланцевой к эпидот-амфиболитовой фации около 80% общей массы золота в породе заключено в хлоритах и амфиболах. В скарнах содержание золота в хлоритах сравнительно невелико – $0,2\text{--}0,3 \cdot 10^{-5}\%$ и на него долю приходится от 3 до 13% массы золота в породе.

Зональность. Изучена зональность клинохлора и пеннина в контактовометаморфических образованиях, сопровождающих карбонатиты комплекса Fen (Норвегия). Для внутренних частей характерны более высокие содержания K_2O по сравнению с внешними.

Изотопный состав. Определен изотопный состав водорода и кислорода в хлоритах из нижнепалеозойских метаморфических пород Великобритании. Значения δD колебались в довольно узких пределах: от –48 до –56; значения $\delta^{18}O$ – от +4,0 до +8,1.

ХРОМШПИНЕЛИДЫ

Макрокомпоненты. Общая структурная формула хромшпинелидов – AB_2O_4 , в которой структурные позиции обычно заняты:

A – Fe^{2+} , Mg, Mn, Zn, Si, Ni, Co;
B – Cr, Al, Fe^{3+} , Ti, V^{5+} .

В связи с широкими пределами изоморфизма основных компонентов в составе группы хромшпинелидов выделяется много минеральных видов и разновидностей, основными из которых являются хромит, алюмохромит, феррихромит, хромпикотит и др. (рис. 50).

Хромшпинелиды рассматриваются как твердые растворы следующих основных компонентов: шпинели $MgAl_2O_4$, ульвошинели Fe_2TiO_4 , магнезиохромита (пикрохромита) $MgCr_2O_4$, феррохромита $FeCr_2O_4$, магнезиоферрита $MgFe_2O_4$, герцинита $FeAl_2O_4$ и магнетита $FeFe_2O_4$. Доля магнетитового компонента достигает 5% (рис. 51).

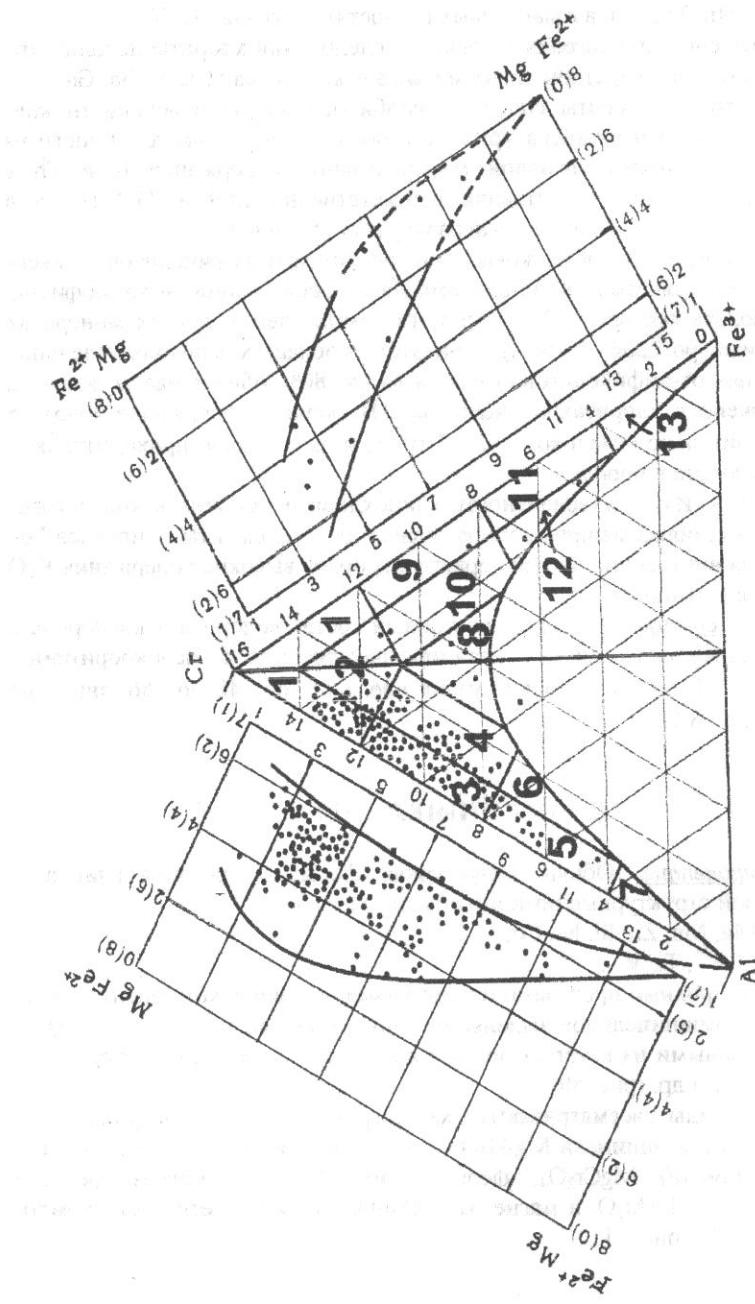


Рис. 50. Треугольная диаграмма Al-Cr-Fe³⁺ Н.В.Павлова для хромишипинелидов с диаграммами-«крыльями» для Fe²⁺ и Mg: 1 – хромит, 2 – субферрихромит, 3 – субферрихромит, 4 – алломоромит, 5 – хромиломоромит, 6 – субферрихромилокотит, 7 – пикотит, 8 – ферриалломоромит, 9 – феррихромит, 10 – субалюмоферрихромит, 11 – хроммагнетит, 12 – субалюмохроммагнетит, 13 – магнетит (с анализами наиболее распространенных хромишипинелидов, по Годовикову, 1975).

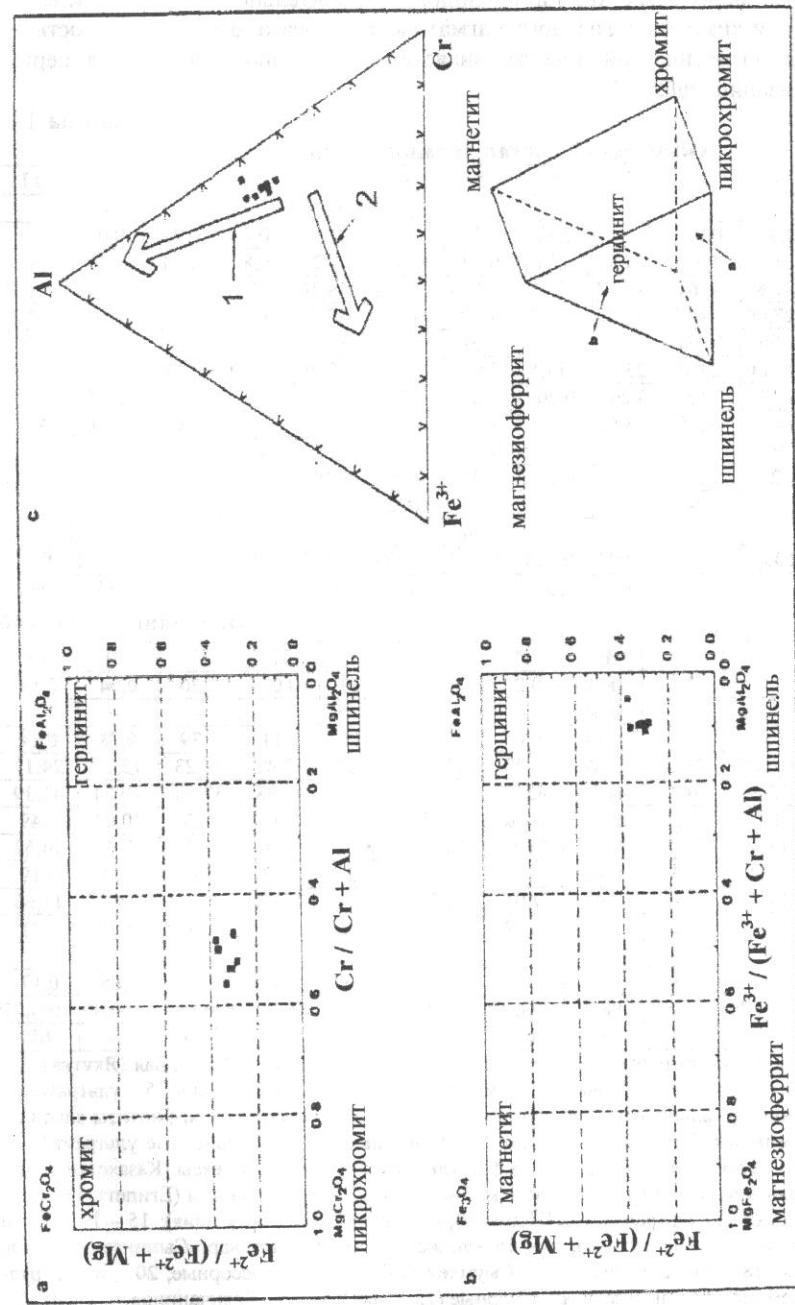


Рис. 51. Состав хромишипинелидов из лав пикритового базальта Skye на трех сторонах призматической диаграммы с трендами (показаны стрелками): 1 – обогащения Al, 2 – обогащения Fe (по Bell, Williamson, 1994)

Состав первичных хромшпинелидов в значительной степени наследует особенности химизма локального магматического очага, отражает скорость охлаждения магматической породы, является индикатором давления в период кристаллизации (табл. 146).

Таблица 146

Химический состав хромшпинелидов, мас. %

Оксид	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
V ₂ O ₅	-	-	-	-	0,01	0,21	0,14	-	-	-	-
SiO ₂	0,34	0,05	-	0,18	0,18	-	0,04	0,4	0,73	0,01	-
TiO ₂	1,62	4,79	2,25	0,39	0,17	0,07	0,22	0,8	0,74	0,42	-
Al ₂ O ₃	32,80	4,61	11,32	5,46	24,44	19,01	14,16	7,9	13,56	11,75	18,96
Cr ₂ O ₃	27,49	41,52	48,28	64,3	44,48	46,89	55,54	60,8	56,87	28,67	38,20
Fe ₂ O ₃	8,06	16,77	-	-	3,01	-	3,09	-	-	17,24	9,20
FeO	14,60	23,17	23,23	14,5	14,13	20,01	13,20	17,9	13,90	35,58	21,20
MnO	0,13	0,55	0,29	0,20	0,21	0,21	0,41	0,2	-	0,45	-
MgO	14,99	8,65	13,67	13,5	13,18	12,47	13,55	12,9	13,72	5,03	9,39
CaO	0	0	-	0	0,07	-	0,01	0,2	0,07	-	-
NiO	0,27	0,17	-	0,11	0,02	0,05	0,10	0,1	0,17	-	-
CoO	-	0,04	-	-	-	0,02	0,04	-	-	-	-
H ₂ O	-	-	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-
Σ	100,3	100,32	99,04	98,64	99,94	98,94	100,5	101,2	99,76	99,15	96,95
N	1	5	180	12	7	15	19	1	2	20	440

Окончание табл. 146

Оксид	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
V ₂ O ₅	-	2,1	0,18	0,20	0	0,20	0,01	0,20	0,04	0,18
SiO ₂	0,14	-	0,06	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	0,06	0,2	0,13	0,05	0,14	0,11	0,11	0,39	0,28	0,14
Al ₂ O ₃	16,80	26,3	18,20	8,53	11,33	23,62	17,48	14,23	12,17	24,17
Cr ₂ O ₃	52,10	34,9	48,26	45,40	52,33	40,78	48,88	37,34	49,24	43,39
Fe ₂ O ₃	3,72	2,3	20,03	16,20	9,17	5,45	5,32	17,24	10,02	3,49
FeO	13,30	27,5	0,37	21,85	13,98	18,01	16,07	22,99	17,43	14,52
MnO	0,76	0,4	0,40	0,25	0,01	0,26	0,03	0,35	0,04	0,19
MgO	13,52	4,9	3,41	7,01	12,93	11,19	12,08	6,71	10,72	13,66
NiO	-	0,2	-	0,19	0	0,10	0,01	0,16	0,01	0,11
CoO	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	-	0,8	7,01	0,19	0	0,28	0,01	0,29	0,05	0,17
Сумма	100,40	99,8	98,05	99,87	99,89	100,00	100,00	99,90	100,00	100,02
N	48	14	8	65	149	56	141	120	30	65

Примечания: 1 – кимберлиты (Пакистан); 2 – кимберлиты, трубка Юбилейная (Якутия); 3 – кимберлиты (там же); 4 – включения в алмазах, трубка Маджаван (Индия); 5 – ультрамафиты (Пакистан); 6 – альпинотипные перидотиты (Новая Кaledония); 7 – хромититы альпинотипного комплекса (Пакистан); 8 – лерцолит (Танзания); 9 – платиноносные ультрамафиты (Индия); 10 – дуниты (Камчатка); 11 – мафит-ультрамафитовые комплексы (Казахстан, Урал, Сибирь, Кольский полуостров, Воронежский массив); 12 – серпентиниты (Египет); 13 – серпентинизированные ультрамафиты (Испания); 14 – кварциты (Португалия); 15 – Райзский ультрабазитовый массив, акцессорные; 16 – то же, рудные; 17 – Войкаро-Сынинский массив, акцессорные; 18 – то же, рудные; 19 – Сыумкеуский массив, акцессорные; 20 – то же, рудные; 21 – Кемпирсайский массив, акцессорные (15-21 по Макееву, Брянчаниновой, 1999).

Наиболее высокие содержания Cr₂O₃ отмечены в хромшпинелидах – включениях в алмазах (62-67%) при примерно равных содержаниях FeO и MgO. Однако высокохромистыми являются и некоторые другие типы хромитов, например из хромититов с порфировой нодулярной текстурой в альпинотипных комплексах Пакистана (Cr₂O₃ = 62,56-64,10%).

Статистическая обработка результатов химического анализа для 500 образцов хромшпинелидов из кимберлитовых трубок Якутии, ЮАР и Южной Америки позволила разделить их на две основные группы: 1) хромоалюминиевые и 2) хром-железистые с титаном. Хромшпинелиды из лерцолитов и гарцбургитов отличаются от таковых из кимберлитов меньшими содержаниями хрома и более высокими – алюминия.

В кимберлитах химический состав хромшпинелидов довольно сильно варьирует: содержания Cr₂O₃ в среднем для отдельных трубок Якутии составляют 41,6-58,4%, Al₂O₃ – 6,2-21,4%, MgO – 10,4-16,9% (Илупин, 1997). Содержания практически всех макрокомпонентов в хромшпинелидах из кимберлитов имеют тесную связь с содержанием TiO₂ в кимберлитах: Ti, Al, Mg – прямую, Cr, Mn – обратную. Хромшпинелиды из кимберлитов Пакистана соответствуют полю «кимберлитового тренда 2» и характеризуются низкими содержаниями хрома. Хромшпинелиды из кимберлитов Беломорья, присутствующие в глубинных включениях, относятся к алюмохромитам с очень широкими вариациями состава, причем обычные содержания (мас. %) составляют: Cr₂O₃ – от 48 до 58; Al₂O₃ – от 9 до 12. Кристаллы хромитов несколько богаче хромом.

Соотношение макрокомпонентов в хромшпинелидах является определенным тектоно-магматическим индикатором. В частности, по их составу могут быть выявлены плутонические и вулканические комплексы. Так, хромшпинелиды из кимберлитов отличаются высокими содержаниями хрома.

Состав акцессорных хромшпинелидов отражает формационную их принадлежность и металлогеническую специализацию мафит-ультрамафитовых интрузий. В частности, при индикации сульфидной рудной специализации на Ni и Cr наиболее информативными являются содержания оксидов Mg, Al и Fe (Каневский, 1992). Так, в хромшпинелидах пород, перспективных на сульфидные руды никеля, содержание MgO составляет 0,04-9,8% (среднее 4,47%), а в потенциальных на хромиты породах – 9,46-21,32%, в среднем 14,56%. Соответственно в никеленосных интрузиях преобладают железистые хромпикотиты, феррихромпикотиты, субферриалюмохромиты, а в хромитоносных – магнезиальные хромиты, хромпикотиты, алюмохромиты, алюмогхромпикотиты, субферриалюмохромиты, субферрихромпикотиты.

Методом рентгеновского флюоресцентного анализа определено содержание главных (Cr, Mg, Fe, Al, Si, Ti, Mn) и рассеянных элементов (Ni, Cu, Co, Sc, Sn, Zn, Ga) в хромитах из офиолитов. Содержания главных элементов колеблются в широких пределах, что свидетельствует о присутствии в офиолитах различных геохимических типов хромитов. Основными объектами изучения являлись территории Анатолии, Бушвельда (ЮАР), Халкидики (Греция) и Новой Кaledонии. Хромиты Халкидики содержат больше Al, Mg, Ti, Co, Ni и меньше Cr, Zn, Mn при близком содержании Cu в сопоставлении с хромитами

других районов. Установлена положительная корреляционная связь между Co и Cr и отрицательная – между Ni и Cr, Cu и Cr.

