

В. Л. БАРСУКОВ

ОСНОВНЫЕ
ЧЕРТЫ
ГЕОХИМИИ
ОЛОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО
• НАУКА •

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

В. Л. БАРСУКОВ

ОСНОВНЫЕ
ЧЕРТЫ
ГЕОХИМИИ
ОЛОВА

1057



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1974



УДК 553.45.

В.Л.Барсуков. Основные черты геохимии олова.
М., изд-во "Наука", 1973 г.

Работа посвящена изучению вопросов геохимии олова, охватывающих такие кардинальные проблемы, как источник рудного вещества, способы и условия его переноса гидротермальными растворами и отложения. Обсуждаются вопросы, связанные с металлогенической специализацией гранитоидов. Охарактеризован состав и физико-химические параметры формирования гидротермальных оловорудных месторождений.

Ответственный редактор
В.В. Щербина

Б $\frac{0292-0768}{042 (02)-73}$ 507-73

© Издательство "Наука", 1973 г.

ВВЕДЕНИЕ

В работе излагаются результаты изучения широкого круга вопросов геохимии олова в магматогенных процессах. Эти исследования охватывают изучение таких кардинальных проблем, как источник рудного вещества, способы и условия его переноса гидротермальными растворами и отложения.

Проблема источника рудного вещества является коренной проблемой теории рудообразования. Это обусловило интерес к ней многих специалистов, особенно в области изучения так называемой металлогенической специализации интрузий и причин ее появления, выяснения генетической связи различных типов месторождений полезных ископаемых с различными типами магматических пород и характера ее проявления. Результаты исследований, проведенных в этом направлении С.С.Смирновым, Ю.А.Билибиным, А.П.Виноградовым, В.И.Смирновым, Ф.И.Шипулиным, Н.И.Хитаровым, В.С.Коптевым-Дворниковым, И.Г.Магакьяном, М.Г.Руб, И.Ф.Григорьевым, С.Ф.Луговым, И.Я.Некрасовым, Е.А.Радкевич, О.Д.Левицким, С.Д.Поповым, М.А.Фаворской, И.Н.Томсоном и многими другими учеными, в значительной степени способствовали решению этих проблем. В то же время целый ряд связанных с этой проблемой вопросов еще остается нерешенным и широко обсуждается в научной литературе. Не до конца ясно, является ли металлогеническая специализация гранитоидов в отношении олова характерной только для этого элемента или это общее свойство магматических пород в отношении всех рудных элементов?

Каковы вероятные причины появления металлогенически специализированных гранитоидов и возможная роль при этом коровых и подкоровых процессов?

Каковы условия мобилизации рудного вещества гидротермальными растворами, способы его поступления в них и химизм этих процессов?

Сложность поставленных вопросов не требует пояснений, и автор далек от мысли, что проведенные исследования дают на них исчерпывающие ответы. Но тем не менее полученные результаты, безусловно, позволили существенно уточнить некоторые наши представления и выявить многие новые черты и особенности этих процессов, которые приближают нас к их геохимическому или физико-химическому пониманию.

Изучение условий образования оловянных месторождений и особенностей их формирования теперь уже не может опираться только на петрографо-минералогическое изучение рудных тел и околожильных пород, а требует выявления физико-химических параметров описываемых процессов в их достаточно точном численном выражении.

Это сделало необходимым решать новые задачи в области изучения геохимии олова. Было необходимо выявить химизм процессов формирования оловянных месторождений с получением определенных физико-химических характеристик рудоносных растворов: их состава, температуры, давления, щелочности-кислотности.

Опираясь на полученные характеристики, можно экспериментально изучить возможные формы переноса олова гидротермальными раство-

рами, определить поля их устойчивости и преобладающее значение тех или иных соединений при образовании кварц-касситеритовых и сульфидно-касситеритовых месторождений олова, кроме того, выяснить причины и условия отложения окисных и сульфидных соединений олова при формировании оловянных месторождений.

Расшифровка основных черт химизма процессов рудообразования на оловянных месторождениях выдвинула дополнительную задачу использования полученных данных в практических целях. Быстрое развитие производительных сил в восточных районах нашей страны, которые являются основной минерально-сырьевой базой оловянной промышленности, выявление в этих районах новых оловорудных провинций, открытие целого ряда новых крупных месторождений олова сделало эту задачу особенно актуальной.

В результате расширения масштаба поисковых работ на олово были обнаружены многие сотни минерализованных зон, рудоносность которых оставалась неизвестной, и на первый план выдвинулась необходимость создания достаточно надежных геохимических методов оценки минерализованных зон, их отбраковки и определения масштабов нижележащего, в том числе и слепого оруденения. Знание особенностей химизма процессов рудообразования на оловянных месторождениях позволило подойти к решению этой задачи с новых позиций и привело к созданию нового полуколичественного геохимического метода отбраковки рудных тел и оценки масштаба нижележащего оловянного оруденения, промышленная проверка которого показала его достаточно высокую эффективность.

Фактический материал, положенный в основу проведенных исследований, собирался в основных районах развития оловянных месторождений нашей страны начиная с 1951 г.

Оловянные месторождения, их вещественный состав и околорудные изменения, магматические серии пород в районах развития оловянных месторождений, их металлоносность, геолого-структурное положение месторождений и магматических пород, их возрастные и структурные взаимоотношения изучались в Восточном Казахстане, Восточном Забайкалье, Приморье, Хабаровском крае и в других районах СССР.

Автор глубоко признателен геологам В.А.Ярмолюку, В.В.Онихимовскому, Ю.И.Бакулину, Г.Е.Усанову, А.Г.Егорову, М.М.Николаеву и многим другим без постоянного внимания, интереса и всесторонней помощи которых было бы невозможно осуществление проведенных исследований.

Некоторые разделы основаны на совместных исследованиях, проводившихся вместе с коллегами по работе: Л.В.Дмитриевым, Н.Н.Барановой, А.Г.Волосовым, Н.А.Дурасовой, А.П.Клиңцовой, В.С.Поповой, Т.М.Сущевской, которые оказали существенную помощь в подготовке данной работы и которым автор выражает свою искреннюю благодарность.

Особую благодарность автор выражает академику А.П.Виноградову и профессору В.В.Щербине, которые в течение многих лет проявляли неослабный интерес и всестороннее содействие к проводимым исследованиям.

МЕТАЛЛОНОСНОСТЬ ГРАНИТОИДОВ И ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ МЕТАЛЛОГЕНИИ ОЛОВА

В последние годы изучение металлоносности магматических горных пород приобрело достаточно широкий размах. В литературе все чаще поднимается вопрос о зависимости между содержанием рудных элементов в интрузивных породах и наличием генетически связанных с этими породами рудных месторождений тех же элементов, т.е. обсуждается вопрос о так называемой металлогенической специализации интрузий. Интерес к этой проблеме вполне понятен, так как ее решение имеет как теоретическое, так и большое практическое значение.

Методические трудности подобных исследований, недостаточная определенность критериев генетической связи отдельных месторождений с интрузиями, а также неизбежность некоторого субъективизма в интерпретации полученных данных, поскольку изучавшие эти проблемы ученые придерживаются различных генетических концепций, — все это усложняет решение поставленной задачи и иногда приводит к получению противоречивых результатов. Чтобы в какой-то мере разобраться в этом вопросе, было проведено изучение металлоносности гранитоидных пород по таким ведущим для гидротермальных месторождений рудным элементам, как Sn, В, Pb, Zn; а также систематизирован накопленный материал по Mo и W.

Среди перечисленных рудных элементов олово занимает особое место, так как изучение оловоносности гранитов по существу и положило начало систематическим исследованиям металлоносности гранитоидов, а по содержанию олова в гранитах впервые стали различать "оловоносные" и "неоловоносные" граниты (Барсуков, Павленко, 1956; Барсуков, Дурасова, 1966).

Содержания олова в гранитах устанавливаются в широком диапазоне значений от 2 до 30 г/т и более, хотя в каждом отдельном массиве разброс данных по содержанию олова бывает весьма незначителен (если анализируются разности, не затронутые процессами гибридности или постмагматическими изменениями). Так, например, в средне- и крупнозернистых гранитах Калбинского массива (Восточный Казахстан) содержание Sn колеблется от 20 до 31 г/т при среднем содержании 26 г/т; в амазонитовых гранитах Этыки (Восточное Забайкалье) от 15 до 23 г/т; а в гранитах Кукульбейского интрузивного комплекса (Восточное Забайкалье) в массивах Дурдулгуй и Хангилай-Шилы от 8 до 10 г/т (Иванова, Бутузова, 1968). Частота встречаемости тех или других содержаний олова в гранитах, конечно, различна. Наиболее часто граниты имеют характерное для "неоловоносных гранитов" содержание олова, равное 3-5 г/т. В биотит-роговообманковых гранитах сфен-ортитового типа встречаются только низкие содержания олова, не превышающие, как правило, 5 г/т Sn.

В биотитовых гранитах ильменит-монацитового типа содержания олова встречаются во всем указанном диапазоне значений. Гранитные массивы, не несущие месторождений олова кварц-касситеритового типа, об-

наруживают содержания олова в интервале 3–5 г/т. Гранитные же массивы, с которыми генетически связано кварц–касситеритовое оруденение, хотя ни по возрасту, ни по составу не отличаются от "неоловоносных гранитов", содержат в 3–5 раз большее количество олова – от 10 до 30 г/т (табл. 1–3).

Таблица 1

Содержание Sn, В и РЬ в гранитоидах районов развития кварц–касситеритовых месторождений (в г/т)

Район	Восточный Казахстан (Жалбынский хр.)			Сихотэ–Алинь (зона Центрального структурного шва)			
	Гранодиорит (3 ан.)	Гранит (8 ан.)	Лейкократовый гранит (4 ан.)	Кварцевый диорит (2 ан.)	Графодиорит (3 ан.)	Гранит (17 ан.)	Лейкократовый гранит (2 ан.)
Sn	5	26	17	5	6	10	18
В	-	-	-	17	15	9	4
РЬ	-	-	-	16	16	20	30

Таблица 2

Содержание Sn в "оловоносных" гранитах (в г/т)

Местонахождение	Содержание Sn	Литературный источник
Восточное Забайкалье		
Амазонитовые и биотитовые граниты Этыки	20 (3 ан.)	
Борщевский хр.	26 (35 ан.)	
Дурулгуевский гранит	23	(Иванова, Бутозова, 1968)
Таптанайский гранит	27	То же
Южный Тянь–Шань		
Учкошконский гранит	16 (18 ан.)	
Чехословакия		
Рудногорские граниты	34 (6 ан.)	
Франция	27	(ledwab, 1955)
Швеция, Югославия	37	(Miholic, 1949)
Англия	23	(Butler, 1953)

Среднее 26

Таблица 3

Содержание Sn в "неоловоносных" гранитах

Район	Граниты	Sn, г/т.
Мяо-Чан	Маглой-Анаджаканские (11 ан.)	4,0
	Чалбинские (28 ан.)	3,7
Восточный Казахстан	Черноубинские, Алтай (2 ан.)	3,0
	Гладковские, Калба (3 ан.)	3,0
Восточное Забайкалье	Аленуевские (14 ан.)	2,0
	Кутомарские (21 ан.)	2,5
(Иванова, Бутузова, 1968)	Цогап-Олуевские граниты (32 ан.)	3,2
Саяны	Конкудеро-Мамаканские (3 ан.)	3,4
(Каширин, Легейдо, 1967)	Бiotит-амфиболовые (19 ан.)	3,9
(Onishi, Sandell, 1957)	США; Канады, Японии (81 ан.)	3,0
(Дурасова, 1967)	Горские граниты Чехословакии (2 ан.)	4,5

По данным Ониши и Сенделл (Onishi, Sandell, 1957); "неоловоносные" граниты США, Канады, Японии и других стран содержат 3 г/т олова (среднее из 81 анализа), тогда как "оловоносные" граниты Англии, Швеции, Югославии, по данным Батлера (Butler, 1953) и Михолича (Miholic, 1949), и Франции, по данным Жедваба (Yedwab, 1955), содержат соответственно в среднем 27 и 37 г/т олова. Таким образом, отмеченная закономерность прослеживается практически для всех оловорудных провинций мира.

Изучение распределения олова по интрузивным фазам и фациям гранитоидов в районах развития кварц-касситеритовых месторождений показывает везде повторяющуюся картину. Содержание олова закономерно возрастает от 4-6 г/т в диоритах и гранодиоритах ранних фаз внедрения до 10-30 г/т в крупнозернистых порфиридных биотитовых гранитах главной фазы и сохраняется на достаточно высоком уровне в лейкократовых, часто пегматоидных гранитах третьей фазы. В последних наблюдаются как более высокие, так и несколько пониженные по сравнению с главной фазой содержания олова.

Например, в гранитоидах Калбинского массива (Восточный Казахстан) содержание олова с 3–5 г/т в гранодиоритах первой интрузивной фазы повышается до 26 г/т в крупнозернистых биотитовых гранитах главной второй интрузивной фазы и несколько снижается (до 17 г/т) в крупнозернистых лейкократовых гранитах третьей фазы.

В гранитоидах Центрального структурного шва Сихотэ–Алиня наблюдается иная картина. Содержание олова с 6 г/т в гранодиоритах первой интрузивной фазы повышается до 10 г/т в гранитах главной интрузивной фазы и увеличивается в лейкократовых гранитах третьей фазы до 18 г/т. Эта закономерность характерна и для гранитов сфен–ортитового типа, хотя она проявляется здесь менее четко и на значительно более низких уровнях содержаний олова.

Граниты ильменит–монацитового и сфен–ортитового типа отличаются не только диапазоном возможных содержаний олова, но и характером его распределения в породе (табл. 4–6).

Таблица 4

Содержание Sn в породообразующих минералах оловоносных гранитов (в г/т)

Минерал	Дальний Восток			Восточный Казахстан			Северо-Восточная Якутия *		
	Число ана-лиз	Интервал со-держа-ния	Сред-нее содер-жание	Число ана-лиз	Интервал со-держа-ния	Сред-нее содер-жание	Число ана-лиз	Интервал со-держа-ния	Сред-нее содер-жание
Биотит	40	50–500	260	15	79–390	200	6	52–340	187
Калишпат	37	0,5–10	2,0	4	до 10	–	–	–	–
Плагиоклаз	28	1–24	3,4				–	–	–
Кварц	22	0,5–6,0	0,9	4	до 5	–	–	–	–

* По данным И.Я.Некрасова (1966)

Анализ мономинеральных фракций показывает, что в гранитах ильменит–монацитового типа содержание олова в кварце и полевых шпатах обычно не превышает 5 и 10 г/т соответственно. В биотитах же из разных массивов содержание олова колеблется от 30 до 300 г/т. На долю биотита, таким образом, приходится от 60 до 80% всего заключенного в породе олова, и биотит в гранитах ильменит–монацитового типа выступает практически как единственный минерал–концентратор и основной минерал–носитель олова. Поскольку количество биотита в гранитах обычно варьирует в небольших пределах (7–10%), то уровень содержания олова в биотите практически отражает уровень содержания олова в породе в целом. Это позволяет, особенно если постмагмати-

Таблица 5

Содержание Sn в породообразующих минералах
неоловоносных гранитов (в г/т)

Минералы	Дальний Восток			Восточный Казах- стан			Саяны*		
	Чис- ло ана- ли- зов	Интер- вал содер- жания	Сред- нее содер- жание	Чис- ло ана- ли- зов	Интер- вал содер- жания	Сред- нее со- дер- жание	Чис- ло ана- ли- зов	Интер- вал содер- жания	Сред- нее содер- жание
Биотит	70	3-45	20	4	15-45	33	5	6-12	8,9
Амфибол	26	2-20	8,0	-	-	-	3	15-19	16,5
Пироксен	12	1-14	5,4	-	-	-	3	17-19	17,8
Калишпат	37	0,5-10	2,0						
Плагиоклаз	28	1-24	3,5	3	до 5	-	9	1-2,5	1,6
Кварц	22	0,5-6	0,9	4	до 5	-	3	0,7-1,1	0,9
Магнетит	8	12-52	40	-	-	-	5	32-42	37,4
Сфен	4	230-360	290	-	-	-	4	135-350	246

* По данным К.Ф.Каширина и В.А.Легайдо (1967)

ческими процессами изменен первичный состав породы, судить об оловоносности гранитов не по общему содержанию олова в породе, которое уже не может в этом случае рассматриваться как достоверное, а по его содержанию в сохранившемся биотите. Уровень содержания олова в биотитах "неоловоносных" гранитов обычно не превышает 30-50 г/т, а в биотитах "оловоносных" гранитов содержание олова, как правило, выше 80-100 г/т. Это справедливо главным образом для гранитов основной интрузивной фазы (второй), но часто нарушается в лейкократовых пегматоидных гранитах третьей фазы внедрения. Здесь количество биотита в породе иногда не превышает 1-2%, тогда при низком общем содержании олова в породе, порядка 5-7 г/т, его содержание в биотите достигает достаточно высоких значений (до 100-250 г/т). Это свидетельствует о том, что использовать содержание олова в биотите для оценки общей оловоносности гранита нужно осторожно, с учетом его количественного содержания в породе и при отсутствии других минералов-концентраторов олова.

Кроме того, необходимо иметь в виду, что содержание олова в биотите зависит от его состава. При изучении оловоносности гранитоидов Северо-Востока СССР И.Я.Некрасовым (1966) была установлена прямая зависимость содержания олова в биотите от его железистости. Аналогичная закономерность отмечена нами и для гранитоидов Каибского массива Казахстана (рис. 1; Дмитриев, Барсуков, Дурасова,

Таблица 6

Балансы распределения олова по породообразующим минералам гранитов

	Порода	Минерал	Содержание минералов, %	Содержание в минерале, г/т	Количество Sn, приходящееся на минерал, г/т	% породы, приходящий на минерал
Оловяносные граниты	Биотитовый гранит	Полевой шпат	62	10	6,2	25,0
		Кварц	30	2	0,6	2,5
		Биотит	7	250	17,5	72,5
		Прочие	1	-	-	-
Оловяносные граниты	Биотитовый гранит	Полевой шпат	65	3	1,95	7,0
		Кварц	27	1	0,27	1,0
		Биотит	7	365	25,6	92,0
		Прочие	1	-	-	-
Неоловяносные граниты *	Биотитовый гранит	Плагиоклаз	20,8	2,0	0,41	8,5
		Микроклин	40,1	2,5	0,60	12,5
		Кварц	24,7	0,7	0,17	3,5
		Биотит	11,0	12,0	1,32	27,5
		Сфен	0,5	400,0	2,00	41,7
		Магнетит	1,0	57,5	0,57	11,9
Неоловяносные граниты *	Биотит-амфиболовый гранит	Плагиоклаз	32,7	1,3	0,42	11,7
		Микроклин	35,1	1,2	0,42	11,7
		Кварц	27,3	1,1	0,30	8,3
		Биотит	1,0	5,9	0,06	1,6
		Роговая обманка	2,1	19,0	0,40	11,1
		Сфен	0,5	350,0	1,05	54,2
Магнетит	1,1	39,0	0,46	12,8		

* По данным К.Ф.Каширина и В.А.Легейдо (1967)

1968). Было показано, что существует прямая зависимость содержания олова в биотитах от количества в них Fe^{3+} в шестерной координации.

С ростом отношения $\frac{2 \cdot Fe^{3+}_{VI}}{Mg^{2+}_{VI} + Fe^{2+}_{VI}}$ в биотитах увеличивается содержание олова.

При этом замещение в шестерной координации двухвалентных катионов трехвалентным железом, а также замещение последнего четырехвалентным оловом и титаном компенсируется, с одной стороны,

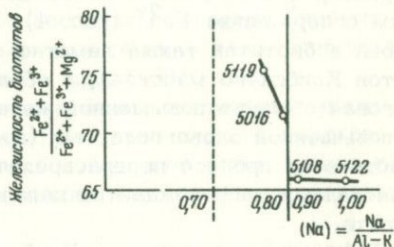
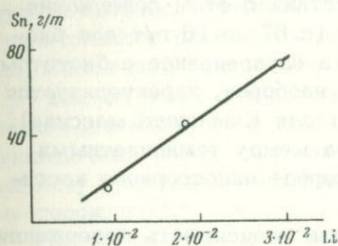
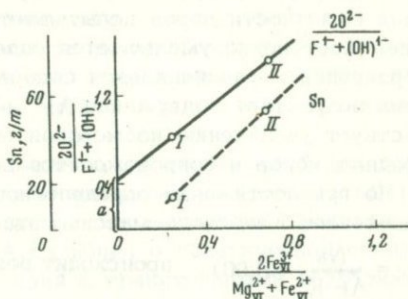
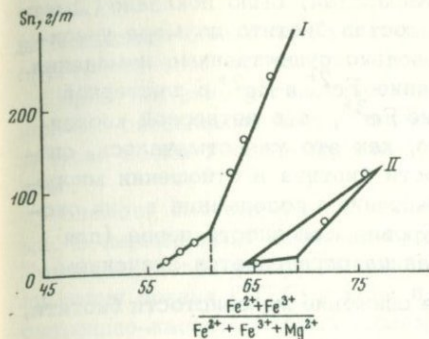


Рис. 1. Зависимость содержания Sn в биотитах от их железистости

I - биотиты из гранитоидов Северо-Востока СССР; II - биотиты из гранитоидов Казахстана

Рис. 2. Зависимость содержания Sn и F от содержания Fe³⁺ в шестерной координации в биотите; I - II (см. рис. 1)

Рис. 3. Зависимость содержаний Sn и Li в биотитах

Рис. 4. Изменение железистости биотитов в зависимости от щелочности пород (по данным Л.В. Дмитриева)

1 - главная фация; 2 - фация повышенной щелочности

заменой анионов F¹⁻ и (OH)¹⁻ на O²⁻, а с другой - замещением Mg²⁺ на Li¹⁺ (рис. 2,3). Изоморфное вхождение олова в биотит было убедительно подтверждено изучением мессбауэровских спектров олова в биотите. Обнаруженный при исследовании синтезированного оловоносного биотита положительный сдвиг спектра олова относительно SnO₂, равный +0,17±0,04 мм/сек, определенно указывает на изоморфное вхождение четырехвалентного олова в структуру биотита в шестерной координации (Барсуков, Дурасова и др., 1970). Все это свидетельствует о том, что увеличение железистости биотитов способствует возрастанию их изоморфной емкости в отношении многозарядных катионов, в частности олова. Но железистость биотита в свою очередь регулируется составом гранитоидного расплава.

На материале Каибского массива (Казахстан) было показано (Дмитриев, Барсуков, Дурасова, 1968), что состав биотита по мере увеличения щелочности пород испытывает довольно существенные изменения. В нем постепенно уменьшается содержание Fe^{2+} и Mg^{2+} в шестерной координации и увеличивается содержание Fe^{3+} , а в четверной координации возрастает содержание Al^{3+} , что, как это уже отмечалось, способствует увеличению изоморфной емкости биотита в отношении многозарядных ионов и сопровождается возрастанием содержания в них олова. Но при достижении определенного уровня щелочности пород (для гранитоидов Каибского массива эта граница определяется значением

$(Na) = \frac{Na}{Al-K} = 0,90$) происходит резкое снижение железистости биотита,

в породе заметно возрастает количество магнетита, появляется роговая обманка, а устойчивая с ней в парагенезисе разность биотита характеризуется резко пониженным содержанием Fe^{3+} и Al^{3+} и повышенным содержанием Fe^{2+} (рис. 4). В соответствии с этим содержание олова в биотитах также заметно снижается (с 67 до 16 г/т для биотитов Каибского массива), а образующаяся в парагенезисе с биотитом роговая обманка повышенной железистости, наоборот, характеризуется и повышенной оловоносностью (до 68 г/т Sn для Каибского массива). Часто этот процесс перераспределения олова между темноцветными минералами сопровождается появлением в породе акцессорного касситерита.