Первичные хромшпинелиды как в мантии, так и в земной коре подвергаются разнообразным процессам изменения. В частности, их состав существенно преобразуется в процессе серпентинизации ультраосновных пород. Так, в сланцеватых серпентинитах Египта измененные хромиты (феррихромиты) имеют повышенные содержания Cr_2O_3 (61-62%) и FeO , но пониженные – Al_2O_3 и MgO по сравнению с первичными (алюмохромитами).

Очень важным геохимическим параметром для хромшпинелидов является Fe^{3+} . Нахождение железа в окисной форме является наиболее явным признаком изменения первичного хромита (так же, как и присутствие цинка в повышенных количествах).

Особый интерес вызывает изучение цинкодержащих хромшпинелидов. Нахождение цинка в хромитах считается признаком необычных изменений среды. Установлено также, что эти разности хромшпинелидов ассоциируют с сульфидной минерализацией. Цинковый хромшпинелид обнаружен в виде обломочных зерен в кварцитах Португалии (комплекс Serra Alta). Для наиболее богатой цинком разности получена следующая кристаллохимическая формула: $\text{Zn}_{3,57}\text{Fe}^{3+}_{2,88}\text{Mn}_{0,10}\text{Fe}^{2+}_{0,06}\text{Mg}_{0,02}\text{Cr}_{10,68}\text{Al}_{5,25}\text{V}_{0,03}\text{O}_{32}$. Для этих хромшпинелидов характерно наиболее высокое значение отношения $\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, равное 0,98. В хромитах из ультрамафитов комплекса Helgeland (Норвегия) также отмечается постоянное присутствие Zn – 0,13-0,28%.

Ванадий в хромшпинелидах весьма обычен; содержание V_2O_3 в хромитах из серпентинизированных ультрамафитовых пород провинции Малага (Испания) достигает 2,9%.

Элементы-примеси. Характерными элементами-примесями в хромшпинелидах, кроме описанных в числе макрокомпонентов, являются Co, Ni, Si, Ca, Cu и др.

В 280 пробах хромитов, отобранных из линзовидных хромититов офиолитовых зон палеозоя и мезозоя штатов Калифорния и Орегон (США), определено содержание элементов группы платины. Вариации их содержаний составили (г/т): Pt – 0,01-2,53; Pd – 0,001-0,2; Rh – 0,03-0,14; Ru – 0,001-4,93; Ir – 0,02-2,93. Между всеми этими элементами наблюдаются прямые корреляционные зависимости с величинами коэффициента корреляции 0,6-0,85.

Для хромитов из офиолитов установлена положительная корреляция между содержаниями Ni и Cu, с одной стороны, и Mg – с другой. Эта связь указывает на возможное изоморфное замещение данными малыми элементами ионов Mg^{2+} в решетке хромита. В то же время Ga положительно коррелирует с Cr, а Zn – с Mn.

Зональность. В значительной части зерен хромшпинелидов обнаруживается зональность. Причиной зональности являются процессы воздействия на первичные зерна мантийного магматического очага, метаморфогенные процессы, метасоматоз и др.

Наиболее характерным типом зональности является наличие оболочки существенно иного химического состава, вплоть до появления нового минераль-

ного вида. Выявлено несколько вариантов зональности этого типа, различающихся по тенденции изменения содержания главных компонентов в направлении от ядра к оболочке: 1) увеличение содержания Ti, Cr, Fe^{3+} и уменьшение – Mg и Al; 2) уменьшение содержания Cr, в то время как содержания Mg и Ti остаются постоянными; 3) незначительное увеличение содержания Cr и резкое возрастание – Ti при слабом уменьшении – Mg; 4) увеличение содержания Ti и Mg при уменьшении – Cr. В качестве нормальной принята зональность, выращивающаяся в обеднении краев зерен MgO .

В хромитах из массивов сланцеватых серпентинитов Египта зональность типа «ядро-оболочка», обусловленная процессами серпентинизации, проявляется в ряде зерен весьма отчетливо. Краевые части этих зерен отличаются пониженными содержаниями Al, Fe^{3+} и Mg, но повышенными – Cr, Fe^{2+} и Mn (табл. 147).

Таблица 147
Химический состав зональных хромшпинелидов из серпентинитов Египта (по Khudeir et al., 1992), мас. %

Оксид	Ядро → край				Ядро → край				
	Al ₂ O ₃	23,20	23,26	23,34	16,08	23,68	23,73	23,98	24,24
Fe ₂ O ₃	2,99	3,38	2,95	0,98	3,04	3,97	3,38	2,47	2,30
Cr ₂ O ₃	46,07	46,25	46,38	54,37	45,81	45,36	46,12	45,44	54,70
FeO	11,75	13,57	13,25	14,13	10,17	10,06	10,58	10,25	12,56
MnO	0,60	0,68	0,63	0,72	0,64	0,60	0,58	0,59	0,96
MgO	15,21	15,04	14,64	12,69	16,27	16,43	16,30	16,17	13,65

В то же время для других зерен наблюдается более сложная картина. Ядро обычно массивное, а края весьма тонкие. В некоторых зернах содержание Fe^{3+} увеличивается за счет Fe^{2+} , что указывает на влияние процессов окисления.

Мантийные хромшпинелиды, встречающиеся в кимберлитах, отличаются наличием оболочки разного химического состава, который определяется воздействием мантийного магматического расплава. Например, в хромшпинелидах из кимберлитов Беломорья в одной группе зерен оболочка обогащена Ti и обеднена Cr и Fe. В другой группе внешняя кайма слабо обогащена Mg и Al. Кстати, в неалмазоносных кимберлитах данной провинции хромшпинелиды имеют кайму, обогащенную Ti и Fe, а по составу отвечающую титаномагнетиту. Ядра кристаллов обогащены Al, Mg, почти не содержат Ti и по составу отвечают алюмохромиту (Щербакова, 1994).

Установлено также, что широкое развитие зональных зерен, в которых ядро соответствует хромшпинелиду, а оболочка – хром-, титано-, магномагнетиту, отрицательно коррелирует с алмазоносностью кимберлитов. При наиболее интенсивном изменении мантийных хромшпинелидов кайма полностью исчезает и сохраняется только ядро.

В хромшпинелидах из серпентинитовых тел (Зимбабве) выявлена вторичная метасоматическая зональность, обусловленная воздействием на них гидротермальных растворов (рис. 52). При этом Mg первичных зерен замещается

Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} . Измененная зона является более темной по окраске и может содержать до 12% ZnO (по Bevan, Mallinson, 1980):

	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	ZnO	MgO
Ядро	0,15	15,2	54,3	1,54	14,8	0,43	0	12,4
Край	0,18	13,8	49,3	1,80	21,6	8,02	4,27	0,70

Зональность хромшпинелидов детально исследована на примере ультрамафитовой зоны (дуниты, перидотиты) района Восточный Кимберли (Австралия). По объему 2/3 каждого зерна представлены неизмененным хромитом. Оболочка зерен по составу феррихромитовая. Она отличается обогащением Mg и Al и уменьшением содержания Fe и Cr (рис. 53).

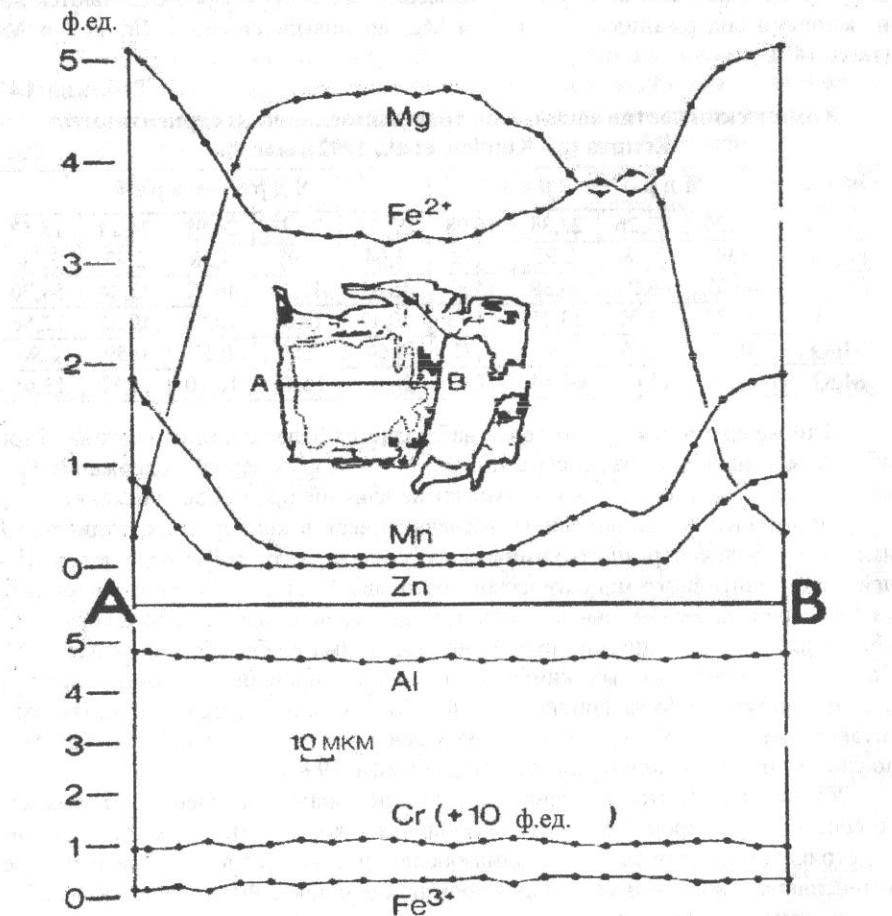


Рис. 52. Изменение состава зерна хромшпинелида из серпентинитов Зимбабве по траверсу А-В (по Bevan, Mallinson, 1980)

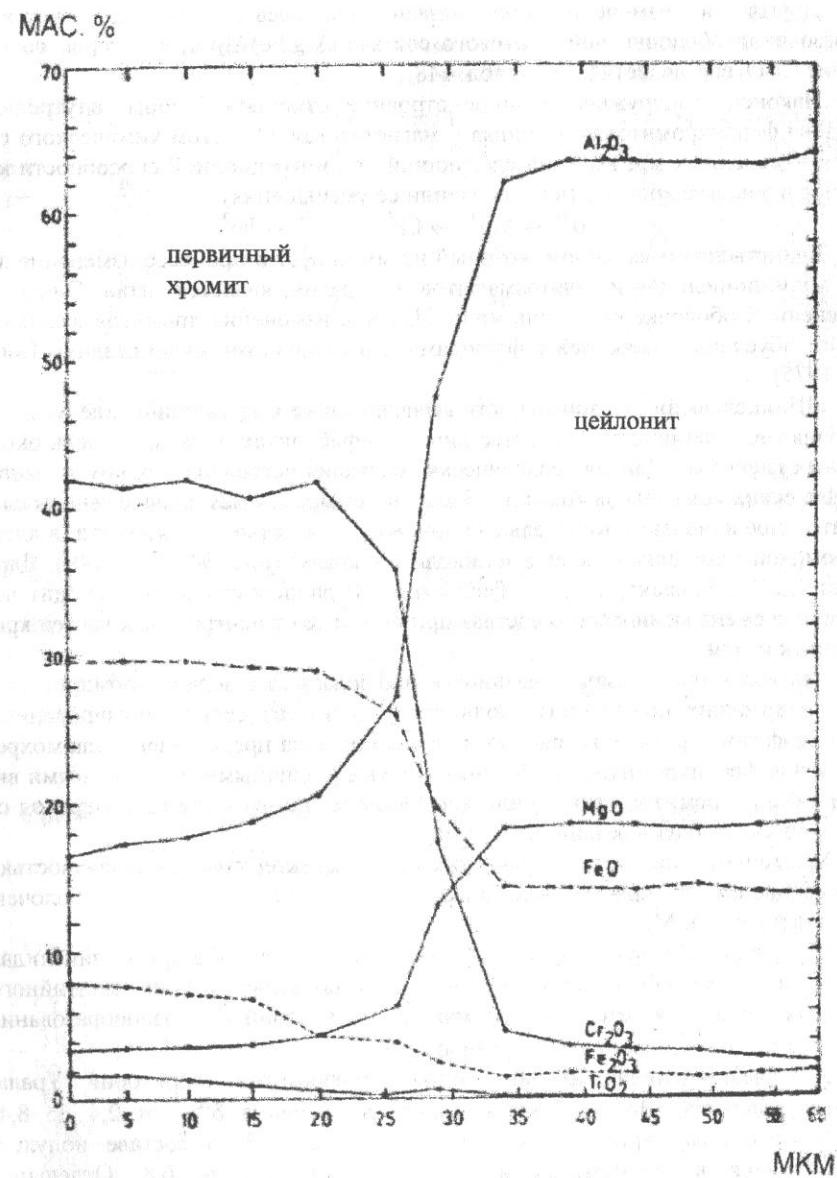


Рис. 53. Изменение состава измененного хромита из ультрамафитов района Кимберли (Австралия) по траверсу поперек зерна (по Hamlyn, 1975)

Другой тип изменения зерен назван "шпинелевым". Он заключается в образовании оболочки цейлонитового состава $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$, в которой содержание Cr_2O_3 составляет 0,2-5% (табл. 148).

Наконец, обнаружено двойное строение измененной зоны: внутренняя подзона феррихромитовая, внешняя – магнетитовая. С учетом химического состава измененных зон выделен следующий ряд миграционной способности катионов в решетке хромита (в направлении ее уменьшения):



Единственным катионом, который не мигрирует в процессе изменения зерен хромшпинелидов из ультрамафитов Австралии, является титан. Однако в измененной оболочке его очень мало. Процесс изменения хромитов в данном случае обусловлен реакцией с флюидами в постмагматическую стадию (Hamlyn, 1975).

«Шпинелевый» тип зональности выявлен также в хромшпинелиде из метакарбонатов, залегающих в качестве линз в амфиболитах, в свою очередь окруженных гнейсами. Данная геологическая ситуация встречена в одном из метаморфических комплексов Австрии. Здесь по четырем зонам прослежено последовательное изменение минеральных видов в одном зерне – от хромита (в ядре) к хромовой шпинели и далее к шпинели (в краях) (рис. 54, табл. 149). Ядро имеет темную окраску, а края – бесцветные. В данном случае происходит постепенная смена химического состава при переходе от центральных частей кристаллов к краям.

Два характерных типа зональности наблюдаются в зернах хромшпинелидов, содержащих повышенные количества цинка, из серпентинизированных ультрамафитов Аргентины (рис. 55 и 56). В них ядра представлены алюмохромитом или феррихромитом, а оболочки – двумя различными минеральными видами – феррихромитом (тип А) или хромовым магнетитом (тип В). Переход от ядра к оболочке очень резкий (табл. 150).

Хромшпинелиды метаморфических пород характеризуются зональностью, выражющейся в присутствии ядер, богатых Cr и Fe^{2+} , и оболочек, обогащенных Al и Mg .

Изотопный состав. Определение изотопии кислорода в хромшпинелидах представляет особый интерес в связи с доказательством их мантийного происхождения. Считается, что для мантийных условий минералообразования наиболее типично значение $\delta^{18}\text{O}$, равное +5,7.

В хромшпинелидах альпинотипных гипербазитов территории Урала, Чукотки, Дальнего Востока, Кубы получены значения $\delta^{18}\text{O}$ от 2,4 до 8,4; связанных с ними хромитовых руд – от 4,2 до 7,3; в составе нодулей, содержащихся в перidotитах и дунитах, – от 4,0 до 6,8. Отдельные пониженные значения $\delta^{18}\text{O}$ (до 2,2) свидетельствуют о проявлении метасоматоза и соответствующем облегчении изотопного состава кислорода. Наоборот, повышенные значения (порядка 7) свидетельствуют о генетической связи хромитовых руд с габброидной магмой (Устинов и др., 1989).