Выявленная на примере Каибского массива зависимость содержания олова в биотите от его железистости и характерное перераспределение олова между биотитом и роговой обманкой при переходе к гранитоидам повышенной щелочности помогают понять и закономерности распределения олова в гранитах сфен-ортитового типа и гранитоидах диоритового ряда, которые существенно отличаются от описанных для ильменит-монацитовых гранитов.

В биотит-роговообманковых гранитах сфен-ортитового типа биотит уже не главный минерал-концентратор олова, кроме того, часто он не является и основным минералом-носителем олова (табл. 5, 6). Среди темноцветных минералов здесь олово уже распределяется между биотитом и роговой обманкой, причем содержание олова в роговой обманке или близко к таковому для биотита, или превосходит его. В качестве главного минерала-концентратора олова в этих породах обычно выступает сфен, содержащий до 475 г/т Sn (Петрова, Легейдо, 1965).

В то же время количество связанного в сфене олова зависит от количественного соотношения в породе сфена и биотита. Чем больше в породе биотита, тем большее количество олова породы с ним связано. Так, с ростом в породе соотношения биотита и сфена от 11:1 до 50:1 количество олова породы, связанного с биотитом, растет от 38 до 82% (Знаменский, Пополитов, Легейдо, 1964). Подобное распределение олова в гранитоидах сфен-ортитового типа надо иметь в виду при оценке оловоносности таких гранитоидов. Это заставляет определять их оловоносность только по общему содержанию олова в породе, хотя накопленные за последние годы сведения указывают, что по крайней мере в

подавляющем большинстве случаев, если не всегда, гранитоиды сфенортитового типа относятся к так называемым неоловоносным гранитам.

Представление о генетической связи кварц-касситеритового оруденения с описанными выше "оловоносными" гранитами, разделяется практически всеми геологами, хотя формы этой связи понимаются неодинаково.

Сложнее обстоит дело с сульфидно-касситеритовыми месторождениями. В первые годы изучения сульфидно-касситеритовых месторождений Тихоокеанского рудного пояса большинство исследователей поддерживало точку зрения С.С.Смирнова и Ю.А.Балибина о генетической связи сульфидно-касситеритовых месторождений с гранитоидными интрузиями повышенной основности. Ряд специалистов разделяют эту точку зрения и в настоящее время. Но в то же время в литературе высказывается и противоположное мнение. Некоторые исследователи генетически связывают сульфидно-касситеритовое оруденение с последними дифференциатами гранитоидного расплава — аляскистыми гранитами, а не с гранитоидами повышенной основности (Доломанова и др., 1963).

Решение этого принципиального вопроса имеет не только теоретическое значение, но и крайне необходимо для практических поисково-разведочных работ, так как принятие той или другой точки зрения по разному ориентирует направление дальнейших поисков новых оловянных месторождений.

Рассмотрим характер магматизма и металлоносность магматических пород Тихоокеанского рудного пояса на примере ряда приуроченных к нему оловорудных районов нашей страны.

В центральном Сихотэ-Алине (Кавалеровский район) в районе развития оловорудных месторождений интрузивные образования (рис. 5) представлены значительными по площади массивами гранитов верхнемелового возраста (92–81 млн. лет), вытянутыми вдоль Центрального структурного шва Сихотэ-Алиня и сопряженных с ним нарушений (горы Арагат, Березовая, Поугоу и др.) (Радкевич и др., 1962; Кигай, 1966). Эти массивы слагаются в основном крупнозернистыми биотитовыми гранитами, реже лейкократовыми разностями, а также гранодиоритами и кварцевыми диоритами.

Геолого-структурное положение гранодиоритов и диоритов, их петрографический облик, наличие постепенного перехода от гранита к диориту, наблюдающегося в массиве горы Березовой и других местах, возрастание основности пород в направлении от центра массивов к их эндоконтактовым зонам — все это свидетельствует о вероятности образования гранодиоритов и диоритов при взаимодействии гранитоидного расплава с вмещающими песчано-сланцевыми породами, т.е. в результате гибризма на месте становления гранитных интрузий. Подтверждает это предположение и распределение в гранитоидах рудных элементов. На рис. 6 видно, что содержание рудных элементов в гранодиоритах занимает промежуточное положение между их содержаниями в гранитах и вмещающих песчано-сланцевых толщах, а в диоритах, близкое к таковому для вмещающих пород, сложных глинистыми сланцами, алевролитами и граувакками.

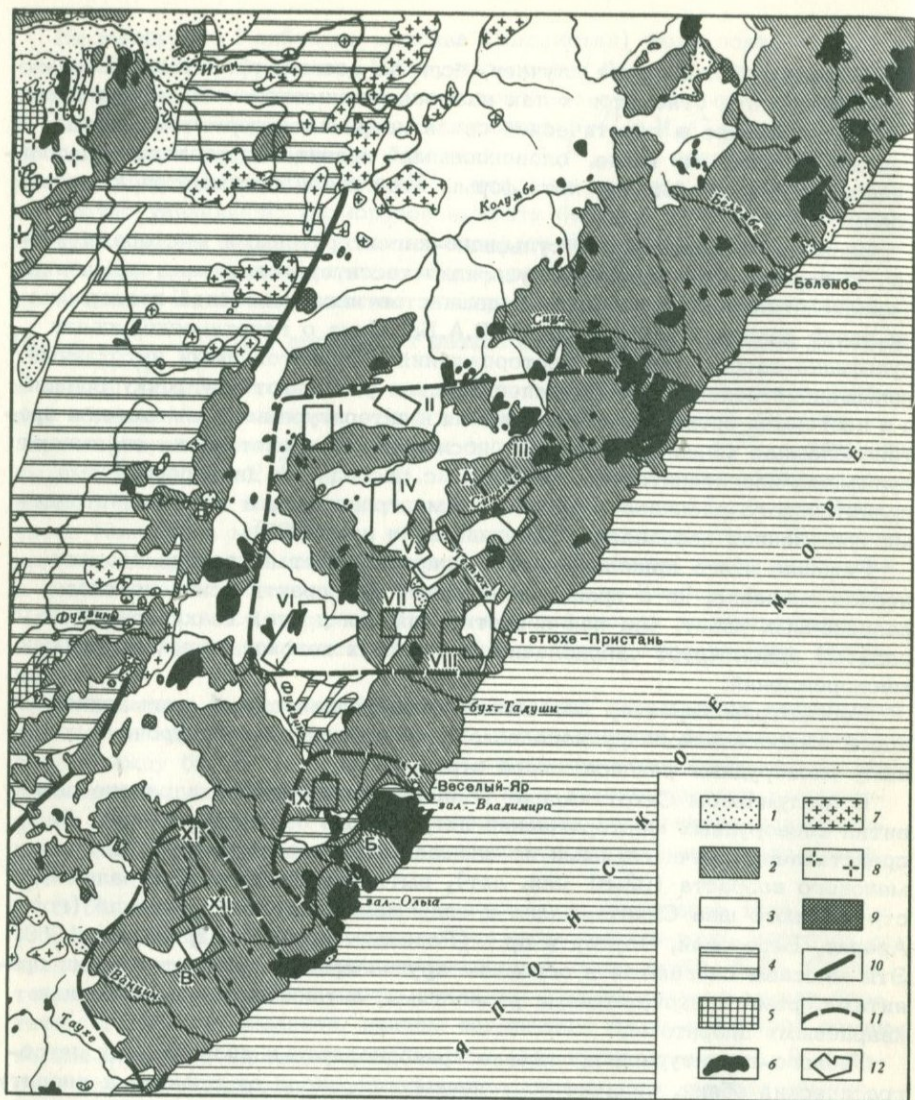
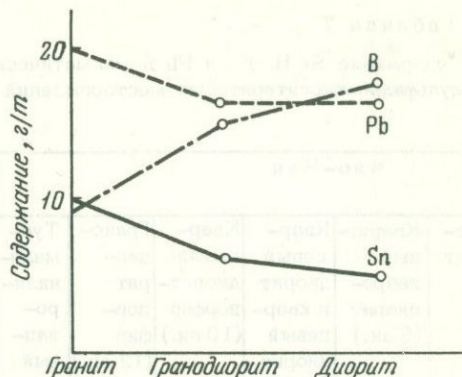


Рис. 5. Схема распределения главных комплексов пород Приморья

1 - послерудная формация - верхнетретичные и четвертичные базальты, эоцен-олигоценные угленосные отложения, рыхлые отложения суйфунской плиоценовой свиты; 2 - верхнемеловые и третичные эффузивы; 3 - осадочные породы мезозойского возраста; 4 - осадочные породы верхнепалеозойского возраста и подчиненные им эффузивы; 5 - породы древнего комплекса - нижнепалеозойские и допалеозойские, местами с перекрывающими их верхнепалеозойскими контактово-метаморфизованными толщами; 6 - верхнемеловые и третичные гранитные интрузивы (нерасчлененные); 7 - мезозойские гранитные интрузивы (нерасчлененные); 8 - палеозойские гранитные интрузивы; 9 - основные и ультраосновные интрузивы верхнемелового возраста; 10 - центральный структурный шов Сихотэ-Алиня; 11 - границы рудных районов: А - Тетюхинского, Б - Ольгинского, В - Пхусун-Ванчинского; 12 - рудные поля

Рис. 6. Распределение Sn, Pb и В в гранитоидах зоны Центрального структурного шва Сихотэ-Алиня



Действительно, если в средне- и крупнозернистых гранитах содержание Sn в среднем около 9 г/т, а Pb — 18 г/т, то в гранодиоритах и диоритах содержание этих элементов снижается до 5–6 г/т Sn и 16 г/т Pb. Во вмещающих же осадочно-метаморфических породах содержится 5 г/т Sn и 13 г/т Pb. Содержание бора в этом ряду пород изменяется в обратную сторону: с 9 г/т в средне- и крупнозернистых гранитах оно увеличивается до 15–17 г/т в гранодиоритах и диоритах, составляя 35 г/т во вмещающих осадочно-метаморфических породах. В лейкократовых дифференциатах гранитоидного расплава содержание Sn составляет 18 г/т, Pb — 30 г/т, а В — 4 г/т. В средне- и крупнозернистых гранитах зоны Центрального структурного шва на северном Сихотэ-Алине (верховые р.Буту) содержания рудных элементов отличаются от таковых в Кавалеровском районе и составляют 13 г/т Sn, 30 г/т В и 23 г/т Pb.

Таким образом, в гранитоидах зоны Центрального структурного шва Сихотэ-Алиня наблюдается характер распределения олова, близкий к гранитоидам Калбинского хребта Восточного Казахстана, но с более низким уровнем содержания олова. Здесь также развиты рудопроявления олова кварц-касситеритового типа, но соответственно значительно меньшего масштаба.

В зоне Сихотэ-Алиньского синклиория, в пределах выделенного М.И.Фаворской и В.А.Баскиной (1969) Иманского блока, в верхне-меловое и третичное время широкое развитие получили кислые и ультракислые эффузивы с абсолютным возрастом в интервале 83–78 млн. лет, тяготеющие к Тадушинскому разлому. Одновременно с этими эффузивами, в иных структурных условиях формируется ряд интрузий гранитоидов повышенной основности, отнесенных В.А.Баскиной к кенцухинской серии (массивы Индолазы, кл. Сухого, Кенцухинский массив и т.д.) с абсолютным возрастом 83–70 млн. лет. Эти массивы также сосредоточены у южной границы блока, где образуют интрузивную цепочку северо-восточного простирания. Трещинные субвулканические образования и штокообразные интрузивные тела в основном слагаются кварцевыми диорит-порфирами и гранодиорит-порфирами, с которыми пространственно и временно связаны рудные жилы сульфидно-касситеритовых месторождений района (рис. 7).