Таблица 148

Химический состав зонального хромшпинелида из ультрамафитов района Кимберли, Австралия (по Hamlyn, 1975), мас. %

Оксисел	«Шпинелевый» тип		Нормальная зональность	
	Ядро	Оболочка	Ядро	Оболочка
TiO_2	1,48	0,02	0,83	0,80
Cr_2O_3	39,93	1,98	40,25	39,58
Al_2O_3	15,20	62,03	15,78	12,22
Fe_2O_3	10,00	1,12	9,92	14,55
FeO	30,83	20,38	29,60	30,38
MgO	2,20	14,17	3,03	2,18
Сумма	99,64	99,70	99,41	99,71
Число анал.	6	6	4	4

Таблица 149

Химический состав зонального хромшпинелида из метаморфитов Австрии, (по Mogessie et al., 1988), мас. %

Зона	V_2O_5	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	ZnO	Сумма
Ядро	0,62	0,36	31,91	38,01	0,60	12,70	0,17	16,04	0,23	100,64
Переходная	0,33	0,21	52,41	18,93	0	6,13	0,10	22,32	0,19	100,62
Край	0,21	0,06	62,13	7,76	0,34	4,98	0,04	23,92	0,18	99,62

Таблица 150

Средний химический состав зональных хромшпинелидов из ультрамафитов Западной Аргентины (по Bjerg et al., 1993), мас. %

Оксисел	Las Tunas area			Salamanca district	
	Ядро (Al -хромит)	Оболочка А (феррихромит)	Оболочка В (Cr -магнетит)	Ядро (феррихромит)	Оболочка В (Cr -магнетит)
Cr_2O_3	40,43	33,55	1,64	59,87	0,47
Al_2O_3	24,30	1,30	0,05	0,96	0
Fe_2O_3	4,24	33,61	67,13	7,88	69,06
FeO	18,44	27,77	31,06	23,08	31,11
MgO	9,73	0,54	0	2,71	0
ZnO	0,87	1,24	0	4,99	0,14

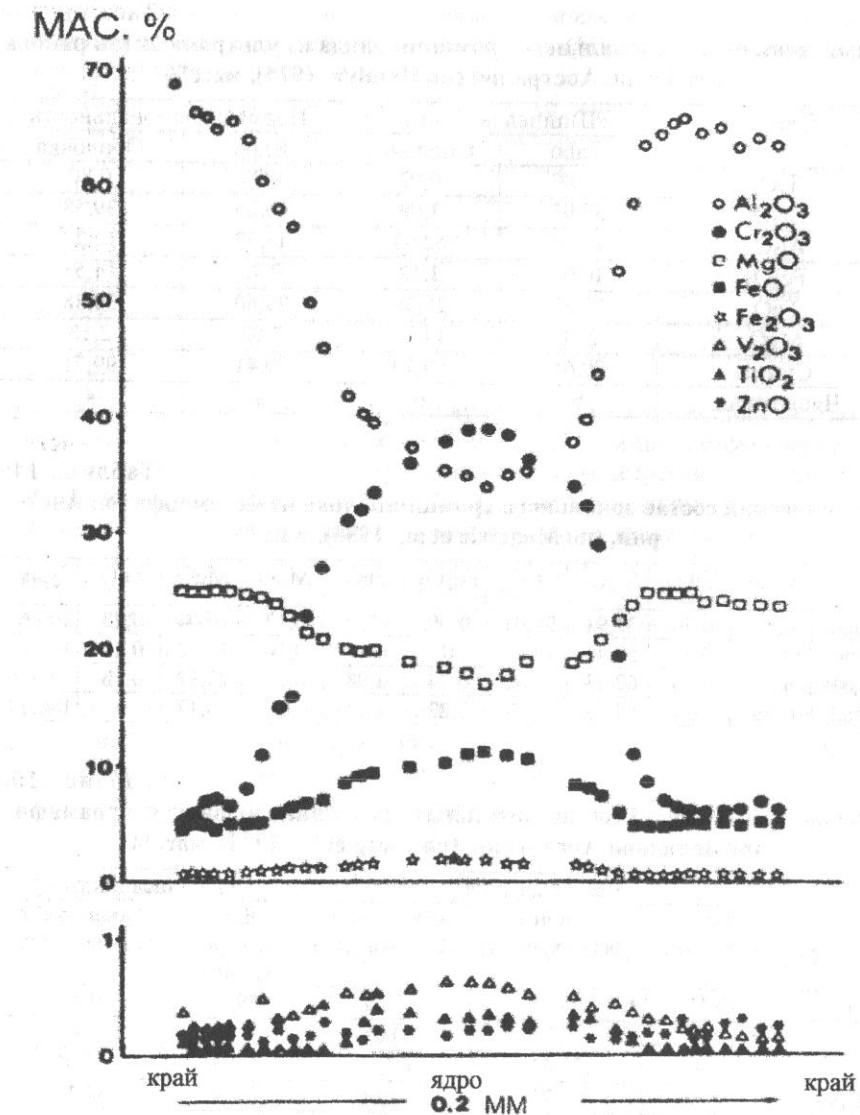


Рис. 54. Изменение состава зонального зерна хромита-хромовой шпинели, являющегося включением в оливине, из метакарбонатов Central Oetztal (Австрия) по траверсу «край-ядро-край» (по Mogessie et al., 1988)

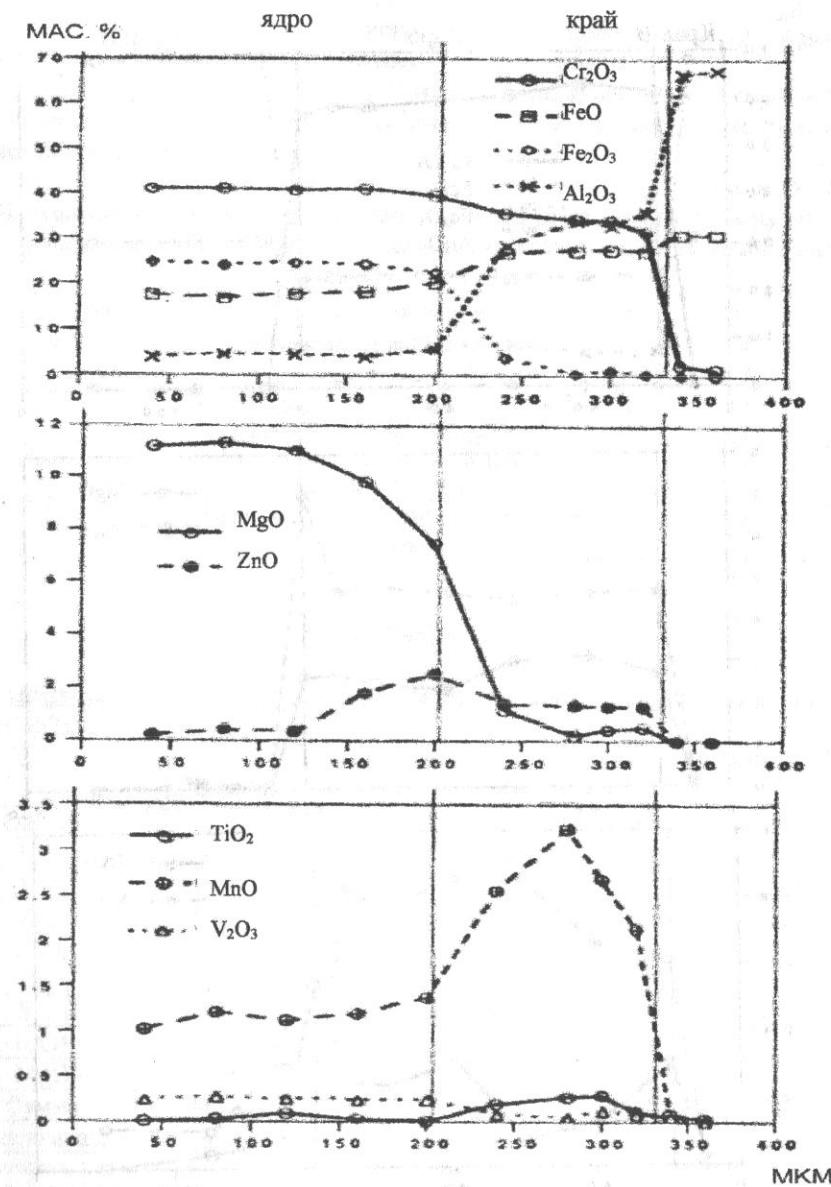


Рис. 55. Изменение состава зерна Zn-алюмохромита из серпентинизированных ультрамафитов района Las Tunas (Аргентина) по траверсу от центра ядра к краю (по Bjerg et al., 1993)

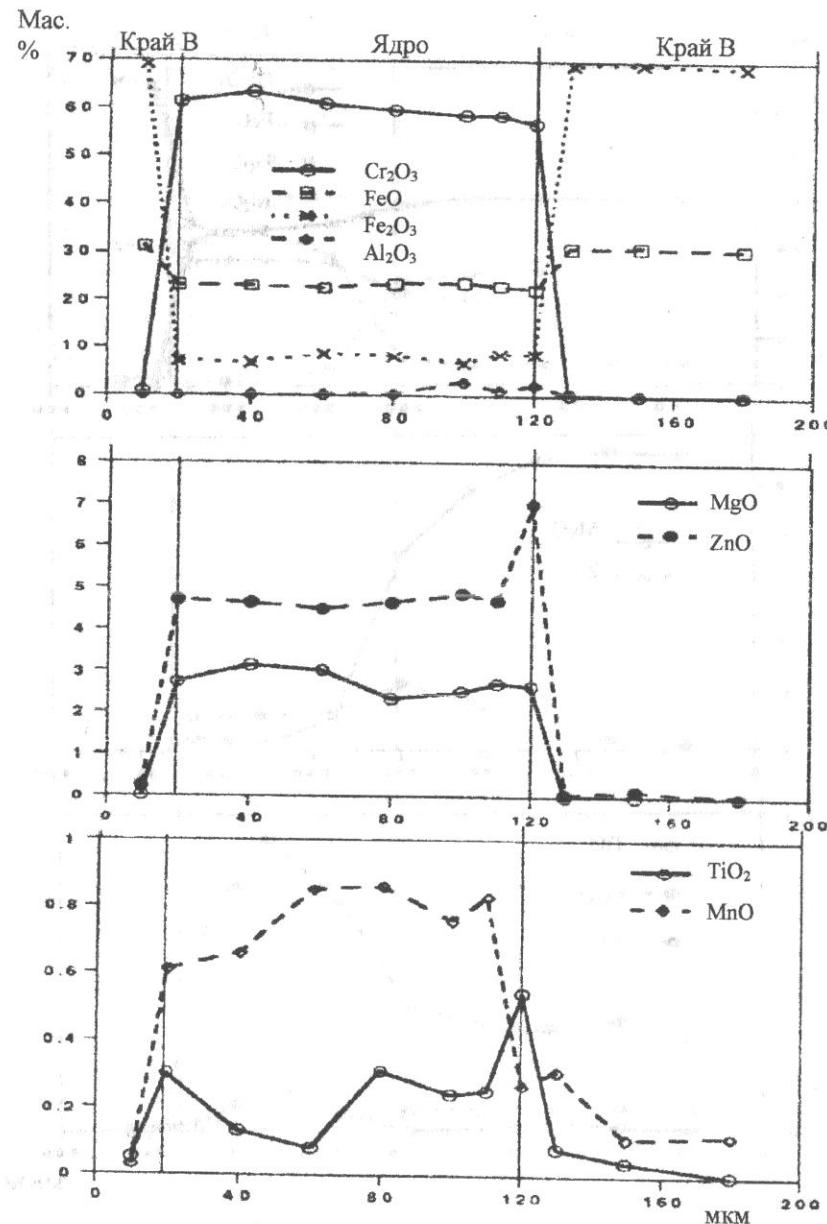


Рис. 56. Изменение состава зерна оптически зонального Zn-феррихромита из серпентинитов района Salamanca (Аргентина) по траверсу «край-ядро-край» (по Bjerg et al., 1993)

Разнообразие значений изотопного состава кислорода хромшпинелидов является следствием вторичного флюидного воздействия на них.

Для хромитов из месторождений Урала типичны значения $\delta^{18}\text{O}$ в пределах 5–7, которые характерны для глубинных магм и пород мантийного происхождения (табл. 151).

Таблица 151
Изотопный состав кислорода хромшпинелидов из хромитовых руд и ультраосновных пород Войкаро-Сыньянского массива, Полярный Урал (по Устинову и др., 1995)

Участок	Объект изучения	$\delta^{18}\text{O}$
Лекхойла	Метасоматический хромитит, обогащенный платиноидами	+5,2
"	Линзовидное рудное тело, типичное для подиформных месторождений	+5,7
Пайты	Вкрацленно-полосчатый хромит магматического генезиса	+5,0
"	Вмещающий серпентинизированный гарцибургит	+5,8
		+6,9
		+4,3

ЦИРКОН

Макрокомпоненты. Химический состав циркона довольно постоянный (табл. 152).

Таблица 152
Химический состав циркона, мас. %

Оксид	1	2	3	4	5
P_2O_5	-	-	0,23	0,18	-
SiO_2	33,09	31,26	32,53	32,48	33,00
ZrO_2	65,82	63,86	65,12	63,37	66,51
HfO_2	1,77	1,62	0,94	1,41	0,42
ThO_2	-	-	0	0,13	0
Y_2O_3	0,07	1,01	0	0,21	0,01
FeO^*	-	-	1,43	1,09	-
MgO	-	-	0	0,10	-
Сумма	100,75	97,75	100,25	98,97	99,94
Число анал.	8	4	1	1	10

Примечания: 1 – порфировидные граниты-рапакиви 1-й фазы Салминского массива (Карелия); 2 – чернокварцевые граниты 2-й фазы (там же); 3 – включения в ромбические пироксены, амфиболиты (Гренландия); 4 – то же; 5 – неогеновые конгломераты (Чувашия).

Постоянно присутствие HfO_2 , обычно в количестве от 0,5 до 2%. Максимальное содержание гафнона (HfSiO_4) обнаружено в цирконах из альбитизированных и грейзенизированных редкометальных гранитов и связанных с

Таблица 153

Средние содержания характерных элементов-примесей в цирконах, г/т

Элемент	1	2	3	4
Hf*	4,75	-	1,39	1,10
U*	0,53	-	0,001	0,96
Th*	0,74	0,30	0,0003	0,32
Sc	409	910	-	98
Ta	692	-	3	104
La	511	3300	0,4	369
Ce	956	5500	1,3	901
Pr	-	350	0,4	-
Nd	792	2200	0,7	438
Sm	157	400	0,9	147
Eu	6	180	0,7	10
Gd	-	630	2,2	-
Tb	115	-	-	87
Dy	-	800	5,2	-
Ho	-	180	1,5	-
Er	-	500	5,0	-
Tm	227	110	-	214
Yb	2063	1300	6,1	1001
Lu	315	260	1,1	238
Y	-	4300	38,8	-
$\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$	5123	18770	-	
Zr/Hf	21	64	36	41
U/Th	1,5	-	3,3	1,4
N	12	1	168	12

Примечания: 1 – редкometалльные граниты Приморья; 2 – плагиоклаз-ортоклазовые метасоматиты Алданского щита; 3 – кимберлиты из 12 трубок Южной Африки; 4 – докембрийские граниты Сев. Приладожья (по Руб и др., 1994); * содержания в процентах.

Анализ соотношения редкоземельных элементов в акцессорных цирконах из щелочных интрузивных пород Туркестано-Алая (1) в целом выявил преобладание легких лантаноидов (Ильинский, Рыжов, 1988), в то время как в аналогичных зернах из щелочных пород Октябрьского массива в Приазовье (2), наоборот, тяжелых (отн. %):

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu+Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣTR , %
1	12	29	3	8	3	4	3	4	1	13	<1	19	<1	1,2
2	3	10	2	5	3	6	-	14	-	23	<1	33	1	0,86

В цирконах из гранитоидов plutona Cartmenellis (Великобритания) наблюдается U-образная форма распределения TR с минимумом для Dy и резко выраженной отрицательной Eu-аномалией (рис. 57).

ними пегматитов. Так, в редкometалльных пегматитах Забайкалья выявлены циркон-гафноны с содержанием Hf до 28%.

В некоторых разностях циркона в повышенных количествах присутствуют TR, Th, Y, Fe, Ti, P. Циркон щелочных пород является одним из главных минералов-концентраторов Y и TR.

Важнейшее типохимическое значение имеет индикаторное отношение элементов Zr/Hf. Особенностью поведения гафния при дифференциации магматических расплавов является его заметное накопление (относительно Zr) к концу процесса. Отсюда величина отношения Zr/Hf уменьшается от ранних фаз гранитоидных комплексов к более поздним. Кроме того, содержание гафния в цирконе наследуется им из материнских пород. В цирконах из литий-фтористых гранитов это отношение составляет 22-26, коровых гранитов фанерозойского возраста – 35-40, из габбро – 134-135, пород габбро-плагиогранитной формации – 89-107, из кимберлитов – 30-41. В архейских пироксеновых гнейсах и пироксеновых сланцах Прибайкалья обнаружены цирконы с величиной индикаторного отношения, равной 272-1300 (Ляхович и др., 1992).

Указывается на изменение состава первичных цирконов в корах выветривания. При этом происходит некоторая потеря Zr и внедрение в решетку минерала U и ряда других элементов.

Элементы-примеси. Помимо гафния наиболее подробно исследовано распределение в цирконах редкоземельных и радиоактивных элементов (табл. 153).

Анализ распределения многих редких элементов, выполненный для цирконов из 12 кимберлитовых трубок Южной Африки, обнаруживает весьма низкие концентрации (ppm) в них редких земель (< 50), P (20-110), Y (20-60), U (до 60), Th (10-15). Голубая катодолюминесценция, непосредственно связанная с низкими содержаниями элементов-примесей, может служить экспресс-методом предварительной идентификации большинства кимберлитовых цирконов.

На примере цирконов из метаморфических пород Урала прослежено разнообразие их по содержаниям TR (Краснобаев, Холоднов, 1985). В гранулатах их содержания невелики (270-1630 г/т), а состав зависит от состава вмещающей породы. Повышенные концентрации редких земель свойственны цирконам диафторированных гранулитов (835-6821 г/т). В них преобладает цериевая группа. Аналогично ведет себя иттрий. При этом график связи содержаний Yb и Y оказался весьма чувствительным к фациальным условиям метаморфитов: в процессе развития прогрессивного метаморфизма их содержания возрастают. Установлена также связь содержаний элементов-примесей в цирконах метаморфитов с их составом: с понижением содержания CaO в породе наблюдается заметный рост концентраций La и Y.

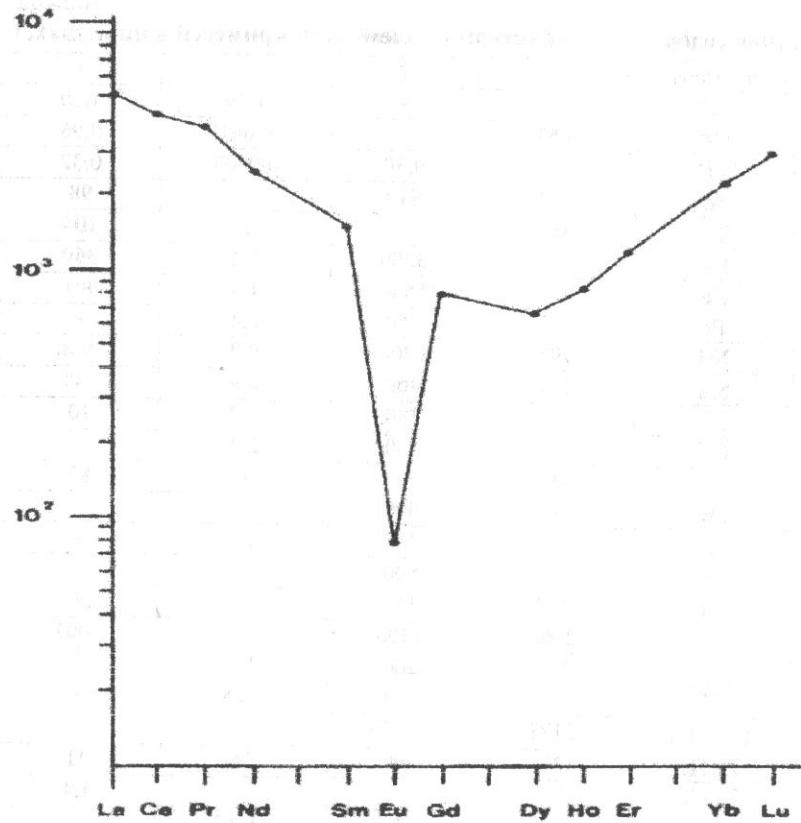


Рис. 57. Нормализованный по хондриту график содержаний РЗЭ в цирконах из гранитов I типа plutona Carmenellis (по Jefferies, 1985)

Для цирконов из щелочных пород Туркестано-Алай рассчитаны коэффициенты корреляции для связей между содержаниями отдельных лантаноидов. Наиболее тесно связаны содержания La-Ce, Yb-Y, Er-Y.

Максимальные содержания редких земель установлены для малаконов топаз-кварцевых грейзенов.

Таким образом, для цирконов характерны повышенное содержание тяжелых лантаноидов и отчетливо выраженный европиевый минимум.

Высокие содержания радиоактивных элементов установлены в цирконах из вулканических пород и редкометалльных гранитов. Так, в цирконах из щелочных эффузивов и липаритов концентрация Th составляет (г/т) 28000-29300, а U - 3800-4100 (Фомин, 1988).

Средние содержания Nb и Ta в цирконах из гранитоидов (г/т) составили соответственно 239 и 40 (Ляхович, 1973). Однако в редкометалльных тантало-

носных гранитах цирконы отличаются резко повышенными содержаниями Ta (3150 г/т) и Sc (до 1740 г/т), что на порядок выше таковых в цирконах из биотитовых гранитов. В миаскитовых пегматитах содержание $(Nb, Ta)_2O_5$ в минерале достигает 0,23%. Обнаружено, что в пегматитах, содержащих собственные акцессорные минералы Nb и Ta, циркон также существенно обогащен этими элементами.

Содержания основных элементов-примесей в цирконах кислых магматических пород метаморфического комплекса Раховских гор составили (%): Fe - 0,12-0,81; Hf - 1,4-2,9; Y - 0,17-1,47; Yb - 0,06-0,41.

В цирконах, являющихся включениями в ромбические амфиболовые амфиболиты Гренландии, определены следующие содержания радиоактивных элементов (ppm): U - 203-1103, Th - 2-31. В них же концентрации свинца составили 115-615 ppm.

Предложено также принимать во внимание отношения Hf/Y и La/Nd (наиболее высокие значения в щелочных разностях гранитоидов) при оценке кислотности-щелочности среды минералообразования, Th/U - при учете ее геохимических особенностей (Шноков и др., 1989).

Информативным показателем степени метамиктности циркона считается таллий, содержание которого в метамиктных разностях возрастает на порядок и достигает 1350-3000 г/т.

Олово в повышенных концентрациях встречается в цирконах, содержащих микровключения кассiterита. В турмалинсодержащих и лейкократовых гранатах циркон может содержать до 600 г/т Sn.

На примере циркона из гранитных и щелочных пегматитов Карелии, Приазовья, Урала, Прибайкалья, Тувы прослежена зависимость содержаний редких элементов в минерале от стадии минералообразования. Отмечено, что акцессорные цирконы ранних генераций нефелин-сиенитовых пегматитов содержат относительно мало элементов-примесей (Hf и TR 0,2-0,6%), как и наиболее поздние генерации. Наиболее высокие концентрации редких элементов в цирконах характерны для срединных этапов минералообразования (Капустин, 1985). В цирконах гранитных пегматитов содержание гафния резко возрастает в более поздних генерациях. При этом среди TR в более поздних генерациях циркона понижается доля легких лантаноидов.

Зональность. Различные виды зональности широко представлены в цирконах разного генезиса. Наиболее распространена зональность типа «ядро-оболочка» (табл. 154).

Таким образом, периферийные части кристаллов циркона обогащены гафнием, что соответствует нормальному ходу процесса магматической дифференциации. Обогащение гафнием периферийных зон отмечено и для цирконов из редкометалльных гранитов Приморья.

Резкие различия в распределении радиоактивных элементов по зонам циркона выявлены в обломочных разностях, выделенных из меловых кварцевых песков высокой степени зрелости ФРГ (табл. 155).

Таблица 154

Химический состав зональных цирконов из гранитов-рапакиви Салминского массива (по Ляховичу и др., 1992), мас. %

Оксидел, отношение	Порфировидные с/з I фазы		Чернокварцевые м/з II фазы	
	Ядро	Оболочка	Ядро	Оболочка
SiO ₂	33,11	33,08	33,04	29,49
ZrO ₂	66,10	65,53	65,92	61,81
HfO ₂	1,53	2,02	1,45	1,79
Y ₂ O ₃	0,10	0,06	0,11	1,91
Сумма	100,84	100,69	100,52	95,00
ZrO ₂ /HfO ₂	43,6	34,5	46,7	35,2
Число анал.	4	4	2	2

Примечания: с/з – средне-, м/з – мелкозернистые.

Таблица 155

Содержание радиоактивных элементов и изотопное соотношение Pb в цирконах из меловых песков ФРГ (по Götze, 1999), ppm

Зона	U	Th	U/Th	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb
Ядро	103	112	0,9	0,1371
«	103	130	0,8	0,1341
«	97	86	1,1	0,1330
«	128	150	0,9	0,1367
Среднее	108	120	0,9	0,1352
Оболочка	903	3	301	0,0556
«	572	2	286	0,0557
«	723	2	362	0,0548
«	643	2	322	0,0518
«	879	3	293	0,0560
Среднее	744	2,4	313	0,0548

Образование обогащенных ураном оболочек на зернах циркона объясняется последующим влиянием факторов метаморфизма.

В цирконах Эльджургинского массива (Кавказ) центральные зоны характеризуются величиной отношения ZrO₂/HfO₂, равной в среднем 44,9 (иногда до 31,5). В периферийных зонах кристаллов эта величина выше (в среднем – 49,8). В ядрах кристаллов выше, чем в краях, содержания иттрия (соответственно 1040 и 747 г/т).

Секториальная зональность цирконов детально изучена на примере гранодиоритов Великобритании. Она прежде всего выявляется по катодолюминесценции, которая указывает на различие состава секторов, растущих радиально от центра к граням {100} и {110}. По данным микрозондового анализа, наиболее существенно в секторах изменяются содержания Zr, Hf и Y. В частности, содержания Hf возрастают примерно на 15% в светлых секторах {110}. Для Y содержания Zr меняются обратно пропорционально содержанию Y, а – Si в обоих секторах примерно одинаково (рис. 58).

порционально содержанию Y, а – Si в обоих секторах примерно одинаково (рис. 58).

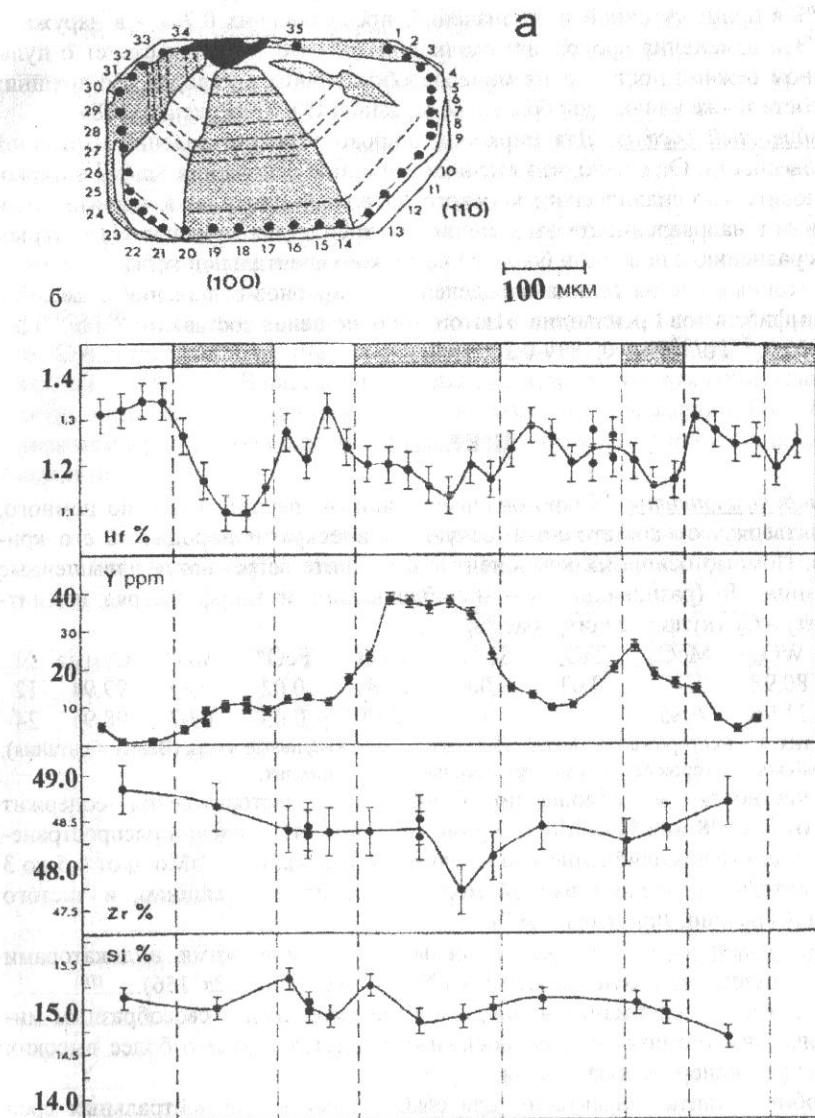


Рис. 58. Секториальная зональность зерна циркона из гранодиоритов (Великобритания): а – схема зонального строения и траверс по периметру зерна: 1,2 и т.д. – точки микрозондовых анализов, (100) и (110) – символы граней; б – изменение содержаний компонентов по траверсу (по Hoffman, Long, 1984)

Таблица 156

Среднее содержание элементов-примесей в шеелитах различных месторождений (по Кудриной, 1978), мас. %

Месторождения	MoO ₃	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TR ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅ /Ta ₂ O ₅	N
Скарновые	0,53	0,008	0,0001	0,038	55	20
Скарново-грейзеновые	0,08	0,006	0,0003	0,043	31	12
Грейзеновые	0,66	0,008	0,0006	0,052	19	2
Кварцево-жильные*	0,025	0,010	0,0004	0,072	33	6
То же, низкотемпературные	0,01	0,010	0,0001	0,15	45	5
Альбитовые метасоматиты	0,24	0,085	0,0026	0,59	33	2
Шеелитоносные тактиты	0,15	0,003	0,0003	0,025	10	2

Примечание: * высокотемпературные.

Уровень концентрации редкоземельных элементов зависит от парагенезиса. Среди них наиболее информативными для генетических интерпретаций являются Pr, Dy и Er. В частности, Pr накапливается почти исключительно в шеелитах среднетемпературных кварц-шеелитовых месторождений, Dy – средне- и низкотемпературных и альбитовых метасоматитов, а Er типичен для скарновых шеелитов (табл. 157).

Таблица 157

Среднее содержание редкоземельных элементов в шеелитах месторождений бывшего СССР (по Гордукалову и др., 1989), г/т

Элемент	1	2	3	4	5	6	7
La	73,2	38	48	36	39	100	167
Ce	172,8	20	40	27	31	234	341
Pr	72,0	-	-	-	-	-	222
Nd	150,3	101	96	87	111	169	333
Sm	44,8	37	17	15	15	37	212
Eu	8,4	-	-	-	-	-	86
Gd	48,1	32	16	11	20	73	155
Tb	10,1	-	-	-	-	-	-
Dy	43,2	53	10	5	5	42	178
Ho	11,2	-	-	-	-	-	26
Er	20,1	16	8	5	5	20	120
Tm	3,7	-	-	-	-	-	17
Yb	18,7	12	8	5	4	28	93
Lu	2,9	-	-	-	-	-	4,3
Y	217,5	283	144	69	51	283	988
N	140	8	18	10	4	6	25

Примечания: 1 – среднее содержание для месторождений СССР; 2-6 – скарново-грейзеновое месторождение Приморья; 2 – амфибол-сульфатные апоскарны, 3 – биотитовые метасоматиты, 4 – биотит-апатитовые метасоматиты, 5 – кварц-серцитовые грейзены, 6 – жилы в грейзенизированном гранодиорите; 7 – Верхне-Кайрактинское месторождение.

Зональность, обусловленная периодичностью роста кристаллов, проявляется в изменении содержания в зонах роста Hf, U, Th, TR. Так, по мере роста кристаллов содержание Hf увеличивается от 0,3-0,5% в центральной части до 0,5-0,7% в промежуточной и до значений, превышающих 0,7%, - в наружных зонах. Эти изменения происходят скачкообразно, что свидетельствует о пульсационном режиме поступления минералообразующих растворов. Во внешних зонах роста также на порядок больше содержания U и Th (Руденко, 1989).

Изотопный состав. Для цирконов широко известно явление изотопной неравновесности. Отмечено, что высокие величины отношения Sm/Nd в цирконах относительно сиалического корового материала приводят к значительным различиям в направленности эволюционного тренда для изотопов Nd в цирконах по сравнению с породами большей части континентальной коры.

Изотопный состав свинца определен для цирконов-включений в амфиболах из амфиболитов Гренландии. Изотопные отношения составили: $^{206}\text{Pb} / ^{204}\text{Pb}$ – 8685-33320; $^{207}\text{Pb} / ^{206}\text{Pb}$ – 0,1839-0,2045.

ШЕЕЛИТ

Макрокомпоненты. Микрозондовых анализов шеелита известно немного. Они подтверждают достаточно высокую химическую однородность его кристаллов. Помимо основных компонентов в шеелите встречаются повышенные содержания Mo (разновидность – молибдошебеллит, изоморфный ряд шеелит-повеллит) и Cu (купрошебеллит) (мас. %):

	WO ₃	MoO ₃	TiO ₂	Sc ₂ O ₃	CaO	FeO*	MnO	Сумма	N
1	80,98	-	0,03	0,003	18,89	0,02	0,02	99,94	12
2	71,96	6,85	-	-	20,09	0,03	0,02	98,95	24

Примечания: 1 – месторождение вольфрама Cartrock Fell, кварцевые жилы (Великобритания); 2 – Гумбейское месторождение, кварцевые жилы, молибдошебеллит.