Таблица 7

Содержание Sn, В, F и Pb в магматических породах районов развития сульфидно-касситеритовых месторождений (в г/т)

Элемент	Мяо-Чан					Центральный Сихотэ-Алинь			Северный Сихотэ-Алинь	
	Кварцевый габродиорит (6 ан.)	Кварцевый диорит и кварцевый диорит-монзонит (18 ан.)	Кварцевый диорит-порфир (10 ан.)	Гранодиорит-порфир (12 ан.)	Турмалинизирорваный гранит (4 ан.)	Андезиты (34 ан.)	Дацитовые порфиры (25 ан.)	Гранодиорит-порфиры (14 ан.)	Гранодиоритовые гранит-порфиры (18 ан.)	Кварцевые диориты, кварцевые диорит-порфиры (3 ан.)
Sn	46	7,0 7,2	7,4	11,6	9,5	3,7	8,0	6,1	8,1	20
В	38	23 35	48	130	670	9,7	37,0	23,0	14,0	4
F	800	780 690	600	350	250	-	-	-	-	-
Pb	11	20 17	14	15	18	-	-	10	21	4

В гранитоидах кенцухинской серии пород повышенной основности обнаруживаются достаточно высокие содержания рудных элементов.

В гранодиорит-порфирах содержания Sn колеблются от 4 до 8 г/т, а бора от 16 до 25 г/т. Севернее также в виде полосы северо-восточного простирания, приуроченной к линейной зоне дробления, формируются субвулканические и эффузивные андезит-липаритовые серии пород с абсолютным возрастом 62-54 млн. лет. Они обычно связаны с палеогеновыми вулканическими постройками центрального типа и представлены контрастными породами, либо диоритовыми (дацитовыми) порфиритами, либо калиевыми липаритами.

В породах андезит-липаритовой серии от андезит-базальтов к дацитам происходит значительный рост содержаний олова и бора; от 4 г/т Sn и 12 г/т В в андезит-базальтах и до 9 г/т Sn и 45 г/т В в дацитах, несколько снижаясь затем в липаритах до 7 г/т Sn и 12 г/т В.

В дайках дацитовых порфиритов иногда обнаруживаются значительно более высокие содержания Sn (до 23 г/т), а бора до 132 г/т. Столь же высокие содержания Sn отмечаются и в дайках диорит-порфиритов на Северном Сихотэ-Алине (табл. 7), где, по данным А.В.Палагина и М.В.Мартынюка (1967), в мезозое намечаются два этапа проявления магматической деятельности: 1) сандинский-предсенонский плутонический комплекс, 2) буту-копинский позднемеловой - раннепалеогеновый вулканоплутонический комплекс пород.

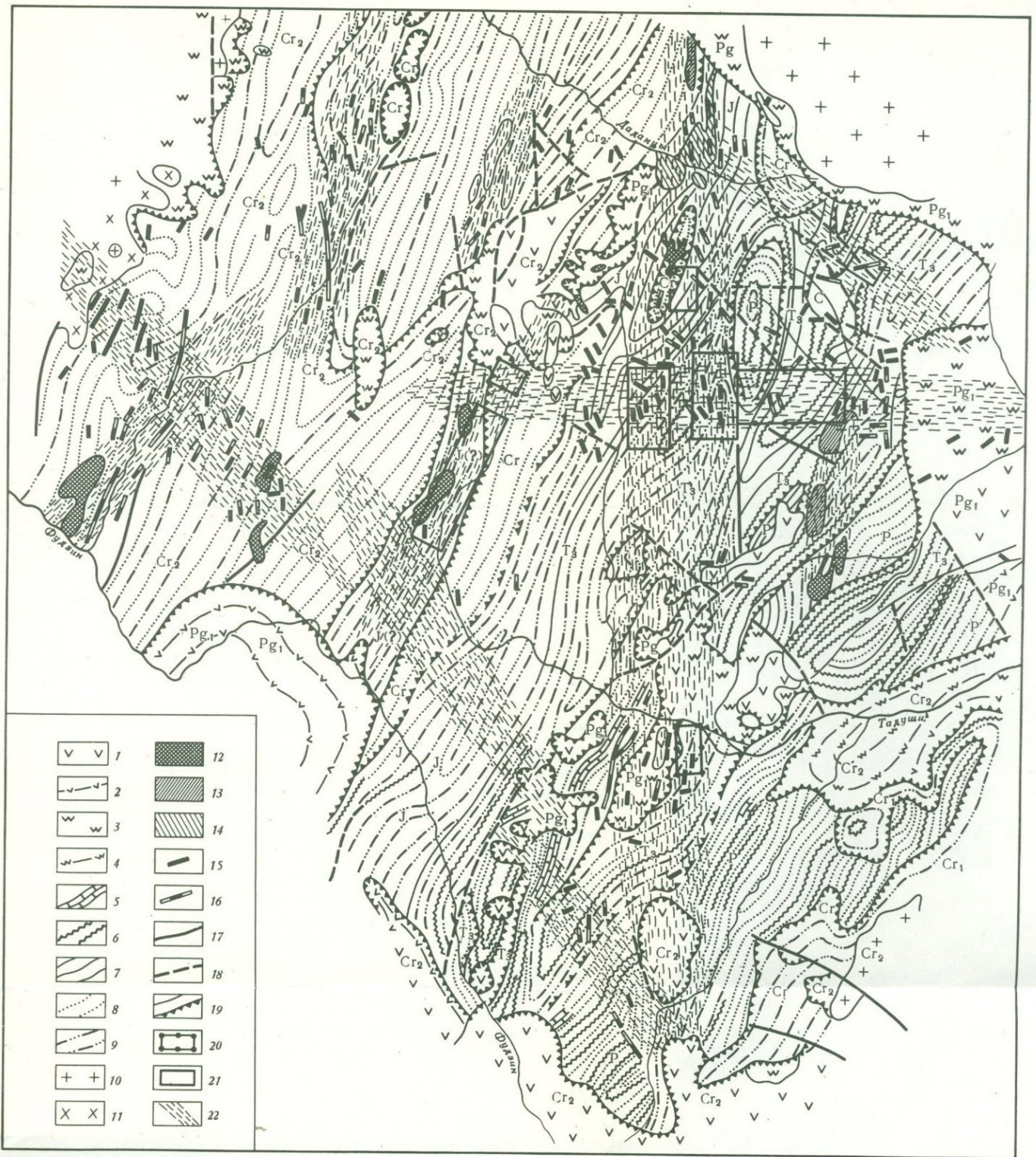


Рис.7. Геолого-структурная схема Кавалеровского рудного района

1 - кварцевые порфиры и их туфы; 2 - туффиты, туфопесчаники, пепловые туфы; 3 - эффузивы среднего состава; 4 - туфогенные породы среднего состава; 5 - известняки; 6 - кремнистые сланцы; 7 - глинистые сланцы и алевролиты; 8 - песчаники; 9 - флишиодная толща; 10 - субвулканические гранит-порфиры; 11 - основного состава; 12 - малые интрузии кислого состава; 13 - дацитовые порфиры; 14 - порфириты; 15 - дайки основные нарушения; 16 - дайки кислого состава; 17 - прослеженные разрывные нарушения; 18 - непрослеженные нарушения; 19 - линия несогласия; 20 - рудные поля касситерит-силикатной формации; 21 - рудные поля касситерит-сульфидной формации; 22 - зоны скрытых разломов фундамента

Формирование предсенонского магматического комплекса связано с периодом общего воздымания территории и интенсивных складчатых движений, обусловивших смену геосинклинальных условий субплатформенными. Этот комплекс представлен исключительно плутонической формой проявления магматизма — крупными батолитоподобными и трещинными интрузиями высокоглиноземистых биотитовых гранитов, аналогичных по составу и петрохимическим особенностям гранитам хунгарийской серии. Предсенонские граниты прорывают готерив-альбские осадочные отложения и повсеместно перекрываются вулканогенными образованиями позднемелового (сенонского) возраста. Абсолютный возраст этих гранитов лежит в интервале 80–97 млн. лет.

Формирование позднемеловой-раннепалеогеновой вулканоплутонической серии связано с периодом интенсивных послескладчатых блоковых движений, сопровождавшихся образованием глубинных разломов. Главной особенностью этой серии является тесная связь наземного вулканизма с гипабиссальными интрузиями. Для нее характерна последовательная смена во времени преимущественно андезито-диоритового магматизма существенно дацито-гранодиоритовым и, наконец, весьма ограниченным риолито-гранитовым.

Андезито-диоритовый эффузивно-интрузивный комплекс охарактеризован 17 определениями абсолютного возраста, дающими цифры от 55 до 91 млн. лет, с преобладающими значениями 75–80 млн. лет.

Возраст дацито-гранодиоритового комплекса по 18 определениям абсолютного возраста дает преобладающее значение в 70–71 млн. лет.

В кварцевых диоритах описываемой территории обнаруживается 15 г/т Sn, 4 г/т В и 4 г/т Pb. В диорит-порфиритах по единичным определениям устанавливается до 31 г/т Sn при сохранении тех же содержаний бора и свинца. С диоритовыми породами пространственно тесно связаны рудопоявления олова сульфидно-касситеритового типа.

По результатам 19 определений абсолютного возраста ранние фазы риолито-гранитового комплекса проявились еще в позднем мелу (65–70 млн. лет), а поздние — в раннем палеогене (45–64 млн. лет). С завершающими фазами риолито-гранитового комплекса тесно ассоциируют рудопоявления Sn и W кварц-касситеритового типа.

В Мяо-Чанском районе развития сульфидно-касситеритовых месторождений (Хабаровский край) мы также встречаемся со сложной картиной магматизма, представленной продуктами различных тектономагматических циклов. В западной части района (рис. 8) располагается крупный батолитоподобный Чалбинский массив крупнозернистых, часто порфиroidных биотит-роговообманковых гранитов, относящийся к верхне-юрскому тектономагматическому циклу с абсолютным возрастом 231–208 млн. лет. Для этих гранитов характерны очень низкие содержания рудных элементов. В них устанавливается 3,7 г/т Sn, 11,5 г/т В и 12,9 г/т Pb. Низкие содержания олова обнаружены и в темноцветных минералах Чалбинских гранитов: 28 г/т Sn в роговых обманках и 31 г/т Sn в биотитах. С Чалбинскими гранитами не связано скольконибудь значительных рудопоявлений олова, в них встречаются лишь единичные и ничтожные по масштабу зонки грейзенизации с несколько повышенным содержанием олова, не имеющие никакого практического значения.

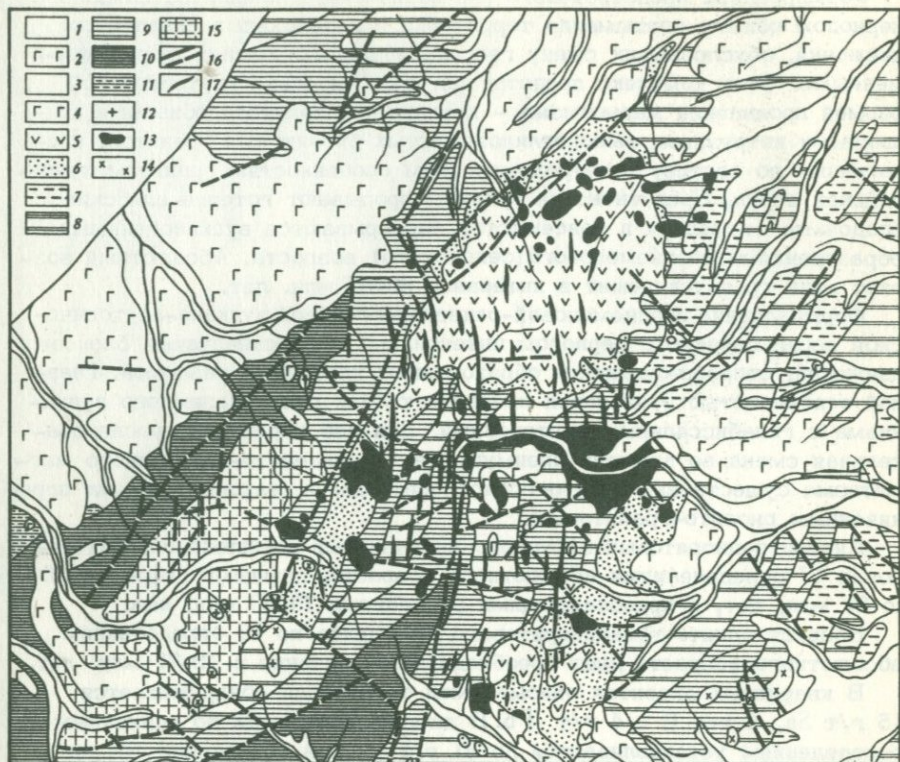


Рис. 8. Схематическая геологическая карта хребта Мяо-Чан (составлена Н.Н. Кошманом по материалам А.Я. Беспалова, И.Я. Зытнера, В.В. Охримовского, Н.К. Осиповой, Н.А. Элова и др.)

Четвертичные образования: 1 – современные аллювиальные отложения, 2 – четвертичные базальты и долериты, 3 – древнечетвертичные аллювиальные и делювиальные отложения; третичные образования: 4 – палеогеновые базальты и долериты; Мезозойские образования: 5 – верхнемеловые эффузивные породы, 6 – нижнемеловые осадочно-вулканогенные породы, 7 – верхнеюрские отложения падалинской свиты, 8 – верхнеюрские отложения силинской свиты, 9 – среднеюрские отложения ульбинской свиты, 10 – среднеюрские отложения хурбинской свиты, 11 – полимиктовые песчаники будюрской свиты; верхнемеловые интрузивные образования: 12 – мелкозернистые граниты и гранит-порфиры; 13 – гранодиориты, кварцевые диориты, кварцевые диоритовые пофиры; кварцевые габбро и др., 14 – пироксен-содержащие граниты и гранодиориты, 15 – средне- и крупнозернистые граниты; 16 – тектонические нарушения; 17 – зоны минерализованных пород

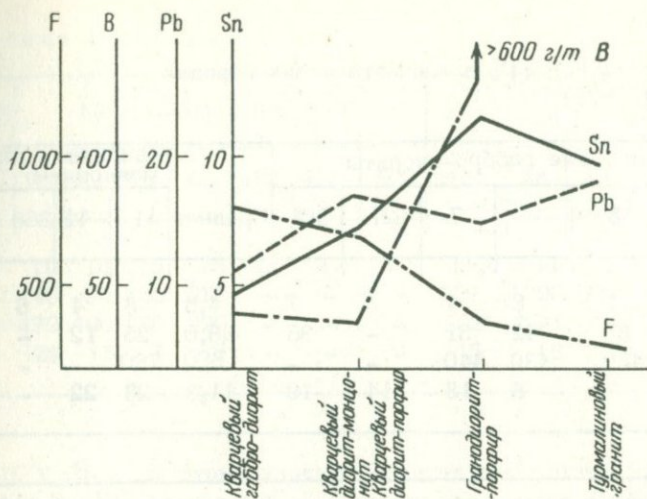


Рис. 9. Распределение Sn, Pb, B и F в верхнемеловых магматических породах Мяо-Чана

Восточнее Чалбинского массива гранитов, в пределах относительно опущенного Мяо-Чанского тектонического блока, сложенного песчано-сланцевыми отложениями юры, смятыми в антиклинальную складку северо-восточного простирания и несогласно перекрытыми нижнемеловыми образованиями, в верхнемеловое время отмечается интенсивное проявление магматизма (в интервале 100-73 млн. лет).

К местам изгиба простирания складчатых структур, к поперечным к складчатости зонам трещиноватости приурочены цепочки массивов (в пределах описываемого блока их три), сложенных главным образом кварцевыми диорит-монцититами и кварцевыми диоритами с переходом в алофизах в кварцевые диорит-порфиры. Значительно меньше распространены кварцевые габбро-диориты и гранодиориты. Здесь же встречаются единичные дайки турмалиносодержащих гранит-порфиров и турмалиновых гранитов, секущих гранитоиды повышенной основности.

У западной границы блока располагаются субвулканические иногда весьма крупные тела диорит-порфиров, секущиеся турмалиносодержащими гранодиорит-порфирами. Вдоль ограничивающих блок разломов наблюдается широкое развитие средних по составу эффузивов, выделяемых в амутскую свиту, сложенную порфиритами и их туфами.

Металлоносность магматических пород Мяо-Чана характеризуется следующими данными (рис. 9, табл. 7,8). В кварцевых габбро-диоритах содержится 4,6 г/т Sn, 38 г/т B.

В кварцевых диорит-монцититах обнаруживается 7,0 г/т Sn и 24,0 г/т B.

В субвулканических кварцевых диорит-порфирах обнаружено 7,5 г/т Sn, 34 г/т B. В гранодиорит-порфирах устанавливается уже 12 г/т Sn,

Таблица 8

Содержание Sn, F, B и Pb в магматических породах
Мяо-Чана (в г/т)

Порода	Кварцевые габбро-диориты						Среднее	Кварцевые диорит-монцитоны			
	1	5	6	7	227	364		11	44	366	381
Sn	6	1	8	1	5	7	4,6	8	4	6	4
B	52	30	42	31	-	35	38,0	25	12	-	35
F	1800	480	480	440	-	-	800	780	-	-	-
Pb	7	7	8	13	14	19	11,3	23	22	-	14

Порода	Кварцевые диорит-монцитоны														Среднее
	382	383	386	502	503	504	505	512	535	536	537	538	540a	540б	
Sn	4	5	7	6	6	6	5	4	6	6	5	5	6	7	5,3
B	35	33	14	-	-	-	-	13	19	13	17	15	12	22	23,4
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	15	29	-	32	24	32	36	10	17	15	23	45	13	20	20,6

Порода	Кварцевые диорит-монцитоны с наложенной калишпатизацией								Среднее	Общее среднее
	3	231	443	474	45	11				
Sn	10	12	10	13	18	8	12	7,0		
B	23	27	-	29	-	25	26	24		
F	-	-	-	-	-	-	-	-		
Pb	8	9	19	13	24	23	16	19		

Порода	Кварцевые диорит-порфиры										Среднее
	17	19	21	41	420	421	506	508	517	518	
Sn	6	7	6	13	6	8	9	6	7	6	7,4
B	16	18	54	74	-	34	-	35	50	17	48,0
F	550	910	470	450	-	-	-	-	-	-	595
Pb	9	11	16	12	-	8	23	19	18	10	14,0

Таблица 8 (окончание)

Порода	Грано-диорит-порфиры							Сред- нее	Турмалинизирован- ный гранит				Сред- нее
	№ об- разца	18	22	40	42	412	419		500	38	43	183	
Sn	10	8	13	15	13	12	10	11,6	11	9	9	9	9,5
B	45	80	130	210	-	-	-	129	1000	500	500	-	666
F	470	460	260	220	-	-	-	352	500	Сл.	-	-	250
Pb	23	15	7	15	-	-	-	15	16	15	24	-	18,3

130 г/т В. В турмалиновых гранитах отмечается 9,5 г/т Sn, 670 г/т В. На том же рис. 9 показано изменение содержаний в описываемых породах фтора и свинца.

Характерно, что последовательный рост содержаний олова от габбро-диорита к гранодиорит-порфиру сопровождается закономерным уменьшением содержаний фтора с 800 до 350 г/т, хотя при этом общий уровень его содержаний остается достаточно высоким.

Близкий характер развития магматизма и металлоносности гранитоидов установлен С.Ф.Луговым (1962) и Н.Я.Некрасовым (1966) для районов распространения сульфидно-касситеритовых месторождений на Северо-Востоке страны.

В отличие от кислых гранитоидов в гранитоидах повышенной основности олово концентрируется как в биотите, так и в роговой обманке, причем если в кварцевых габбро-диоритах его содержание в роговой обманке колеблется от 4 до 17 г/т, составляя в среднем 8 г/т, то в кварцевых диорит-мондонитах содержание олова в роговых обманках поднимается до 44 г/т, а в биотитах до 51 г/т.

Если для кварц-касситеритового оруденения характерна связь с нормальными и аляскитовыми гранитами повышенной оловоносности и по мере роста основности пород в этих районах содержание олова снижается, то для сульфидно-касситеритового оруденения, характерна связь с оловоносными гранитоидами повышенной основности. В то же время как в тех, так и в других районах оруденение связывается с гранитоидами, содержащими в своих разностях неизменных приконтактовыми или постмагматическими процессами в 3-5 раз большее количество олова, чем его среднее содержание для этих типов пород. Следовательно, в отношении олова можно с уверенностью говорить о проявлении "металлогенической специализации" гранитоидов. Обнаружение "оловоносных гранитоидов", конечно, еще не свидетельствует об обязательном нахождении вблизи них промышленных месторождений олова, но, являясь постоянным спутником последних, свидетельствует о потенциальной возможности образования в этом районе оловянных месторождений, что уже относится к прямым геохимическим признакам выделения перспективных районов поисков месторождений олова.

Естественно возникает вопрос о том, является ли наличие металлогенической специализации магматических пород в отношении олова специфической чертой характерной только для этого рудного элемента или это общая закономерность для всех рудных элементов, как утверждают некоторые исследователи (Коптев-Дворников, Руб и др., 1964) и ей можно пользоваться при выделении перспективных районов поисков месторождений и других металлов.

Чтобы в какой-то мере разобраться в этом вопросе был систематизирован накопленный нами и другими исследователями большой фактический материал о зависимости между содержанием в гранитоидах ряда ведущих для гидротермальных месторождений рудных элементов (В, Мо, W, Рb и Zп) и наличием генетически связанных с ними месторождений тех же элементов. Рассмотрим эти данные последовательно по каждому из перечисленных рудных элементов.

Бор. Имеющийся материал по боросодержанию магматогенных пород (Landergren, 1945; Черепанов, 1967) обобщен в монографии (Александров, Барсуков, Шербина, 1968), где показано, что по содержанию бора можно выделить две группы гранитоидов. С первой группой гранитоидов, которые в своих разностях, незатронутых постмагматическими изменениями, содержат 3–12 г/т бора, не связано каких-либо существенных боропроявлений.

В то же время с гранитоидами второй группы, отличающимися повышенным содержанием бора (более 25–30 г/т), обычно связаны месторождения гипогенных боратов, боросиликатов или боро-алюмосиликатов.

Так, небороносные юрские гранитоиды Мяо-Чана (Хабаровский край) содержат в среднем 11 г/т В. Верхнемеловые гранитоиды того же района, с которыми связано образование крупных метасоматических кварц-турмалиновых полей и рудоносных кварц-турмалиновых зон, обнаруживают от 26 до 39 г/т В. По данным С.Ф.Лугова (1962), устанавливается содержание бора (в г/т): в бороносных верхнемеловых гранитах Чукотки 250, в гранодиоритах 300 и в кварцевых диоритах 180. Из приведенных данных видно, что металлогеническая специализация гранитоидов в отношении бора выражена достаточно ярко; гранитоиды, с которыми генетически связаны боропроявления, содержат в 3–5 раз больше бора, чем те с которыми нет генетически связанных месторождений бора.

Молибден. А.В.Рабинович и др. (1958) указывают, что интрузии гранитоидов Забайкалья, с которыми парагенетически и, вероятно, генетически связано молибденовое оруденение, не отличаются повышенным содержанием этого элемента. Отмечается только, что в пределах каждого интрузивного комплекса наблюдается увеличение содержания молибдена от более древних к более молодым гранитам. Так, в относительно древних (аленуевских, алдыкачанских и этыкинских) гранитах Забайкалья содержится 0,6–0,7 г/т молибдена, а в более молодых шахтаминских гранодиоритах и дурулгуевских гранитах содержание молибдена повышается до 1,2–1,4 г/т, но молибденовое оруденение по крайней мере парагенетически связано только с шахтаминскими гранодиоритами и не связано с дурулгуевскими гранитами.

Детальное изучение распределения молибдена в гранитоидах Восточного Забайкалья на огромном фактическом материале было проведено Л.В. Гаусоном и др. (1970). В результате этих работ было установлено, что содержание молибдена в гранитоидах разного возраста примерно одинаково. В протерозойских гранитоидах содержание молибдена колеблется в узких пределах: 1,7–2,8 г/т, в палеозойских 1,8–2,8 г/т, а в мезозойских 1,6–2,8 г/т. Не зависит уровень содержания в гранитоидах молибдена и от наличия или отсутствия генетически связанных с ними молибденовых рудопроявлений. Например, среди мезозойских гранитоидов, в породах куналейского интрузивного комплекса, с которым не связываются молибденовые рудопроявления, среднее содержание молибдена равно 2,8 г/т, а в породах рудоносного амаканского комплекса 2,5 г/т, гуджирского 2,4 г/т и амуджикано-сретенского 1,6 г/т.