В частности, молибдошебеллит Гумбейского месторождения содержит обычно от 3 до 28 мол. % CaMoO₄. Кроме того, в месторождении распространены кристаллы маломолибденистого шеелита с содержанием CaMoO₄ от 0,5 до 3 мол. %, которые замещают ранний молибдошебеллит по трещинам, и чистого шеелита (Середкин, Лапугина, 1997).

Элементы-примеси. Наиболее важными геохимическими индикаторами условий образования шеелитов являются Nb, Ta, Mo, TR (табл. 156).

Повышенное содержание молибдена в шеелите служит своеобразным минералогическим геотермометром, поскольку свидетельствует о более высоких температурах минералообразования.

Ниобий и тантал характерны для слабокислых и близнейтральных сред минералообразующих растворов. Nb концентрируется в шеелитах из альбитовых метасоматитов, Ta характерен для шеелитов месторождений, являющихся производными кислых дифференциаторов гранитных магм. Увеличение кислотности растворов приводит к относительному накоплению тантала в шеелитах.

В генетическом ряду месторождений от скарновых и грейзеновых к кварцевым в шеелите с увеличением содержания лантаноидов и Y наблюдается одновременное возрастание доли тяжелых TR. Роль иттрия возрастает в более поздних кислотных растворах и соответствующих им генерациях минерала.

Установлено также наличие в шеелите Fe (до 0,05%), Mg (до 0,05%), Sr (до 0,034%), Na (до 0,3%), K (до 0,1%). Присутствие этих элементов нередко обусловлено различными микровключениями (мусковита, биотита, полевых шпатов, эпидота, талька и др.). Аномально высокие содержания Na, K и Al выявлены в шеелитах, приуроченных к альбититам, а Mg и Fe – в шеелитах из карбонатных пород, что определяется соответствующим минеральным составом включений.

Содержание марганца в шеелитах достигает 0,5%, и форма его вхождения в структуру минерала может быть использована при выделении различных шеелитоносных продуктивных ассоциаций.

Концентрации урана не превышают 0,001%. Повышенные содержания типичны для поздних генераций шеелита месторождений молибденово-вольфрамовой формации.

Зональность. Для молибдошебелита ранней генерации Гумбейского месторождения характерна ритмическая зональность, выраженная чередованием зон разного состава: с низким (3-8%) и высоким (15-25%) содержанием повеллитового минала. Ширина зон обычно находится в пределах 0,3-1 мм. Такая зональность обусловлена периодической сменой физико-химических параметров среды минералообразования при общем снижении температуры и величины pH (Середкин, Лапутина, 1997).

Внутренние зоны кристаллов шеелита скарново-грейзенового месторождения Приморья, имеющие желтую окраску, отличаются более низкими содержаниями редких земель с преобладанием легких лантаноидов и Eu в количестве 40 г/т. Наоборот, внешние зоны (белые) обогащены тяжелыми TR (Eu 20 г/т). По этим данным делается вывод о том, что внутренние зоны шеелитов из жил в гранодиоритах кристаллизовались в более щелочной среде, по сравнению с внешними.

Изотопный состав. Значение $\delta^{18}\text{O}$ для шеелита разного происхождения варьирует от -1,8 до +6,8. Наиболее низкие его величины (до +1,8) характерны для шеелитов, образовавшихся в приповерхностных условиях. Для гидротермальных жильно-прожилковых разностей оно повышается до +2,6 и скарновых – до +6,3 (Типоморфизм минералов, 1989).

ШПИНЕЛЬ

Макрокомпоненты. Общая формула шпинели AB_2O_4 , где A – обычно Mg, Fe^{2+} , Zn, реже – Mn, Ca, Ni, Si, Na; B – Al, Fe^{3+} , Cr, реже V^{3+} , Ti, Ni.

Шпинель рассматривается как твердый раствор большого числа минеральных фаз: MgAl_2O_4 (шпинель), Mg_2TiO_4 (квандиллит), MgCr_2O_4 (магнезиохромит), MnCr_2O_4 (манганохромит), FeCr_2O_4 (феррохромит), Mn_2TiO_4 , Fe_2TiO_4 , Fe_3O_4

(магнетит), ZnAl_2O_4 (ганит), FeAl_2O_4 (герцинит). Соотношения между ними меняются в значительных пределах (табл. 158).

Таблица 158

Химический состав шпинели, мас. %

Оксисел	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	0,96	0	0,01	0,12	0,03	0,08	0	-
TiO_2	-	0,05	0,05	0	0,03	0,02	0,01	0,01
Al_2O_3	55,72	66,05	57,66	55,90	62,09	66,51	64,13	60,22
Cr_2O_3	0,03	0,08	0,67	0,45	-	0,04	0,13	0,38
V_2O_3	-	-	-	0,33	-	-	-	-
Fe_2O_3	2,54				3,04		2,45	
FeO	5,98	8,50	35,61	37,37	22,37	16,38	17,07	29,61
MnO	0,40	0,12	0,60	0,10	0,14	0,06	0,04	0,56
MgO	3,46	24,78	1,58	3,86	12,57	17,82	16,07	8,82
ZnO	31,18	0,06	2,58	0,78	-	-	0,69	-
CaO	0,03	-	-	0	0,05	-	0	0,01
NiO	-	0	-	-	-	-	-	-
Na_2O	-	-	-	-	0,01	-	0	0,01
Σ	100,3	99,64	98,76	98,91	100,3	100,9	100,6	99,62
N	30	4	3	2	2	9	2	3

Окончание табл. 158

Оксисел	9	10	11	12	13	14	15
SiO_2	-	-	0	-	-	-	0,3
TiO_2	-	0,30	0	1,15	-	2,0	0,2
Al_2O_3	55,50	59,06	70,1	64,36	68,24	39,8	54,7
Cr_2O_3	-	5,49	-	1,04	-	13,5	-
V_2O_3	-	-	-	-	-	-	-
Fe_2O_3					1,76		6,2
FeO	12,94	13,99	4,6	4,62	4,98	26,2	30,4
MnO	0,26	0,12	-	0	-	0,5	0,1
MgO	2,55	20,39	25,0	28,53	24,50	17,2	2,7
ZnO	28,54	-	-	-	0,25	-	7,0
CaO	-	-	0	0,30	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-	-
Na_2O	-	-	0	-	-	-	-
Σ	99,79	99,35	99,7	100	99,73	99,2	101,6
N	4	4	2	1	2	2	1

Примечания: 1 – ганит, сводные данные; 2 – контактово-метаморфические породы (Италия); 3 – герцинит, биотитовые граниты (Великобритания); 4 – герцинит, гранитоиды (Канада); 5 – метабазиты (Индия); 6 – шпинелевые ортопироксениты (там же); 7 – гранулиты (Норвегия); 8 – гнейсы (Мадагаскар); 9 – ганит, метаморфический комплекс Намакваленда; 10 – камптоиты (Марокко); 11 – скарны (Антарктида); 12 – скарны (Гренландия); 13 – шпинель-флогопитовые сланцы (Австралия); 14 – альяниты (Соломоновы о-ва); 15 – цинковый герцинит, контактово-метаморфические породы (Ирландия).

Шпинель обнаруживает широкие колебания состава в зависимости от генезиса, физико-химических условий минералообразования, вмещающих пород, стадии кристаллизации и т.д. Так, шпинель в кимберлитах богаче Mg и беднее Al.

Квандилитовый компонент в повышенных количествах встречен в шпинели из богатых форстеритовых пород на контакте с керсититовыми слоистыми диоритами (Ирак).

Ганит, полная формула которого $(\text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$, является продуктом преобразования Zn-ставролита в процессе прогрессивной стадии метаморфизма. Он является более устойчивым минеральным компонентом по сравнению с Zn-ставролитом. Ганит изверженных пород содержит больше Zn, а метаморфических – относительно больше Fe. Низкомагниевые ганиты ассоциируют с пегматитами или высокодифференцированными гранитами, а высокомагниевые – с кристаллическими сланцами или анатектическими пегматитами. Граница между магматическими и метаморфическими ганитами соответствует значению $\text{Zn}/\text{Fe} = 3,8$.

Распределение Mg и Al между тетраэдрическими и октаэдрическими позициями в структуре шпинели зависит от температуры образования минерала. Если охлаждение породы идет очень медленно, то атомы Mg и Al занимают только свои позиции. В противном случае, что обычно при вулканических излияниях, они распределяются незакономерно. На этом основано использование кристаллохимии шпинели в качестве геотермометра.

Зональность. Разнообразие вариантов зональности типа «ядро-оболочка» очень широкое. Например, в шпинели из альнеитов в ядре состав соответствует Ст-цейлониту, а в краях – ульвошинели-магнетиту.

Зональные ганиты имеют ядра, обогащенные Fe, и края, богатые Zn. Химический состав зонального ганита метаморфического комплекса Намакваленда (по Moore, Reid, 1989) представлен следующим образом (мас. %):

	Al_2O_3	FeO^*	MgO	MnO	ZnO	Сумма
Ядро	55,06	13,98	2,58	0,28	27,63	99,53
Край	55,94	11,90	2,50	0,23	29,45	100,02

В сапфироносных гранулитах Норвегии зональными оказались все изученные кристаллы шпинели. В них содержания MgO и ZnO увеличиваются от краев к центру.

ЭПИДОТ

Макрокомпоненты. Общая формула минералов группы эпидота предложена в следующем виде: $\text{A}_2\text{M}_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})$, где A – катионы с высоким координационным числом (Ca, Sr, TR и др.), M – катионы в октаэдрической координации ($\text{Al}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}$ и др.).

Минералы группы эпидота являются твердыми растворами ряда компонентов, прежде всего эпидота, клиноцизита, цоизита, пистазита. Характерными разновидностями являются тулит (с Mn), пьемонтит.

Большое разнообразие состава обусловлено совершенным изоморфизмом между Al и Fe^{3+} (серия цоизит - пистазит) (табл. 159). В эпидотах доля пистазита достигает 33%, в клиноцизитах – 16%. Для высокожелезистых разностей эпидота в гранулитах Танзании отмечается присутствие в повышенных количествах редкоземельных элементов, суммарное содержание которых может достигать 7%.

Таблица 159
Химический состав минералов группы эпидота, мас. %

Оки- сел	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO_2	38,05	38,35	37,73	37,31	38,27	36,54	37,85	37,64	38,96	39,43	39,46	37,67	36,23	36,75
TiO_2	0,08	0,04	0,28	0,18	0,08	0,13	-	-	0,06	0,01	0,03	0,18	-	0,02
Al_2O_3	27,51	23,59	24,88	22,88	25,64	17,60	24,99	28,22	29,88	33,02	31,77	28,71	25,41	19,59
Cr_2O_3	-	-	0	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,53	-	-	-
Ce_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,89	-	-	-
FeO^*	7,00	12,85	10,57	12,38	10,98	22,60	10,51	6,52	4,32	0,67	2,11	5,73	10,11	8,17
MnO	0,20	0,17	0,05	0,26	0,27	0,02	0,19	0,45	0,03	0,33	0,05	0,13	0,36	12,55
MgO	0,37	-	0,06	0,14	0,02	0,03	-	0,28	0,15	0,51	0,06	0,14	-	0,07
CaO	23,65	23,22	23,60	23,05	23,63	22,09	23,59	23,87	23,45	24,79	24,34	22,83	22,51	19,90
Na_2O	-	0,08	0	-	0,01	-	-	0,37	0,10	0,04	0,01	0	-	-
K_2O	-	-	0	-	0	-	-	-	0,02	-	0	0	-	0,13
H_2O	-	1,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Сумма	96,86	100,2	97,17	96,20	98,92	99,01	97,13	97,35	96,97	98,80	97,83	96,81	94,62	97,18
N	2	10	1	3	4	6	8	1	2	28	9	27	7	1

Примечания: 1 – амфиболиты (Бразилия); 2 – голубые сланцы (Греция); 3 – гнейсы (Антарктида); 4 – амфиболиты (Алжир); 5 – диориты (Канада); 6 – подушечные лавы (Новая Зеландия); 7 – песчаники (Мексика); 8 – гранат-хлоритовые амфиболиты (Индия); 9 – клиноцизит, пироксеновые сланцы (Югославия); 10 – тулит, эпидотовые жилы (Швейцария); 11 – цоизит, гранулиты (Танзания); 12 – клиноцизит (там же); 13 – роговики (США); 14 – пьемонтит, пироксениты (Норвегия).

Для эпидота магматического происхождения, обнаруженного в диоритах с шаровой текстурой Лабрадора, характерно присутствие Cr и Mn.

Для тулиотов установлена обратная корреляция между содержаниями Mn^{2+} и Ca, что свидетельствует об изоморфизме между ними.

В марганцево-железорудном месторождении Filipstad (Швеция) обнаружен ханкокит – минеральный вид группы эпидота, содержащий свинец, – $\text{Ca Pb Al}_2\text{Fe}[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})$. В нем содержание PbO в среднем составляет 32,90%, присутствуют также BaO (0,54%), MnO (0,30%). Образование этого минерала происходит под влиянием гидротерм, богатых свинцом. Здесь же диагностирован минеральный вид, обогащенный Sr.

В альбититах Центральной Сардинии (Италия), обогащенных редкими землями, обнаружены соответствующие разновидности эпидотов. Для них характерен состав, являющийся промежуточным между эпидотом и алланитом. В последнем до 50% и более структурных позиций А заняты редкоземельными элементами. В эпидоте содержание $\Sigma\text{TR}_2\text{O}_3$ достигает 6%, среди них резко преобладают легкие лантаноиды.

Элементы-примеси. Состав элементов-примесей в эпидотах (ppm) из скарнов Шотландии определен Г. Кресси (Cressey, 1987) (среднее из 3 анализов):

Sc -	18,2	La -	26,3
Cr -	194,0	Ce -	44,0
Co -	21,2	Nd -	26,2
Ni -	50,0	Sm -	5,7
Zn -	57,0	Eu -	1,8
Hf -	3,9	Gd -	5,4
Ta -	0,3	Tb -	0,92
Rb -	<7	Ho -	1,3
Cs -	<0,2	Tm -	0,46
Sb -	5,2	Yb -	3,2
Th -	3,1	Lu -	0,45
U -	1,7		

Для редкоземельных разностей эпидотов из альбититов Центральной Сардинии изучено соотношение между основными лантаноидами (рис. 59).

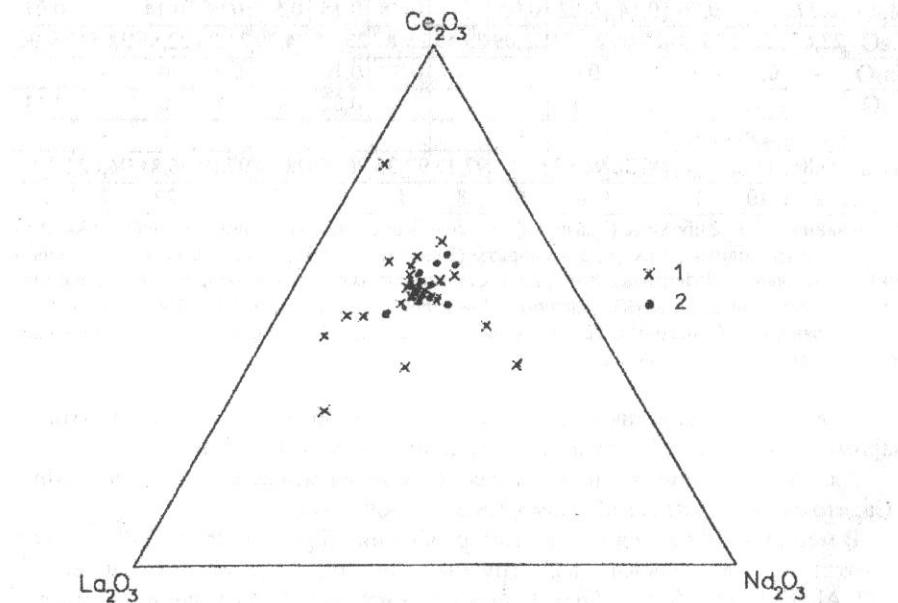


Рис. 59. Треугольная диаграмма соотношения основных лантаноидов в TR-эпидотах (1) и алланитах (2) из альбититов Центральной Сардинии (Италия) (по Carcangiu et al., 1997)

По данным В.В.Ляховича (1973) среднее содержание ниobia в эпидотах гранитоидов составляет 18 г/т.

Содержание золота в эпидотах из метасоматитов Песчанского скарнового месторождения составляет $2 \cdot 10^{-6}\%$, из скаров Турынской группы – $0,38 \cdot 10^{-4}\%$ (Григорьев и др., 1991).