Л.В. Таусон (1961) приводит сходные данные по содержанию молибдена и в гранитоидах Сусамырского хребта в Киргизии. В породах первой интрузивной фазы Сусамырского батолита (кварцевый диорит, диорит, габбро-диорит) содержание молибдена достаточно равномерное, в среднем 0,4 г/т. Его содержание в гранитоидах главной интрузивной фазы колеблется от 0,3 до 1,4 г/т и в среднем равно 0,6 г/т, а в лейкократовых гранитах третьей интрузивной фазы оно колеблется от 0,3 до 1,3 г/т и в среднем равно 0,5 г/т. С последней интрузивной фазой Сусамырского батолита гранитоидов генетически связана незначительная по масштабам молибденовая минерализация. Содержание молибдена в биотитовых гранитах Боортеке-Кавакского типа и в гранитоидах Киргизского хребта, по тем же данным, в среднем равно 0,5 г/т. Л.В. Таусон (1961) подчеркивает, что содержание молибдена в ряду дифференциатов крупных магматических очагов гранитоидного состава практически остается постоянным.

З.В. Студеникова и др. (1960), изучавшие распределение молибдена в гранитоидах Кавказа, отмечают однообразное и монотонное распределение этого элемента не только в гранитоидах генетически связанных серий, но даже и в породах разной основности. Содержание молибдена в аляскитовых, двуслюдяных, микроклиновых, биотитовых гранитах и гранодиоритах гранитоидного комплекса Главного хребта практически одинаково и равно 1,0 г/т. Несколько большие содержания молибдена (в среднем 2,5 г/т) обнаруживают лишь диориты и кварцевые диориты.

Г.Ф. Иванова (1968) на основании изучения большого материала по металлоносности гранитоидов Восточного Забайкалья также пришла к выводу о независимости содержания молибдена в гранитах от наличия или отсутствия связанных с ними молибденовых месторождений. Содержание молибдена в неизмененных вторичными процессами абиссальных гранитах Цаган-Олуйского и Кондуйского массивов, в гиабиссальных гранитах Дурулгуевского и Таптанайского массивов, а также в гранитах аленуевского комплекса везде одинаково – 1,0–1,2 г/т.

Такое же содержание молибдена (1,0–1,5 г/т) устанавливается в гранитоидах Мяо-Чана Хабаровского края, хотя молибденовое оруденение в районе практически отсутствует.

В то же время в ряде работ (Покалов, Пастухов, 1961; Покалов, Зилов, 1962; Казицин и др., 1962) имеются указания на проявление в некоторых районах Казахстана и Забайкалья металлогенической специализации гранитоидов в отношении молибдена, где содержание его в металлоносных гранитоидах в два-три раза выше среднего для этого типа пород, хотя в этом случае нет твердой уверенности в том, что это повышение содержания молибдена не связано с наложением постмагматических процессов.

Полученные данные свидетельствуют о том, что гранитоиды, генетически связанные с рудопроявлениями молибдена, по содержанию в них молибдена не отличаются от гранитоидов, не связанных с рудопроявлениями этого элемента и не отличаются от среднего содержания молибдена, характерного для этого типа пород.

Вольфрам. А.П.Виноградов (1958) установил, что в гранитоидах среднего состава содержится 1,9 г/т вольфрама, тогда как в кислых — 2,4 г/т.

По данным З.В.Студениковой и др. (1960), содержание вольфрама в гранитоидном комплексе Главного Кавказского хребта и в уруштенском древнем комплексе гранитоидов одинаково, в габбро-диоритах, диоритах, кварцевых диоритах, гранодиоритах, плагиогранитах, микроклиновых и двуслюдяных гранитах оно колеблется от 1,5 до 1,8 г/т с некоторым повышением содержания до 2,2–2,7 г/т в аляскитовых гранитах. Содержание вольфрама в неизменных вторичными процессами гранитоидах не коррелируется с наличием или отсутствием вольфрама в рудопроявлениях, генетически связанных с этими породами.

Г.Ф.Иванова и Е.Г.Бутузова доказали (1968) отсутствие металлогенической специализации гранитов по вольфраму для гранитоидов Восточного Забайкалья. В неизменных вторичными процессами разностях всех изученных массивов (тех же, в которых было изучено распределение молибдена) содержание вольфрама достаточно однообразно (около 1,2 г/т) и не зависит от наличия или отсутствия генетически связанного с этими массивами вольфрамового оруденения.

В гранитоидах Мяо-Чана разного возраста и состава содержание вольфрама также весьма однообразно (1–2 г/т) и не связано с наличием или отсутствием вольфрамового оруденения.

Из приведенного материала следует, что металлогенической специализации гранитоидов в отношении вольфрама, по-видимому, нет.

Свинец и цинк. По данным Л.В.Таусона (1961), в диоритах и габбро-диоритах первой интрузивной фазы главного каледонского комплекса гранитоидов Сусамырского батолита содержится в среднем 27 г/т Рb и 49 г/т Zn при весьма незначительных колебаниях их содержаний.

В гранитоидах главной интрузивной фазы хр. Северный Кавактау содержится 25 г/т Рb и 59 г/т Zn; хр. Джумгол (западная часть) — 26 г/т Рb и 56 г/т Zn; хр. Джумгол (восточная часть) — 20 г/т Рb и 60 г/т Zn. В среднем по второй интрузивной фазе содержится 25 г/т Рb и 56 г/т Zn. В лейкократовых гранитах третьей интрузивной фазы Сусамырского батолита обнаружено 34 г/т Рb и 30 г/т Zn. В диоритах первой интрузивной фазы Киргизского хребта установлено содержа-

ние Рb 21 г/т и Zn 68 г/т. В гранитоидах второй интрузивной фазы (гранит и гранодиорит) содержится 22 г/т Рb и 43 г/т Zn, а в лейкократовых гранитах третьей интрузивной фазы — 31 г/т Рb и 35 г/т Zn. С каледонскими гранитоидами Сусамырского и Киргизского хребтов не связано полиметаллических рудопроявлений.

А.В. Рабинович и др. (1958) указывают, что кварцевые диориты (Восточное Забайкалье), с которыми генетически связывают полиметаллическое оруденение Шахтамы, и граниты Малого Соктуя, связанные с молибденовым и оловянным оруденениями, содержат соответственно 20 и 28 г/т Рb. К сожалению, не отмечается характер и интенсивность постмагматических изменений гранитоидов в анализировавшихся образцах.

Изучение металлоносности гранитоидов Мяо-Чанского района Хабаровского края позволило выяснить, что юрские биотит-роговообманковые граниты Чалбинского массива содержат 13 г/т Рb и 30 г/т Zn. В верхнемеловых гранитоидах повышенной основности (Силинская группа) в ряду кварцевый диорит — диорит-монцонит-габбро-диорит содержание свинца уменьшается с 19 до 10 г/т, а содержание цинка возрастает до 68 г/т. В комагматичных кварцевых диорит-порфирах и гранодиорит-порфирах содержание свинца составляет соответственно 13 и 18 г/т. В лейкократовых пегматоидных гранитах и гранит-порфирах, прорывающих как Чалбинские гранитоиды, так и расположенные восточнее гранитоиды Силинской группы, содержание свинца возрастает до 28 г/т, а содержание цинка падает до 28 г/т. В то же время сульфидное оруденение этого района по полученным данным (Барсуков, Дурасова, 1966) генетически связано с гранитоидами повышенной основности Силинской группы и не связано с чалбинскими гранитоидами.

Таким образом, анализ накопленных материалов показывает, что в отношении олова и бора можно говорить о наличии металлогенической специализации интрузий, что является прямым геохимическим признаком для выделения перспективных районов поисков месторождений этих элементов. В то же время устанавливается отсутствие явной металлогенической специализации интрузий в отношении вольфрама, молибдена, свинца и цинка.

Следовательно, металлогеническая специализация интрузий является не общим правилом и не свойственна всем рудным элементам. Металлогеническая специализация гранитоидов характерна только для ограниченного круга элементов и только для них может использоваться в практических целях.

О причинах металлогенической специализации гранитоидов

В чем же причина ограниченного проявления металлогенической специализации гранитоидов? Почему она проявляется в отношении одних и не проявляется в отношении других элементов?

С полной определенностью ответить на эти вопросы пока еще не представляется возможным, но накопленный к настоящему времени материал позволяет высказать в этом отношении ряд соображений.

Точка зрения о преимущественно палинггенном образовании, по крайней мере батолитоподобных массивов гранитов сейчас практически является общепринятой. Поэтому естественно прежде всего обратиться к сравнению содержаний рудных элементов в гранитоидах и осадочно-метаморфических породах.

Содержание Mo, W, Pb и Zn как в "рудоносных", так и в "нерудоносных" гранитоидах практически одинаково, хотя, конечно, и наблюдаются некоторые колебания в содержаниях. В этой связи надо отметить их одинаковое среднее содержание в гранитоидах и осадочно-метаморфических породах: для молибдена соответственно 1 и 2 г/т, для вольфрама 1,5 и 2 г/т, для свинца 20 и 20 г/т и для цинка 60 и 80 г/т. Правда, в некоторых осадочно-метаморфических породах, обогащенных органическим веществом, отмечается значительное повышение содержания некоторых из этих элементов (например, молибден), но характер изменения в них содержания рудных элементов при прогрессивном метаморфизме и анатексисе остается неясным. Сам же факт практического отсутствия металлогенической специализации гранитоидов в отношении молибдена (а также W, Pb и Zn) свидетельствует о малой вероятности обогащения гранитоидных расплавов за счет фиксируемых в осадочных породах органикой рудных элементов. Может быть указано по крайней мере три причины отсутствия металлогенической специализации гранитоидов в отношении указанных элементов: 1) достаточно равномерное содержание этих элементов в песчано-сланцевых породах, подвергающихся палинггенезу; 2) нивелирование содержаний этих элементов в осадочных породах при их прогрессивном метаморфизме и анатексисе; 3) парагенетическая, а не генетическая связь месторождений этих металлов с интрузивными породами и независимость источников рудных элементов в интрузиях и месторождениях. Выяснение же относительной роли этих причин пока что остается задачей будущего. На рис. 10 представлена гистограмма распределения в изверженных и осадочно-метаморфических породах олова. Основной максимум частоты встречаемости содержаний олова в гранитах определяется характерной для "неоловоносных" гранитов цифрой в 3,5 г/т Sn. Основной максимум частоты встречаемости содержаний олова в осадочно-метаморфических породах имеет близкое значение - 4,8 г/т Sn. По данным И.П.Говорова, М.А.Мишкина и др. (1970), содержание олова в метаморфических породах фундамента складчатых зон Приморья, которые, по-видимому, являются наиболее вероятной областью зарождения палинггенных расплавов, зависит от их структурно-тектонического положения. Ими установлено существенное различие содержаний олова в метаморфических породах эвгеосинклинальных и миогеосинклинальных участков развития коры. Если для первых (натровый тип) среднее содержание олова равно 3,5 г/т, то для вторых (калиевый тип) - 5,2 - 7,5 г/т Sn. Но, как было показано выше, "оловоносные граниты" характеризуются гораздо более высокими содержаниями олова (до 20-30 г/т), которые могут быть объяснены палинггенным преобразованием осадочно-метаморфических пород, если среди последних встречаются какие-либо разновидности со столь же высоким содержанием олова и которые не уменьшается при прогрессивном ме-