Зональность. Для минералов группы эпидота обычна зональность типа «ядро-оболочка». В частности, для клиноцизита из метаморфических пород выявлено три варианта такой зональности: 1) содержание Fe^{3+} уменьшается от ядра к краю зерен и снова возрастает в наружной оболочке; 2) содержание Fe^{3+} увеличивается от ядра к краю; 3) содержание Fe^{3+} уменьшается от ядра к краю.

Изотопный состав. Для эпидота из нижнепалеозойских метаморфических пород Lake District (Великобритания) получен изотопный состав кислорода и водорода. Значения $\delta^{18}\text{O}$ составили от +4,0 до +5,5, а δD – от -29 до -30 и соответствовали температуре метаморфизующих флюидов в пределах 250-350°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный в справочнике материал позволяет сделать вывод о том, что при шлихогеохимических исследованиях наиболее информативными являются данные по типохимическим особенностям таких групп минеральных видов, как гранаты, пироксены, амфиболы, слюды, хромшпинелиды, а также ряда других минеральных видов (турмалин, пирит, апатит, магнетит, ставролит).

Химический состав многих минералов, прежде всего соотношение макро-компонентов, весьма чувствителен к факторам среды минералообразования и часто является показателем рудоносности пород. Это достаточно детально показано на примере гранатов, хромшпинелидов, ильменита, турмалина и др. Для других шлиховых минералов, имеющих сравнительно простой химический состав (пирит, галенит, киноварь, сидерит, барит и др.), важными типохимическими признаками являются характерные элементы-примеси и индикаторные отношения их содержаний.

Изучение типохимизма россыпебразующих минералов (золото, платиноиды, алмазы, кассiterит, tantalо-ниобаты, вольфрамит, монацит, пирохлор, циркон, ильменит, рутил и др.) помогает существенно расширить и уточнить выводы генетического характера, палеогеографические построения, восстановить источники питания, прогнозировать месторождения полезных ископаемых в коренных породах.

Установление зональности минеральных зерен открывает новые пути к плодотворным исследованиям проблем онтогенеза, стадийности рудообразования, преобразования минералов под влиянием изменившихся условий среды.

Вариации изотопного состава элементов в составе шлиховых минералов являются индикаторами факторов среды минералообразования, абсолютного возраста минералов, генезиса, источников питания и т.д. Такие данные получены для C, S, O, H, B, Pb и некоторых других элементов.

Комплексные исследования типохимизма шлиховых минералов с анализом содержаний макрокомпонентов, элементов-примесей, зональности и изотопного состава элементов могут сыграть большую роль в повышении эффективности шлихогеохимических поисков.

Библиографический список

- Апельцин Ф.Р., Чернов Б.С., Гетманская Т.И., Могилевкин С.Б. Минералого-геохимические особенности вольфрамитовых месторождений Забайкалья и их поисковое значение // Геохимические основы поисков и прогнозирования рудных месторождений. Новосибирск: Наука, 1978. С. 47-53.
- Багдасаров Ю.А. Типохимические особенности акцессорного сфена из массивов протерозойских карбонатитов Сибири и Украины // Минерал. журн. 1985. Т. 7, № 4. С. 218-226.
- Багдасаров Ю.А. Элементы-примеси в сфене из карбонатитов // Там же. С. 29-39.
- Баранов Э.Н., Гриненко Л.Н., Павлов Г.П. Изотопный состав серы пиритов скарново-магнетитовых месторождений Урала // Геохимия. 1985. № 12. С. 1713-1722.
- Барсуков В.Л., Лучицкая М.И., Волосов А.Г. и др. Редкоземельные элементы в флюоритах Хинганскогооловорудного месторождения как индикатор условий минералообразования // Там же. 1987. № 2. С. 163-167.
- Бедокуров Е.И. Геологическое строение и минералого-геохимическая характеристика оловянно-вольфрамовых месторождений кварц-гнейзеновой формации // Геохимические основы поисков и прогнозирования рудных месторождений. Новосибирск: Наука, 1978. С. 84-92.
- Блюман Б.А. Содержание и распределение элементов в минералах пород гранулитовой и амфиболитовой фаций (Сангилен, юго-восточная Тыва) // Геохимия. 1986. № 8. С. 1092-1100.
- Бойко С.М., Трошин Ю.П. Состав рудообразующих растворов и редкоземельный состав минералов как критерий генетического типа месторождений // Геохимические основы поисков и прогнозирования рудных месторождений. Новосибирск: Наука, 1978. С. 104-107.
- Борщевский Ю.А., Лаверова Т.Н. Изотопно-кислородные особенности ильменита из алмазоносных кимберлитовых трубок // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320, № 1. С. 174-176.
- Бутузова Г.Ю. К минералогии и геохимии сульфидов железа в осадках Черного моря // Литол. и полезн. ископ. 1969. № 4. С. 3-16.
- Великий А.С., Иванов В.В. Киноварь // Средние содержания элементов-примесей в минералах. М.: Недра, 1973. С. 75-81.
- Вериковская О.В., Разина И.С., Сердобова Л.И., Горшков Е.Н. Элементы группы платины и золото в минералах ртутьно-сурымяных месторождений // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288, № 1. С. 218-222.
- Волченко Ю.А., Коротеев В.А. Платина Урала: платинометальные пояса и новые типы оруденения // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов. Сыктывкар, 1998. С. 74-75.
- Гавриленко В.В., Погребс Н.А. Индий в рудах месторождения кассiterит-кварцевой формации // Зап. ВМО. 1992. Ч. 121, № 2. С. 41-47.
- Гавриленко В.В., Рыжков О.В., Конопелько Д.Л. О возможностях использования биогеохимических методов при поисках оруденения кассiterит-сульфидного типа // Закономерности поведения редких элементов в породах и минералах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 59-68.
- Галимов Э.М. Вариации изотопного состава алмазов и связь их с условиями алмазообразования // Геохимия. 1984. № 8. С. 1091-1118.
- Галимов Э.М., Соболев Н.В., Ефимова Э.С. и др. Изотопный состав углерода алмазов, содержащих минеральные включения, из россыпей Северного Урала // Там же. 1989. № 9. С. 1363-1370.
- Гараева А.А., Нечкин Г.С. Распределение элементов-примесей в магнетитах скарновых месторождений железа Щучинской зоны (Полярный Урал) // Метасоматиты эндогенных месторождений Урала. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. С. 111-118.
- Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Марфунин А.С., Михайличенко О.А. Включения в алмазе и алмазоносные породы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 240 с.

- Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Посухова Т.В., Сошкина Л.Т.* Комплексное изучение минералов-спутников алмаза // Сов. геол. 1984. № 11. С. 96-108.
- Гернгардт Н.Э.* Лейкосен – новый вид комплексного сырья. М.: Наука, 1969. 76 с.
- Годовиков А.А.* Минералогия. М.: Недра, 1975. 520 с.
- Гончаренко А.И., Гертнер И.Ф., Фомин Ю.А.* Эволюция изотопного состава кислорода в оливинах из пород Иоко-Довыренского plutона // Геология и геофизика. 1992. № 12. С. 63-71.
- Гордукалов А.И., Васильева И.М., Погребес Н.А.* РЗЭ в шеелитах центральной залежи скарново-гнейзенового месторождения Приморья // Закономерности поведения редких элементов в породах и минералах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 114-120.
- Гореликова Н.В., Наумова В.В.* Парагенезисы микрозлементов турмалина как индикаторы зональности и продуктивности оловянного оруденения // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297, № 2. С. 462-467.
- Григорьев Н.А., Сазонов В.Н., Мурзин В.В.* Минеральный баланс золота в слабозолотоносных метасоматитах Песчанского скарнового месторождения // Геохимия. 1991. № 4. С. 593-597.
- Григорян С.В.* Первичные геохимические ореолы при поисках и разведке рудных месторождений. М.: Недра, 1987. 408 с.
- Григорян С.В., Гольдмахер И.В.* Элементы-примеси в минералах для оценки геохимических аномалий // Разведка и охрана недр. 1983. № 1. С. 29-33.
- Гулий В.Н., Рид С.Д.Б.* Редкоземельные элементы как индикатор природы апатита из докембрийских конгломератов Алданского щита // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308, № 1. С. 153-156.
- Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Д.* Поронообразующие минералы. М.: Мир, 1966. Т. 5. 408 с.
- Долгушина И.С.* К вопросу о химизмевольфрамитов одного из редкометальных месторождений Забайкалья // Закономерности поведения редких элементов в породах и минералах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 121-125.
- Дробот Г.Д., Столяров И.С., Политов В.К.* Типохимизм галенитов как поисково-оценочный критерий оловянного оруденения // Разведка и охрана недр. 1991. № 1. С. 16-18.
- Егоров К.Н., Семенова В.Г., Насурдинов Т.Г.* Эволюция химического состава шпинелидов из основной массы кимберлитов трубки «Юбилейная» (Якутия) // Докл. РАН. 1997. Т. 357, № 3. С. 387-389.
- Ефимов А.Ф.* Кларки поронообразующих минералов – фундаментальная основа геохимии // Минеральные кларки и природа их устойчивости: Матер. Всес. сем. Душанбе, 1986. С. 41-43.
- Жердева А.Н., Абулевич В.К.* Минералогия титановых россыпей. М.: Недра, 1964. 240 с.
- Житников А.А., Турчинский В.П.* Элементы-примеси в галените – индикаторы рудно-информационной принадлежности скрытых месторождений // Разведка и охрана недр. 1990. № 6. С. 27-29.
- Загрузина И.А., Пинский Э.М., Савинова И.Б.* Уран в кассiterитах оловорудных месторождений // Зап. ВМО. 1986. Ч. 115, вып. 5. С. 529-542.
- Зарипова С.Ф.* Типоморфные особенности халькопиритов Южного Урала // Межд. симпозиум по прикладной геохимии стран СНГ: Тез. докл. М., 1997. С. 259-261.
- Иванов В.В., Максимюк И.Е.* Кассiterит // Средние содержания элементов-примесей в минералах. М.: Недра, 1973. С. 81-90.
- Илупин И.П.* Химический состав хромшпинелидов и неоднородность Далдынского кимберлитового поля // Геохимия. 1997. № 6. С. 603-608.
- Илупин И.П., Гриффин У.Л., Каминский Ф.В.* Первые данные о цинке в гранатах из кимберлитов Якутии // Докл. АН. 1993. Т. 332, № 1. С. 70-74.
- Илупин И.П., Милашев В.А., Томановская Ю.И., Ебодиков А.Н.* Ильменит из кимберлитов Якутии // Минералогия, геохимия и прогнозирование алмазных месторождений. Л., 1974. С. 5-29.
- Ильинский Г.А., Рыжова Р.И.* Редкие земли в акцессорном цирконе из щелочных пород Туркестано-Алая // Вопросы генезиса эндогенных месторождений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1988. С. 124-135.
- Каминский Ф.В.* О вариациях изотопного состава углерода внутри кристаллов алмаза // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285, № 6. С. 1436-1439.
- Каневский А.Я.* Аксессорные хромшпинелиды – индикаторы рудной специализации мафитовых и ультрамафитовых интрузий на никель и хром: поисковый аспект // Геол. журн. 1992. № 6. С. 118-125.
- Капустин Ю.Л.* Особенности распределения титана, ниобия и тантала в породах и минералах карбонатитовых комплексов // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288, № 5. С. 1204-1209.
- Капустин Ю.Л.* Распределение элементов-примесей в акцессорном цирконе различных генераций из пегматитов // Геохимия. 1985. № 4. С. 514-528.
- Капустин Ю.Л.* Состав апатита из метаморфических пород // Там же. 1986. № 9. С. 1269-1276.
- Карманов Н.С., Теплов С.Н., Добрецов Н.Л., Рошектаев П.А.* Геохимические особенности самородного золота месторождений Восточного Саяна // Геохимия редкоземельных элементов в базитах и гипербазитах. Новосибирск: СО АН СССР, 1985. С. 99-107.
- Карманов Н.С., Теплов С.Н., Моргунов Ю.А.* Элементы-примеси самородного золота и связь россыпей с коренными источниками в одном из рудных районов Забайкалья // Петро-логия и минералогия базитов Сибири. М.: Наука, 1984. С. 111-116.
- Кацельсон Ю.Я.* Бор и некоторые другие элементы-примеси в глауконитах бассейна Дона // Литол. и полезн. ископ. 1985. № 1. С. 49-58.
- Кондауров И.Г.* Сфalerит-галенитовый парагенезис: распределение элементов-примесей (на примере месторождений Садонского района) // Геология и разведка месторождений полезных ископаемых. М.: Изд-во Ун-та дружбы народов, 1985. С. 130-138.
- Коппус А.В., Файзев А.Р.* Свинец во флюорите из эндогенных месторождений СССР // Геохимия. 1985. № 3. С. 340-347.
- Копяткевич М.С., Гончаров Г.Н., Сахоненок В.В., Шаров А.С.* О процессах гипергенных изменений в зоне окисления скарново-шеелит-сульфидного месторождения // Закономерности поведения редких элементов в породах и минералах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 31-43.
- Костровицкий С.И.* Геохимические особенности минералов кимберлитов. Новосибирск: Наука, 1986. 263 с.
- Кравцов Р.Г.* Элементы-примеси в пиритах золотосеребряных месторождений // Геол. и геофизика. 1985. № 3. С. 71-76.
- Красноваев А.А., Холоднов В.В.* Петрологическое значение редкоземельной специализации цирконов и апатитов метаморфитов Урала // Циркон в породах докембра и фанерозоя. М.: Наука, 1985. С. 58-77.
- Кудрина М.А.* Возможность использования элементов-примесей в шеелитах с генетическими и поисковыми целями // Геохимические основы поисков и прогнозирования рудных месторождений. Новосибирск: Наука, 1978. С. 18-26.
- Кузьменко М.В.* Типохимические особенности минералов группы рутила – критерий прогнозной оценки редкометальных месторождений // Перспективная оценка редкоземельных гранитогенных месторождений. М., 1987. С. 47-56.
- Курило М.В., Галий С.А., Бурмистрова В.В.* Формы вхождения серебра в галенитах Нагольного кряжа (Донбасс) // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276, № 2. С. 455-458.
- Ляхович В.В.* Об особенностях содержания рудных элементов в минералах гранитоидов // Сов. геол. 1972. № 12. С. 54-63.
- Ляхович В.В.* Редкие элементы в акцессорных минералах гранитоидов. М.: Недра, 1973. 310 с.

- Ляхович В.В.** Состав минералов – важный поисковый признак // Сов. геол. 1987. № 6. С. 83-90.
- Ляхович В.В., Ляхович Т.Т.** Геохимические особенности биотита // Геохимия. 1987. № 3. С. 339-349.
- Ляхович В.В., Сандомирский А.Я., Ляпунов С.М.** Вольфрам, молибден и олово в гранатах и пироксенах из скарнов Тырыныауза // Геол. руд. месторожд. 1987. Т. 29, № 5. С. 43-54.
- Ляхович В.В., Угер П., Симан П.** Гафний в цирконе гранитов рапакиви // Докл. АН. 1992. Т. 325, № 3. С. 572-575.
- Ляхович Т.Т., Ляхович В.В.** Геохимические особенности роговой обманки // Геохимия. 1985. № 3. С. 331-339.
- Макаров В.П.** Особенности распределения относительных содержаний изотопов свинца // Сов. геол. 1991. № 6. С. 56-61.
- Макеев А.Б., Брянчанинова Н.И., Костоянов А.И.** Минералогия платиноидов из аллювия бассейна реки Печоры // Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов. Сыктывкар, 1998. С. 75-77.
- Макеев А.Б., Крапля Е.А., Брянчанинова Н.И.** Платиноиды в аллювии и россыпях – ключ к поискам коренных месторождений платины в Республике Коми. Сыктывкар, 1996. 44 с.
- Макеев А.Б., Осовецкий Б.М., Черепанов Е.Н., Наумов В.А.** Минералы-спутники алмаза месторождений Рассольниковое и Волынка (Пермская область, Россия) // Геол. руд. месторожд. 1999. Т. 41, № 6. С. 527-545.
- Малахов Д.А.** О зависимости между изотопным составом серы пиритов и содержаниями в них малых элементов в колчеданных месторождениях Маканского рудного поля (Южный Урал) // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273, № 1. С. 200-204.
- Мальцев К.А., Галимов Э.М.** Изотопный состав водорода в алмазах // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308, № 6. С. 1451-1453.
- Марин Ю.Б., Скублов Г.Е., Гульбин Ю.Л.** Минералого-геохимические критерии локального прогнозирования редкometальных месторождений // Минералогическое картирование и индикаторы оруденения. Л.: Наука, 1990. С. 67-94.
- Нестеренко Г.В., Карманов Н.С., Кузнецова А.И. и др.** Комплексное изучение состава самородного золота // Геохимические критерии прогнозной оценки оруденения. Новосибирск: Наука, 1990. С. 57-64.
- Нечаев С.В.** Ниобий-индивидуальное отношение в касситерите как геохимический индикатор глубинности рудообразования в Украинском щите // Геол. журн. 1986. Т. 46, № 5. С. 112-115.
- Нечелюстов Г.Н., Пожарская Л.К.** Эволюция состава пирохлора в одном из карбонатовых комплексов Восточно-Европейской платформы // Минерал. журн. 1986. Т. 8, № 5. С. 38-48.
- Николаева Л.А.** О чём рассказывают золотинки. М.: Недра, 1990. 111 с.
- Ольховая Е.А., Гавриленко В.В.** Элементы-примеси в арсенопиритах касситерит-силикатно-сульфидного месторождения // Вестник ЛГУ. Сер. Геология. География. 1986. Вып. 4. С. 97-100.
- Осипова Г.А.** Определение степени эродированности рудных тел оловянных месторождений по элементам-примесям в касситерите // Геохимические основы поисков и прогнозирования рудных месторождений. Новосибирск: Наука, 1978. С. 60-68.
- Осипова Г.А., Анахов В.В.** Определение глубины эрозионного среза или вскрытия олововорудных штокверковых зон по элементам-примесям в касситерите // Оценка прогнозных ресурсов скрытого эндогенного оруденения по данным геохимических работ. М.: АН СССР, 1983. С. 14-30.
- Осоловецкий Б.М.** Тяжелая фракция аллювия. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1986. 259 с.
- Панова Е.Г.** Сравнительный анализ типоморфных особенностей минералов из месторождений Акчатауского рудного поля // Зап. ВМО. 1997. Ч. 126, № 1. С. 24-37.
- Петровская Н.В.** Самородное золото. М.: Наука, 1973. 345 с.
- Попенко Г.С.** Минералогия золота четвертичных россыпей Узбекистана. Ташкент: ФАН, 1982. 144 с.
- Пухнарович М.М.** Изотопные исследования кислорода магнетитов Сибирской платформы // Геология, поиски и разведка месторождений рудных полезных ископаемых. Иркутск, 1985. С. 15-25.
- Пшеничкин А.Я.** Элементы-примеси пиритов как типоморфный признак золоторудных месторождений // Проблемы геологии и разведки месторождений полезных ископаемых Сибири: Тез. докл. конф. Томск, 1983. С. 186-187.
- Пшеничкин А.Я., Рихванов Л.П.** Морфологические и геохимические особенности пиритов магматогенно-гидротермального и метаморфогенного генезиса // Проблемы метасоматизма и рудообразования Забайкалья. Новосибирск: Наука, 1985. С. 124-129.
- Разин Л.В., Рожков И.С.** К геохимии золота в коре выветривания и биосфере провинции многолетней мерзлоты на Алданском щите // Геохимические исследования золота и редких элементов в Якутии. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 5-22.
- Россовский Л.Н., Матиас В.В., Коноваленко С.И., Салмин Ю.П.** Тантал в турмалинах из пегматитов Памира и Гиндукуша // Геохимия. 1987. № 5. С. 680-684.
- Руб А.К., Руб М.Г.** Распределение редкоземельных элементов в минералах рудоносных гранитов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 2. С. 42-56.
- Руб М.Г., Павлов В.А., Гладков Н.Г., Анишмина Н.А.** Особенности состава оловоносных и вольфрамоносных магматических комплексов и использование их при поисках месторождений // Геохимические основы поисков и прогнозирования рудных месторождений. Новосибирск: Наука, 1978. С. 27-33.
- Руб М.Г., Руб А.К., Салмин Ю.П.** Особенности состава редкоземельных (РЗЭ) и редких элементов цирконов рудоносных гранитоидов // Геохимия. 1994. № 11. С. 1577-1590.
- Руденко С.А.** Типоморфизм циркона и геологическая практика // Закономерности поведения редких элементов в породах и минералах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 76-91.
- Сазонов А.М.** Положение высоких концентраций золота в зональных метаморфических комплексах метабазитов // Геохимические критерии прогнозной оценки оруденения. Новосибирск: Наука, 1990. С. 77-81.
- Сазонов А.М., Кременецкий А.А.** Геохимия золота в метаморфическом комплексе Северного Приладожья // Геохимия. 1994. № 10. С. 1451-1464.
- Самсонова Н.С., Жабин А.Г.** Фациальная геохимическая дифференциация состава галенитов и сфalerитов Квайсинского рудного поля (Центральный Кавказ) // Там же. 1989. № 11. С. 1635-1647.
- Сафонов В.Т.** О содержании герmania в глиноземистых породах и минералах нижнего докембрия // Литол. и полезн. ископ. 1984. № 5. С. 105-110.
- Сахарова М.С., Ряховский В.М., Кривицкая Н.Н., Ряховская С.К.** Генетическое значение микропримесного состава сульфидов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1990. № 5. С. 84-91.
- Серебрицкий А.И., Мигина С.А., Павлов В.П., Тимохина Л.А.** Апатиты северо-восточного сектора Хибинского щелочного массива // Закономерности поведения редких элементов в породах и минералах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 132-140.
- Середкин М.В., Лапутина И.П.** О ритмично-зональном молибдошелите Гумбейского месторождения // Зап. ВМО. Ч. 126, № 1. С. 70-75.
- Силаев В.И., Яковleva О.А., Ивановский В.С.** Генетико-информационное значение проблемы аллювиального золота // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294, № 6. С. 1432-1435.
- Силичев М.К.** Полнота геохимических связей как показатель интенсивности оруденения // Методы интерпретации результатов литохимических поисков. М.: Наука, 1987. С. 123-128.
- Соболев Н.В.** Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1974. 264 с.
- Типоморфизм минералов: Справочник / Ред. Л.В. Чернышева.** М.: Недра, 1989. 560 с.

- Устинов В.И., Аникуна Е.В., Уханов А.В. Хромит, обогащенный платиноидами: изотопный состав кислорода как показатель природы метасоматизирующего флюида в мантийном субстрате // Геохимия. 1995. № 1. С. 150-153.
- Устинов В.И., Уханов А.В., Гриненко В.А. Изотопный состав кислорода минеральной ассоциации оливин-хромшпинелид // Там же. 1989. № 2. С. 306-310.
- Файзиеев А.Р. Иттрий во флюорите из эндогенных проявлений СССР // Там же. № 7. С. 1037-1042.
- Файзиеев А.Р., Копус А.В. Редкие земли во флюорите различного генезиса // Зап. ВМО. 1992. Т. 121, № 1. С. 79-88.
- Файзиеев А.Р., Копус А.В. Уран и торий в флюоритах эндогенных месторождений СССР // Геохимия. 1987. № 12. С. 1751-1759.
- Флеров Б.Л., Дорофеев Д.А. Индий в свинцово-цинковых месторождениях Южно-Верхоянского района // Геохимические исследования золота и редких элементов в Якутии. М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 39-48.
- Фомин Ю.А. Некоторые закономерности распределения радиоактивных элементов в минералах вулканических пород // Геол. журн. 1988. № 6. С. 79-83.
- Шардакова Г.Ю. Редкоземельные элементы в породообразующих минералах Чусовского тоналит-гранодиоритового массива (Средний Урал) // Докл. РАН. 1998. Т. 361, № 1. С. 103-105.
- Шатков Н.Г., Сорокина Н.А., Сорокин Н.Д. Геохимия и типоморфизм флюоритов Акчатау // Закономерности поведения редких элементов в породах и минералах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 125-132.
- Шеремет Е.М., Ильинский М.М., Панов Б.С. Генетическое значение микрозлементов в магнетитах анортозитов и гранитов рапакиви (на примере Украинского щита) // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311, № 4. С. 963-967.
- Шмуков С.Е., Чебуркин А.К., Андреев А.В. Геохимия «сквозных» существующих акцессорных минералов и ее роль в исследовании эндо- и экзогенных геологических процессов // Геол. журн. 1989. № 2. С. 107-114.
- Шубина Н.А., Уханов А.В., Геншафт Ю.С., Колесов Г.М. Редкие и породообразующие элементы в перидотитовых нодулях из базальтов северо-западного Шпицбергена: к проблеме неоднородности верхней мантии // Геохимия. 1997. № 1. С. 21-36.
- Шуколюков Ю.А., Плещаков А.М., Лаврова Л.Д. Беспрецедентно высокое $^3\text{He}/^4\text{He}$ отношение в алмазе из метаморфической породы Кокчетавского массива, Казахстан // Петрология (Россия). 1993. Т. 1, № 1. С. 110-119.
- Хохряков Н.А. Применение шлихового минералого-геохимического метода при прогнозе и поисках золоторудных месторождений // Сов. геол. 1990. № 9. С. 22-28.
- Щербакова Т.Е. Хромшпинелиды из кимберлитов юго-восточного Беломорья и их поисковое значение // Зап. ВМО. 1994. Т. 123, № 2. С. 56-65.
- Щипцов В.В., Цыонь О.В., Желдаков Ю.А. Распределение U-Th-Pb и редкоземельных элементов в апатитах Карелии // Минерал. журн. 1991. Т. 13, № 4. С. 92-98.
- Эшимов Т.Э. Типоморфные особенности пирита Зармитана как минералого-геохимические критерии на прогнозирование золотого оруденения // Узб. геол. журн. 1987. № 3. С. 70-76.
- Юшкин Н.П. Опыт среднемасштабной топоминералогии. Пайхойско-Южноzemельская минералогическая провинция. Л.: Наука, 1980. 376 с.
- Ярцев А.П. Новые данные о типоморфизме галенита свинцово-цинковых проявлений хр. Карагат (Южный Казахстан) // Изв. АН КазССР. Сер. геол. 1989. № 4. С. 30-39.
- Abdalla H.M., Helba H.A., Mohamed F.H. Chemistry of columbite-tantalite minerals in rare metal granitoids, Eastern Desert, Egypt // Miner. Mag. 1998. Vol. 62, No 6. P. 821-836.
- Abdel-Rahman A.F.M. Chlorites in a spectrum of igneous rocks: mineral chemistry and paragenesis // Miner. Mag. 1995. Vol. 59, No 1. P. 129-141.
- Andersen T.B. Inclusion patterns in zoned garnets from Mageroy, north Norway // Miner. Mag. 1984. Vol. 48, No 1. P. 21-26.
- Baldwin J.R. Replacement phenomena in tantalum minerals from rare-metal pegmatites in South Africa and Namibia // Miner. Mag. 1989. Vol. 53, No 5. P. 571-581.
- Beddoe-Stephens B., Fortey N.J. Columbite from the Carrock Fell tungsten deposit // Miner. Mag. 1981. Vol. 44, No 334. P. 217-223.
- Bell B.R., Williamson I.T. Picritic basalts from the Palaeocene lava field of west-central Skye, Scotland: evidence for parental magma compositions // Miner. Mag. 1994. Vol. 58, No 3. P. 347-356.
- Bevan J.C., Mallinson L.G. Zinc- and manganese-bearing chromites and associated grossular from Zimbabwe // Miner. Mag. 1980. Vol. 43, No 328. P. 811-814.
- Bjerg E.A., Brodtkorb M.K., Stumpel E.F. Compositional zoning in Zn-chromites from the Cordillera frontal Range, Argentina // Miner. Mag. 1993. Vol. 57, No 1. P. 131-139.
- Bowell B.J. Gold from Batac mine, St. Just, Cornwall // Miner. Mag. 1992. Vol. 56, No 1. P. 123-124.
- Bowell B.J. Supergene gold mineralogy at Ashanti, Ghana: Implications for the supergene behaviour of gold // Miner. Mag. 1992. Vol. 56, No 4. P. 545-560.
- Boyle R.W. Geochemistry overview // Geophys. and Geochem. Search Met. Ores. Proc. Explor. 77: Int. Symp. Ottawa, 1979. P. 25-31.
- Bramwell M.G. Metamorphic differentiation: a mechanism indicated by zoned kyanite crystals in some rocks from the Lukmanier region, Switzerland // Miner. Mag. 1985. Vol. 49, No 1. P. 59-64.
- Brooks C.K., Gill R.C.O. Compositional variation in the pyroxenes and amphiboles of the Kangerdlugssuaq intrusion, East Greenland: further evidence for the crustal contamination of syenite magma // Miner. Mag. 1982. Vol. 45, No 338. P. 1-9.
- Buckley H.A., Easton A.J., Johnson L.R. Compositional variations in glauconite // Miner. Mag. 1984. Vol. 48, No 1. P. 119-126.
- Buckley H.A., Woolley A.R. Carbonates of the magnesite-siderite series from four carbonatite complexes // Miner. Mag. 1990. Vol. 54, No 3. P. 413-418.
- Burton K.W. Garnet-quartz intergrowths in graphitic pelites: the role of the fluid phase // Miner. Mag. 1986. Vol. 50, No 4. P. 611-620.
- Campbell L.S., Henderson P., Wall F. Rare earth chemistry of perovskite group minerals from the Gardiner Complex, East Greenland // Miner. Mag. 1997. Vol. 61, No 2. P. 197-212.
- Carcangi G., Palomba M., Tamanini M. REE-bearing minerals in the albitites of central Sardinia, Italy // Miner. Mag. 1997. Vol. 61, No 2. P. 271-283.
- Carswell D.A., Wilson R.N., Zhai M. Ultra-high pressure aluminous titanites in carbonate-bearing eclogites at Shuanghe in Dabieshan, central China // Miner. Mag. 1996. Vol. 60, No 3. P. 461-471.
- Chakhmouradian A.R., Mitchell R.H. Lueshite, pyrochlore and monazite-(Ce) from apatite-dolomite carbonatite, Lesnaya Varaka complex, Kola Peninsula, Russia // Miner. Mag. 1998. Vol. 62, No 6. P. 769-782.
- Clark A.M., Fejer E.E., Donaldson J.D., Silver J. The ^{119}Sn Mössbauer spectra, cell dimensions, and minor element contents of some cassiterites // Miner. Mag. 1976. Vol. 40, No 316. P. 895-898.
- Clarke M.C.G., Beddoe-Stephens B. Geochemistry, mineralogy and plate tectonic setting of a Late Cretaceous Sn-W Granite from Sumatra, Indonesia // Miner. Mag. 1987. Vol. 51, No 3. P. 371-387.
- Cousins C.A., Kinloch E.D. Some observations on textures and inclusions in alluvial platinoids // Econ. Geol. 1976. Vol. 71, No 7. P. 1377-1398.
- Craig J.R., Vokes F.M. The metamorphism of pyrite and pyritic ores: an overview // Miner. Mag. 1993. Vol. 57, No 1. P. 3-18.