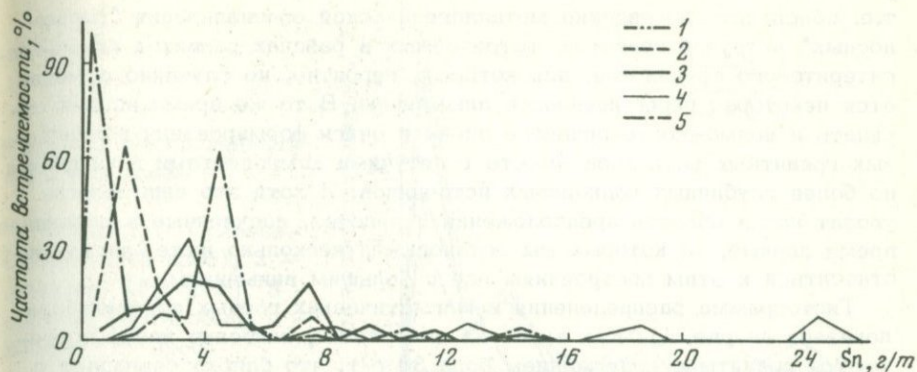


Рис. 10. Распределение олова в различных типах пород

Породы: 1 – ультраосновные (21 проба), 2 – основные (105 проб), 3 – средние (406 проб), 4 – кислые (406 проб), 5 – осадочно-метаморфические (272 пробы)

таморфизме пород и их анатексизе. Действительно, среди осадочно-метаморфических пород встречаются глинистые сланцы и продукты их более глубокого метаморфизма, содержащие до 15–30 г/т Sn. Накопление в глинистых осадках характерно не только для олова, но известно и для целого ряда других рудных элементов, относящихся к так называемым элементам-гидролизатам. Но если для большинства этих элементов в процессе прогрессивного метаморфизма осадочных пород свойственно изменение форм их нахождения в породе, переход в растворимые формы и уменьшение содержания в породе по мере роста степени метаморфизма, то для олова мы этого не наблюдаем. Более того, как было отмечено А.И. Тугариновым, А.С. Павленко и др. (1968), при анатексизе осадочно-метаморфических пород и образовании эвтектических выплавов гранитного состава наблюдается весьма характерное перераспределение рудных элементов. Продукты эвтектических выплавов существенно обедняются по сравнению с исходными осадочно-метаморфическими породами почти всеми изученными рудными элементами (Zr, Hf, TR и др.) за счет их отгонки из участков анатексиза в экзоконтактовые части, кроме олова. Содержание олова в продуктах эвтектических выплавов гранитного состава сохраняется таким же, каким оно было в осадочно-метаморфических породах. Может быть столь отличное от других рудных элементов поведение олова при метаморфизме осадочных пород (вплоть до анатексиза и образования палингенных гранитных расплавов) и объясняет в какой-то мере обнаруживаемое для этого элемента достаточно яркое проявление металлогенической специализации гранитов и отсутствие таковой для большинства других рудных элементов.

Таким образом, метаморфизм и палингенное преобразование обогащенных оловом глинистых осадочных пород, видимо, может привести к образованию гранитных расплавов с повышенным содержанием олова,

т.е. обеспечить проявление металлогенической специализации "оловоносных" интрузий гранитов, встречаемых в районах развития кварц-касситеритового оруденения, для которых, вероятно, не случайно отмечается некоторая пересыщенность алюминием. В то же время нельзя отрицать и возможность привноса олова в очаги формирования палингенных гранитных расплавов вместе с летучими компонентами и щелочами из более глубоких подкорковых источников. И хотя это еще дальше уводит нас в область предположений и гипотез, полученные в последнее время данные, на которых мы остановимся несколько ниже, заставляют относиться к этим построениям все с большим вниманием.

Гистограмма распределения в магматических горных породах бора показана на рис. 11. Как видно из диаграммы, наиболее часто встречаются граниты с содержанием бора 30 г/т, что близко совпадает с обычным содержанием бора в осадочно-метаморфических породах, равным 20-30 г/т. В металлогенически специализированных гранитах отмечается 50-100 г/т В и выше. В то же время в глинистых сланцах также часто обнаруживается до 110 г/т В, в андалузит-кордиеритовых сланцах до 140 г/т В. Сорбция бора глинистыми минералами происходит не только при формировании морских осадочных пород, но и в процессе выветривания и образования обогащенных алюминием и железом кор выветривания.

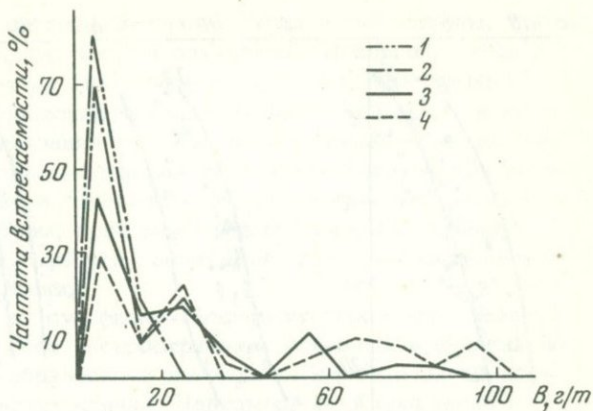
Наличие глинистых разновидностей осадочно-метаморфических пород со столь высоким содержанием бора дало многим исследователям возможность считать, что палингенное преобразование обогащенных бором осадочно-метаморфических пород может привести к возникновению металлогенически специализированных гранитоидов с повышенным содержанием бора. Категорически не отрицая этой возможности, в то же время следует обратить внимание на то, что в процессе прогрессивного метаморфизма (Александров, Барсуков, Щербина, 1968) наблюдается довольно значительное снижение содержаний бора, например, с 140 г/т в андалузит-кордиеритовых сланцах до 40 г/т в гранат-биотитовых и до 15 г/т в биотит-амфиболовых сланцах. Поэтому не исключено, что повышенные содержания бора в металлогенически специализированных гранитах могут быть связаны не только с палингенным преобразованием обогащенных бором осадочно-метаморфических пород, но и с привносом его в очаги формирования гранитоидного расплава глубинными эманациями. На возможность такого привноса указывает, в частности, отмеченное Ю.П. Шергиной (1970) утяжеление изотопного состава бора турмалиновых полей, контролируемых в своем размещении глубинными разломами, что также характерно для бора кимберлитов (Черепанов, 1967) и существенно отличает его от изотопного состава бора осадочно-метаморфических пород.

Сложнее обстоит дело с объяснением обнаруживаемых содержаний олова и бора в "оловоносных" и "бороносных" гранитоидах повышенной основности районов развития сульфидно-касситеритового оруденения.

Начате в последние годы изучение распределения олова и бора в осадочно-метаморфических породах этих районов показало, что эти элементы могут накапливаться не только в глинистых сланцах. Размыв коры выветривания основных эффузивных пород может привести к существенному накоплению олова и бора также и в песчаниках, формирующихся в непосредственной близости от областей сноса,

Рис. 11. Распределение бора в породах

Породы: 1 - ультра-основные (5 проб), 2 - основные (25 проб), 3 - средние (33 пробы), 4 - кислые (37 проб)



Размыв коры выветривания основных эффузивов приводит к накоплению в прибрежных частях бассейнов и донных впадинах грубозернистых алевролитов, обогащенных пироксеном, амфиболом, магнетитом и ильменитом, т.е. теми минералами, которые содержат повышенные количества олова и бора. В пироксенах и амфиболах содержание олова может достигать 50 г/т, а бора 40-160 г/т. В магнетите и ильмените часто отмечается до 300-500 г/т Sn. Естественно, накопление в песчаниках этих минералов-концентраторов олова и бора приводит к обогащению этими элементами и породы в целом.

Изучение металлоносности мезозойских отложений Мяо-Чана (Хабаровский край) показало, что нижнеюрские грубозернистые алевролиты, полимиктовые песчаники и гравеллиты, с размывом налегающие на породы спилит-кератофировой формации пермо-карбона, в отдельных значительных по размеру районах обогащены пироксеном и ильменитом и содержат 10-15 г/т Sn и 200-400 г/т В. С.Ф.Лугов (1962) установил, что содержание олова в песчано-сланцевых породах нижнего мезозоя на Северо-Востоке СССР равно 12 г/т, а бора до 180 г/т. Н.Я.Некрасов (1966) также обнаружил повышенные содержания олова, равные 11-14 г/т в нижнемезозойских песчано-сланцевых породах хр. Полоусный и Улахан-Сис и бора до 50 г/т.

Все это в принципе не позволяет отрицать, что оловоносность и бороносность гранитоидов повышенной основности в районах развития сульфидно-касситеритовых месторождений в какой-то мере может быть обусловлена глубинным гибридным, ассимиляцией гранитоидным расплавом обогащенных оловом песчано-сланцевых пород нижнего мезозоя. Но этот путь объяснения повышенных концентраций олова и бора в гранитоидах повышенной основности приемлем, если доказывается гранитный состав их изначального расплава. Имеющийся фактический материал, характеризующий магматизм районов развития сульфидно-касситеритового оруденения, скорее всего свидетельствует об обратном.

Как уже отмечалось, во всех районах распространения сульфидно-касситеритовых месторождений Северо-Западного сектора Тихоокеан-

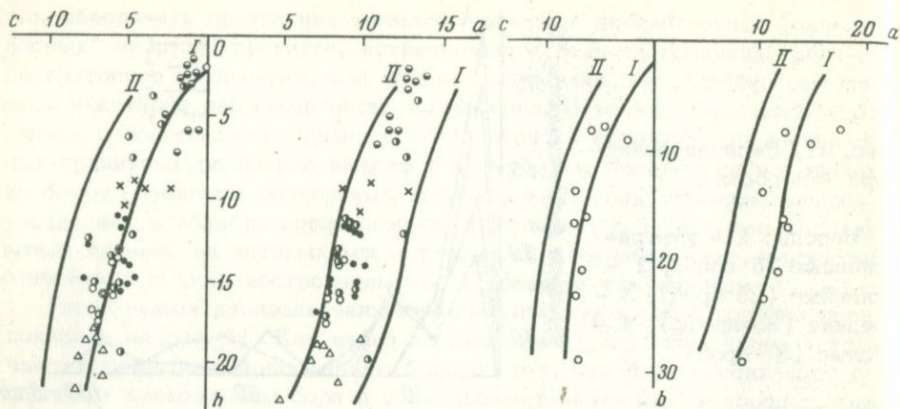


Рис. 12. Петрохимическая диаграмма составов верхнемеловых магматических пород Мяо-Чана

I — трахиандезит Сан-Франциско; II — андезито-дацит Пеле

Рис. 13. Петрохимическая диаграмма верхнемеловых магматических пород Центрального Сихотэ-Алиня

I — трахиандезит Сан-Франциско; II — андезито-дацит Пеле

ского рудного пояса, развиты очень сходные между собой серии магматических пород, представленные габбро-диоритами, диорит-монцититами и диорит-порфирами, гранодиоритами и гранодиорит-порфирами, турмалиновыми гранитами и гранит-порфирами. Последовательность внедрения магматических пород соответствует тому же ряду пород от габбро-диоритов к гранит-порфирам.

О петрохимических особенностях описываемого комплекса дает представление вариационная диаграмма петрохимических составов верхнемеловых гранитоидов Мяо-Чанского района с использованием данных М.Г.Руб, Б.В.Макеева и др. (1962) и практически аналогичная диаграмма для пород Центрального Сихотэ-Алиня. Как видно на рис. 12 и 13, точки, характеризующие составы верхнемеловых магматических пород Мяо-Чана и Приморья, располагаются между кривыми андезито-дацитового комплекса Пеле и трахиандезитового комплекса Сан-Франциско, явно тяготея к последнему.

Описываемый комплекс пород, как это указывает В.А. Кузнецов и другие уклоняется от нормального петрохимического типа габбро-диорит-гранодиоритовых формаций и при широком развитии монцититоидных пород и общем повышенном содержании калия, приближается к трахиандезитовой формации.