- Cressey G. Skarn formation between metachalk and agglomerate in the Central hing Complex, Isle of Arran, Scotland // Miner. Mag. 1987. Vol. 51, No 2. P. 231-246.
- Curtis C.D., Pearson M.J., Somogyi V.A. Mineralogy, chemistry, and origin of a concretionary siderite sheet (clay-ironstone band) in the Westphalian of Yorkshire // Miner. Mag. 1975. Vol. 40, No 312. P. 385-393.
- Damman A.H. Mn-silicate skarns from the Gåsborn area, West Bergslagen, central Sweden // Miner. Mag. 1989. Vol. 53, No 5. P. 613-626.
- Damman A.H., Lustenhouwer W.J. Manganese-rich calcic amphiboles of the tremolite-ferroactinolite series // Miner. Mag. 1992. Vol. 56, No 3. P. 391-398.
- Dawson J.B. The nature of the upper mantle // Miner. Mag. 1981. Vol. 44, No 333. P. 1-18.
- Dawson J.B., Smith J.V. Upper-mantle amphiboles: a review // Miner. Mag. 1982. Vol. 45, No 338. P. 35-46.
- Dodge F.C.W. Chlorites from granitic rocks of the central Sierra Nevada batholith, California // Miner. Mag. 1973. Vol. 39, No 306. P. 58-64.
- Duncan A.M., Preston R.M.F. Chemical variation of clinopyroxene phenocrysts from the trachybasaltic lavas of Mount Etna, Sicily // Miner. Mag. 1980. Vol. 43, No 328. P. 765-770.
- Eldson R. Manganano ilmenite from the Leinster Granite, Ireland // Miner. Mag. 1975. Vol. 40, No 312. P. 419-421.
- Ewing R.C. Metamict columbite re-examined // Miner. Mag. 1976. Vol. 40, No 316. P. 898-899.
- Ezepue M.C., Dunham A.C. The composition of sphalerites from Ishiagu, E. Nigeria // Miner. Mag. 1983. Vol. 47, No 3. P. 408-411.
- Frost M.T., Grey I.E., Harrowfield J.R., Mason K. The dependence of alumina and silica contents on the extent of alteration of weathered ilmenites from western Australia // Miner. Mag. 1983. Vol. 47, No 2. P. 201-208.
- Fysh S.A., Ostwald J. A Mössbauer study of some Australian iron ore minerals // Miner. Mag. 1983. Vol. 47, No 2. P. 209-217.
- Gallagher V. Coupled substitutions in schorl-dravite tourmaline: new evidence from SE Ireland // Miner. Mag. 1988. Vol. 52, No 4. P. 637-650.
- Götze J., Kempe U., Habermann D., et al. High-resolution cathodoluminescence combined with SHRIMP ion probe measurements of detrital zircons // Miner. Mag. 1999. Vol. 63, No 2. P. 179-187.
- Graham J., Morris R.C. Tungsten- and antimony-substituted rutile // Miner. Mag. 1973. Vol. 39, No 304. P. 470-473.
- Hall A., Buckley H.A. Ammonium in glauconite and celadonite // Miner. Mag. 1991. Vol. 55, No 2. P. 280-282.
- Hall R.P., Hughes D.J., Friend C.R.L. Complex sequential pyroxene growth in toleitic hyabyssal rocks from southern West Greenland // Miner. Mag. 1986. Vol. 50, No 3. P. 491-502.
- Hamlyn P.R. Chromite alteration in the Panton Sill, East Kimberley Region, Western Australia // Miner. Mag. 1975. Vol. 41, No 310. P. 181-192.
- Hattori K., Burgath K.P., Hart S.R. Os-isotope study of platinum-group minerals in chromitites in Alpine-type ultramafic intrusions and the associated placers in Borneo // Miner. Mag. 1992. Vol. 56, No 2. P. 157-164.
- Hein U.F. Synmetamorphic Variscan siderite mineralization of the Rhenish Massif, Central Europe // Miner. Mag. 1993. Vol. 57, No 3. P. 451-467.
- Heinrich E.W., Levinson A.A. Studies in the mica group, polymorphism among the high silica sericitics // Amer. Miner. 1955. Vol. 40, No 983.
- Hoffman J.F., Long J.V.P. Unusual sector zoning in Lewisian zircons // Miner. Mag. 1984. Vol. 48, No 4. P. 513-517.
- Hogarth D.D. Chemical composition of fluorapatite and associated minerals from skarn near Gatineau, Quebec // Miner. Mag. 1988. Vol. 52, No 3. P. 347-358.
- Ixer R.A., Vaughan D.J. The primary ore mineralogy of the Alderley Edge deposit, Cheshire // Miner. Mag. 1982. Vol. 46, No 341. P. 485-492.
- Ixer R.A., Young B., Stanley C.J. Bismuth-bearing assemblages from the Northern Pennine Orefield // Miner. Mag. 1996. Vol. 60, No 2. P. 317-324.
- Jefferies N.L. The distribution of the rare earth elements within the Carnmenellis Pluton, Cornwall // Miner. Mag. 1985. Vol. 49, No 4. P. 495-504.
- Jones A.P. Mafic silicates from the nepheline syenites of the Motzfeldt centre, South Greenland // Miner. Mag. 1984. Vol. 48, No 1. P. 1-12.
- Kampata M.D., Moreau J., Hertogen J., et al. Megacrysts and ultramafic xenoliths from Kundelungu kimberlites (Shaba, Zaire) // Miner. Mag. 1995. Vol. 59, No 4. P. 661-676.
- Kampata M.D., Nixon P.H., Salemkir J. Monticellite in the Gwena kimberlite (Shaba, Zaire): evidence of late-magmatic crystallization // Miner. Mag. 1994. Vol. 58, No 3. P. 496-501.
- Kanaris-Sotiriou R., Angus N.S. Metasomatic reaction between acid pegmatite and orthopyroxenite at Currywongaun, Connemara, Ireland // Miner. Mag. 1979. Vol. 43, No 328. P. 473-478.
- Khudeir A.A., Haddad M.A.E., Leake B.E. Compositional variation in chromite from the Eastern Desert, Egypt // Miner. Mag. 1992. Vol. 56, No 4. P. 567-574.
- Kucha H., Prohaska W., Stumpf E.F. Deposition and transport of gold by thiosulphates, Veitsch, Austria // Miner. Mag. 1995. Vol. 59, No 2. P. 253-258.
- Kuyumjan R.M. Kyanite-staurolite orthoamphibolite from the Chapada region, Goias, central Brazil // Miner. Mag. 1998. Vol. 62, No 4. P. 501-507.
- Lippard S.J. Petrology of alkali wehrite sills in the Oman Mountains // Miner. Mag. 1984. Vol. 48, No 1. P. 13-20.
- Lyon I.C., Tamana H., Vaughan D.J., et al. Techniques and methodology used in a mineralogical and osmium isotope study of platinum group minerals from alluvial deposits in Colombia, California, Oregon and Alaska // Miner. Mag. 1997. Vol. 61, No 3. P. 367-375.
- Mian J., Le Bas M.J. Sodic amphiboles in fenites from the Loe Shilman carbonatite complex, NW Pakistan // Miner. Mag. 1986. Vol. 50, No 2. P. 187-197.
- Mitchell R.H., Reed S.J.B. Ion microprobe determination of rare earth elements in perovskite from kimberlites and alnöites // Miner. Mag. 1988. Vol. 52, No 3. P. 331-339.
- Mitchell R.H., Vladikin N.V. Rare earth element-bearing tausonite and potassium barium titanates from the Little Murun potassic alkaline complex, Yakutia, Russia // Miner. Mag. 1993. Vol. 57, No 4. P. 651-664.
- Miyake A. Zn-rich staurolite from the Uvete area, central Kenya // Miner. Mag. 1985. Vol. 49, No 4. P. 573-578.
- Mogessie A., Purttscheller F., Tessadri R. Chromite and chrome spinel occurrences from meta-carbonates of the Oetztal-Stubai Complex (northern Tyrol, Austria) // Miner. Mag. 1988. Vol. 52, No 2. P. 229-236.
- Moore J.M., Reid A.M. A Pan-African zincian staurolite imprint on Namaqua quartz-gahnite-sillimanite assemblages // Miner. Mag. 1989. Vol. 53, No 1. P. 63-70.
- Morand V.J. High chromium and vanadium in andalusite, phengite and retrogressive marginite in contact metamorphosed Ba-rich black slate from the Abercrombie Beds, New South Wales, Australia // Miner. Mag. 1990. Vol. 51, No 3. P. 381-391.
- Mork M.B.E. Coronite and eclogite formation in olivine gabbro (Western Norway): reaction paths and garnet zoning // Miner. Mag. 1986. Vol. 50, No 3. P. 417-426.
- Mues-Schumacher U., Keller J., Konova V., Sudaby P. Petrology and age determinations of the ultramafic (lamproitic) rocks from the Yakutut complex, Aldan Shield, Eastern Siberia // Miner. Mag. 1995. Vol. 59, No 3. P. 409-428.
- Murad E. Zoned, birefringent garnets from Thera Island, Santorini Group (Aegean Sea) // Miner. Mag. 1976. Vol. 40, No 315. P. 715-719.
- Murciego A., Sanchez A.G., Dusausoy Y., et al. Geochemistry and EPR of cassiterites from the Iberian Hercynian Massif // Miner. Mag. 1997. Vol. 61, No 3. P. 357-365.

- Neiva A.M.R.* The geochemistry of biotites from granites of northern Portugal with special reference to their tin content // Miner. Mag. 1976. Vol. 40, No 313. P. 453-466.
- Olivier G.R., Gauthier M., Bardoux M.* Palladian gold from the Cauê iron mine, Itabira District, Minas Gerais, Brazil // Miner. Mag. 1994. Vol. 58, No 4. P. 579-587.
- O'Reilly S.Y., Chen D., Griffin W.L., Ryan C.G.* Minor elements in olivine from spinel lherzolite xenoliths: implications for thermobarometry // Miner. Mag. 1997. Vol. 61, No 2. P. 257-269.
- Pan Y., Fleet M.E., Macrae N.D.* Oriented monazite inclusions in apatite porphyroblasts from the Hemlo gold deposit, Ontario, Canada // Miner. Mag. 1993. Vol. 57, No 4. P. 697-707.
- Paterson B.A., Stephens W.E., Herd D.A.* Zoning in granitoid accessory minerals as revealed by backscattered electron imagery // Miner. Mag. 1989. Vol. 53, No 1. P. 55-61.
- Platt R.G.* Perovskite, loparite and Ba-Fe hollandite from the Schryburt Lake carbonatite complex, northwestern Ontario, Canada // Miner. Mag. 1994. Vol. 58, No 1. P. 49-57.
- Platt R.G., Mitchell R.H.* Transition metal rutiles and titanates from the Deadhouse Creek diatreme complex, northwestern Ontario, Canada // Miner. Mag. 1996. Vol. 60, No 3. P. 403-413.
- Polyá D.A.* Compositional variation in wolframites from the Barroca Grande mine, Portugal: evidence for fault-controlled ore formation // Miner. Mag. 1988. Vol. 52, No 4. P. 497-503.
- Rae D.A., Coulson L.M., Chambers A.D.* Metasomatism in the North Qôroq centre, South Greenland: apatite chemistry and rare-earth element transport // Miner. Mag. 1996. Vol. 60, No 1. P. 207-220.
- Read D., Cooper D.C., Arthur J.M.* The composition and distribution of nodular monazite in the Lower Palaeozoic rocks of Great Britain // Miner. Mag. 1987. Vol. 51, No 2. P. 271-280.
- Reed S.J.B.* Ion microprobe analysis - a review of geological applications // Miner. Mag. 1989. Vol. 53, No 1. P. 3-24.
- Reitmeijer F.J.M.* Chemical distinction between igneous and metamorphic orthopyroxenes especially those coexisting with Ca-rich clinopyroxenes: a re-evaluation // Miner. Mag. 1983. Vol. 47, No 2. P. 143-151.
- Rice C.M., Darke K.E., Still J.W.* Tungsten-bearing rutile from the Kori Kollo gold mine, Bolivia // Miner. Mag. 1998. Vol. 62, No 3. P. 421-429.
- Rodgers K.A., Kinny P.D., McGregor V.R.* Iridescent anthophyllite-gedrite from Simiutat, Nuuk district, southern west Greenland: composition, exsolution, age // Miner. Mag. 1996. Vol. 60, No 6. P. 937-947.
- Salviulo G., Secco L., Antonini P., Piccirillo E.M.* C2/c pyroxene from two alkaline sodic suites (Western Ross Embayment - Antarctica): crystal chemical characterization and its petrological significance // Miner. Mag. 1997. Vol. 61, No 3. P. 423-439.
- Scott P.W.* Zoned pyroxenes and amphiboles from camptonites near Gran, Oslo region, Norway // Miner. Mag. 1980. Vol. 43, No 329. P. 913-917.
- Seccombe P.K., Lu J., Andrew A.S., et al.* Nature and evolution of metamorphic fluids associated with turbidite-hosted gold deposits: Hill End goldfield, NSW, Australia // Miner. Mag. 1993. Vol. 57, No 3. P. 423-436.
- Sharma R.S., Sills J.D., Joshi M.* Mineralogy and metamorphic history of norite dykes within granulite facies gneisses from Sand Mata, Rajasthan, NW India // Miner. Mag. 1987. Vol. 51, No 2. P. 207-215.
- Sharma R.S., Windley B.F.* Mineral parageneses and metamorphic reactions in metasedimentary enclaves from the Archaean Gneiss Complex of north-west India // Miner. Mag. 1984. Vol. 48, No 2. P. 195-209.
- Shibata K., Kamioka H., Kaminsky F.V., et al.* Rare element patterns of carbonado and yaku-tite: evidence for their crustal origin // Miner. Mag. 1993. Vol. 57, No 4. P. 607-611.
- Shimizu N., Boyd F.R., Sobolev N.V., Pochilenko N.P.* Chemical zoning of garnets in peridotites and diamonds // Miner. Mag. 1994. Ext. Abstr. P. 831-832.
- Smellie J.A.T.* Compositional variation within staurolite crystals from the Ardara aureole, Co. Donegal, Ireland // Miner. Mag. 1974. Vol. 39, No 306. P. 672-683.
- Smith M., Yardley B.W.D.* The boron isotopic composition of tourmaline as a guide to fluid processes and boron source in the South-west England orefield: an ion microprobe study // Miner. Mag. 1994. Ext. Abstr. P. 856-857.
- Soto J.I., Azanón J.M.* The breakdown of Zn-rich staurolite in a metabasite from the Betic Cordillera (SE Spain) // Miner. Mag. 1993. Vol. 57, No 3. P. 530-533.
- Stanley C.J., Vaughan D.J.* Mineralization in the Bonser vein, Coniston, English Lake District: mineral assemblages, paragenesis, and formation conditions // Miner. Mag. 1982. Vol. 46, No 340. P. 343-350.
- Stumpel E.F., Tarkian M.* Platinum genesis: new mineralogical evidence // Econ. Geol. 1976. Vol. 71, No 7. P. 1451-1460.
- Thompson R.N., Velde D., Leat P.T., et al.* Oligocene lamproite containing an Al-poor, Ti-rich biotite, Middle Park, northwest Colorado, USA // Miner. Mag. 1997. Vol. 61, No 4. P. 557-572.
- Treloar P.J., Colley H.* Variations in F and Cl contents in apatites from magnetite-apatite ores in northern Chile, and their ore-genetic implications // Miner. Mag. 1996. Vol. 60, No 2. P. 285-301.
- Ventura G.D., Bellatreccia F., Williams C.T.* Zr- and LREE-rich titanite from Tre Croci, Vico Volcanic complex (Latium, Italy) // Miner. Mag. 1999. Vol. 63, No 1. P. 123-130.
- Wall F., Le Bas M.J., Srivastava R.K.* Calcite and carbocernaite exsolution and cotectic textures in a Sr, REE-rich carbonatite dyke from Rajasthan, India // Miner. Mag. 1993. Vol. 57, No 3. P. 495-513.
- Wass S.Y.* The origin and petrogenetic significance of hour-glass zoning in titaniferous clinopyroxenes // Miner. Mag. 1973. Vol. 39, No 302. P. 133-144.
- Watt G.R.* High-thorium monazite-(Ce) formed during disequilibrium melting of metapelites under granulite-facies conditions // Miner. Mag. 1995. Vol. 59, No 4. P. 735-743.
- Wilson G.C., Long J.V.P.* The distribution of lithium in some Cornish minerals: ion microprobe measurements // Miner. Mag. 1983. Vol. 47, No 2. P. 191-199.
- Woolley A.R., Platt R.G.* Niobian titanite and eudialyte from the Homba nepheline syenite complex, north Malawi // Miner. Mag. 1992. Vol. 56, No 3. P. 428-430.
- Yazgan E., Mason R.* Orbicular gabbro from near Baskil, southeastern Turkey // Miner. Mag. 1988. Vol. 52, No 2. P. 161-173.
- Zang W., Fyfe W.S., Barnett R.L.* A silver-palladium alloy from the Bahia lateritic gold deposit, Carajás, Brazil // Miner. Mag. 1992. Vol. 56, No 1. P. 47-51.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Алмаз	5
Амфиболы	11
Андалузит	22
Антимонит	24
Апатит	25
Арсенопирит	35
Барит	38
Биотит	39
Вольфрамит	48
Галенит	52
Гематит	58
Гидроксиды железа	59
Глауконит	62
Гранаты	64
Золото	77
Ильменит	84
Кассiterит	90
Кианит	95
Киноварь	96
Колумбит-танталит	98
Корунд	101
Лейкоксен	102
Лопарит	105
Магнетит	108
Монацит	113
Оlivин	118
Перовскит	124
Пирит	127

Пироксены	134
Пиролюзит	148
Пирохлор	149
Пирротин	151
Платиноиды	152
Рутил	157
Сидерит	161
Силлиманит	165
Ставролит	165
Сфалерит	170
Сфен	174
Топаз	180
Турмалин	181
Флюорит	190
Халькопирит	194
Хлоритоид	196
Хлориты	198
Хромшпинелиды	201
Циркон	215
Шеелит	222
Шпинель	224
Эпидот	226
Заключение	230
Библиографический список	231

Научное издание

Борис Михайлович Осовецкий

ТИПОХИМИЗМ ШЛИХОВЫХ МИНЕРАЛОВ: СПРАВОЧНИК

Редактор *Л.А. Богданова*

Технический редактор *Г.А. Ковальчук*

Корректор *Г.А. Гусман*

Компьютерная верстка *Е.В. Чайковской*

ИБ № 234

Лицензия ЛР № 020408 от 16.07.97

Подписано в печать 17.09.2001. Формат 60x84 1/16.

Бум. тип. №1. Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,18.

Уч.-изд. л. 17,5. Тираж 200 экз. Заказ 290.

Издательство Пермского университета
614000. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография Пермского университета
614000. Пермь, ул. Букирева, 15