Тектонические условия внедрения магмы и структурные особенности размещения оловоносных гранитоидов повышенной основности в районах развития сульфидно-касситеритового оруденения, по мнению подавляю-

шего большинства исследователей Северо-Востока нашей страны, Хабаровского края и Приморья, практически одинаковы (Некрасов, 1966; Фаворская и др., 1969; Лугов, 1962; Радкевич, 1970). Описываемый в этих районах верхнемезозойский магматизм везде приурочен к периоду послерогенной активизации геосинклинально-складчатых систем с широким развитием разломно-блоковой тектоники. Интрузивные массивы гранитоидов повышенной основности образуют цепочки, пересекающие складчатые структуры, причем их размещение, как правило, контролируется разломами глубокого заложения, разграничивающими отдельные тектонические блоки.

В пределах рудных полей сульфидно-касситеритовых месторождений постоянно отмечается широкое распространение основных и средних по составу даек порфиритов, образование которых переплетается во времени с формированием месторождений. Например, на Лифудзинском рудном поле (Кигаи, 1966) дайки роговообманковых диоритовых порфиритов секутся рудными жилами, а дайки плагиоклазовых диоритовых порфиритов секут рудные жилы и в свою очередь пересекаются более поздними кварц-карбонат-пиритовыми жилками.

На сульфидно-касситеритовых месторождениях Якутии (Индолев, 1965), также отмечается, что рудные жилы и дайки основных пород образовались в близкое время, но и те и другие отделены значительным интервалом времени от внедрения массивов гранитоидов. В районе сульфидно-касситеритовых месторождений Приморья в дорудных дайках диабазовых порфиритов обнаружены заметные количества высокохромистой шпинели (Осипова, 1969). Все это не только подчеркивает по крайней мере парагенетическую связь сульфидно-касситеритовых месторождений с магматическими породами трахиандезитовой формации, которые были изначально обогащены оловом и бором, но и означает, что причины металлогенической специализации трахиандезитовых расплавов в отношении олова и бора нужно искать в процессах образования трахиандезитовых магм, в специфике этих процессов, обусловленных их протеканием в пределах Тихоокеанского рудного пояса.

Происхождение андезитовых расплавов все еще остается одной из наиболее сложных и спорных проблем, хотя представление об их генерации верхней мантией является теперь практически общепризнанным (Грин, Рингвуд, 1968; Горшков, 1970).

Под "верхней мантией" обычно понимается совокупность пород, лежащих ниже раздела Мохо, куда входит довольно сложный комплекс, включающий разные петрографические типы гипербазитов и эклогитов. В этом комплексе следует различать исходное вещество мантии, или "пиrolит", состав которого большинством исследователей принят близким к лерцолитам, продукты его магматической дифференциации (гарцбургиты, дуниты), а также продукты метаморфического и магматического преобразования базальтов - эклогиты.

Сложность в оценке генетической взаимосвязи между исходными гипербазитами (лерцолитами), остаточными ультраосновными породами (гарцбургитами и дунитами) и продуктами их дифференциации (базальтами) на примере широко известных альпнотипных формаций континен-

тов состоит в том, что эти породы в большинстве случаев или сильно разобщены, или сильно изменены (метаморфизованы). Намного яснее обстоит дело в отношении комплекса этих пород, вскрытых в срединно-океанических хребтах, где их формирование не осложнено ни взаимодействием с другими комплексами сиалической коры, которые здесь просто отсутствуют, ни процессами метаморфизма. Благодаря таким исключительным обстоятельствам удалось установить, что лерцолиты, гарцбургиты и базальты срединно-океанических хребтов комплексно по своим петрохимическим составам и по характеру распределения в них элементов-примесей (Дмитриев, 1969; Дмитриев и др. 1972; Виноградов и др., 1969). Это было положено в основу вывода о том, что лерцолиты срединно-океанических хребтов достаточно близки по составу к исходному веществу мантии. Данные породы оказались весьма сходными с лерцолитами альпинотипной формации, с гранатовыми и шпинелевыми лерцолитами включений в кимберлитовых трубках, а также с гипотетическими пиrolитами Рингвуда и Грина (Green Ringwood, 1963, 1966), Куно и Аоки (Kuno, Aoki, 1970) и мантией по Ю.Г.Щербакову (1968).

При сепарации от лерцолитов любых пород начиная от пикритовых базальтов до высокоглиноземистых базальтов в остатке должны быть гарцбургиты или дуниты с разным содержанием пироксенов в зависимости от состава выплавляющейся фракции и степени ее сепарации.

Для сравнения составов пород, участвующих в мантийном процессе, использована диаграмма (рис. 14) с координатами $S-A$, где $S = SiO_2 - (Mg, Fe)O; (FeO = Fe_2O_3 + FeO + MnO + TiO_2)$ и $A = Al_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O$. С помощью такой диаграммы ранее была решена задача о комплексности составов океанических гипербазитов и базальтов (Дмитриев и др., 1972; Горшков, 1970).

На эту диаграмму нанесены "пиrolиты" и средние составы пород, принимающих участие в формировании родоначальных базальтовых составов: вебстеритов, верлитов, лерцолитов, гарцбургитов и дунитов по Дэли (Четвериков, 1968), океанических лерцолитов и гарцбургитов (Дмитриев и др., 1972), разных формационных типов базальтов по Нокколдсу (Nockolds, 1954) и В.А.Кутюлину (1969), океанических толеитов по Энгелю и др., (Engel, 1965), высокоглиноземистых базальтов океанов (Дмитриев и др., 1972) и средние составы андезитов, трахиандезитов, гранодиоритов и гранитов, по Дэли. Сюда же нанесены реальные составы эклогитов в кимберлитах и в базальтах, заимствованные из работ (Соболев, 1964; Dowson, 1962; Kushiro, Aoki, 1968; Францессон, 1968; Соболев, Кузнецов, 1966; Fordes, 1965; Mason, 1968; Seggerson, 1968), а также по данным А.В.Уханова¹.

Составы эклогитов были разделены на три группы по положению, занимаемому в координатах диаграммы, для которых также были рассчитаны средние.

¹ Химические составы включений эклогитов в кимберлитах Якутии были любезно предоставлены А.В.Ухановым, за что автор выражает ему искреннюю благодарность.

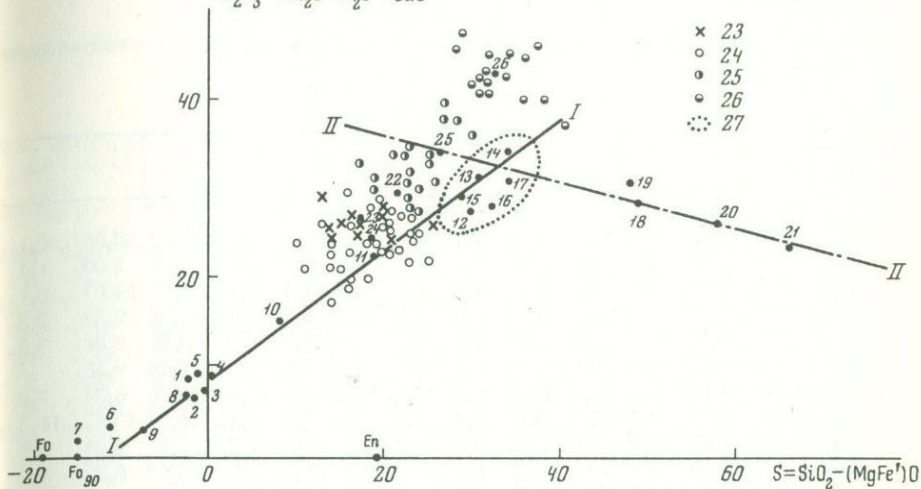
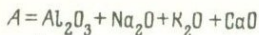


Рис. 14. Составы "пиролитов", ультрабазитов, базальтов, пород андезит-гранитоидного ряда и эклогитов (по Дмитриеву и др, 1972)

Цифры на диаграмме соответствуют порядковым номерам табл. 9

Все средние составы показаны в табл. 9, где их порядковые номера соответствуют номерам точек на диаграмме (рис. 14).

На диаграмме хорошо видно, что исходные перцолиты, или "пиролиты" и базальты, а также остаточные гарцбургиты и дуниты лежат вдоль довольно узкой прямолинейной области, в которую попадают также породы промежуточного состава (верлиты, вебстериты, и гранатовые пироксениты). Линейность этой области свидетельствует о том, что все породы, лежащие внутри нее, комплементарны по составам. Ниже и левее поля составов базальтов размещается изогнутое поле эклогитов как бы обрамляющее поле базальтов.

Хорошо видна также и другая линейная зона, вдоль которой лежат андезиты и гранитоиды. Эта область пересекает первую в поле базальтовых составов и проходит по середине поля эклогитов. Линейность второй области также свидетельствует о том, что лежащие внутри ее составы могут быть комплементарны между собой, а также с базальтами и эклогитами.

Для уточнения комплементарности составов пород, лежащих вдоль первой и второй линейных областей была построена серия графиков (рис. 15), где вдоль оси абсцисс отложен параметр S, а по ординатам отложены содержания главных петрогенных элементов. Эта серия графиков показывает, что комплементарность составов в каждой области подтверждается и для любого петрогенного элемента в отдельности. На всех графиках хорошо видны две линии, пересекающиеся на поле базальтовых составов, и обособленное поле эклогитов, лежащее на продолжении андезито-гранитоидной линии.

Таблица 9

Средние составы "пиролитов", гипербазитов, базальтов, пород андезит-гранитного ряда и эклогитов (вес. % безводного остатка)

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
SiO ₂	44,69	45,20	46,0	45,0	44,5	42,8	41,7	45,7	45,0	45,07	46,93	50,33	50,1	49,6	49,22	52,1	50,86	55,59	57,84	65,01	70,17	45,39	44,8	46,0	44,8	43,8
TiO ₂		0,71	0,2	0,36	0,1	0,1	-	0,2	0,1	0,64	0,97	2,03	1,4	1,0	1,48	1,7	1,04	0,77	1,11	0,57	0,39	0,43	1,11	0,6	0,4	0,1
Al ₂ O ₃	4,09	3,54	3,3	4,1	4,9	1,3	0,9	3,5	1,7	5,75	6,37	14,07	16,7	18,7	15,18	16,1	17,73	17,31	17,24	15,94	14,47	16,12	13,9	12,6	20,6	28,0
Fe ₂ O ₃		0,48			2,2	2,7	2,9	5,2	6,8	3,43	4,08	2,88	2,3	0,5	3,18	5,2	3,92	3,33	3,97	1,74	1,57	3,81	3,3	4,4	2,1	1,6
FeO	7,81	8,04	13,0	11,0	6,4	6,5	5,7	3,6	2,2	9,53	10,85	9,06	7,2	6,2	9,32	7,2	6,33	3,13	3,18	2,65	1,78	6,04	7,6	8,1	6,0	2,5
MnO		0,17	0,6	0,16	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,26	0,20	0,18		0,1	0,20	0,2	0,17	0,18	0,05	0,07	0,12	0,20	0,2	0,2	0,2	0,1
MgO	39,08	37,08	32,3	33,0	37,2	44,6	47,7	38,4	42,6	22,88	12,13	6,34	7,6	7,8	6,22	4,7	5,37	2,75	1,25	1,91	0,88	13,88	15,4	14,1	10,1	7,1
CaO	3,19	3,08	2,7	4,0	3,6	1,4	0,8	2,5	0,7	7,48	16,03	10,42	11,6	12,9	10,47	8,4	9,81	5,80	4,20	4,42	1,99	10,02	10,9	9,4	10,4	12,5
Na ₂ O	1,14	0,57	1,2	0,68	0,7	0,3	0,1	0,3	0,2	1,14	0,82	2,23	2,8	2,2	2,22	3,0	2,69	3,58	5,67	3,70	3,48	1,22	1,5	1,4	2,2	1,7
Ca ²⁺		0,13	0,1		0,2	0,1		0,1	0,1	0,57	0,49	0,82	0,2	0,2	0,75	1,4	1,00	2,04	3,65	2,75	4,11	0,35	0,3	0,6	0,5	0,5
Cr ₂ O ₃		0,43	0,3					0,2	0,3																	
NiO		0,20	0,3					0,1	0,2																	
A (см. рис.14)	8,4	6,32	7,3	8,78	9,4	3,1	1,8	6,4	2,7	14,94	23,71	27,5	31,3	34,0	28,6	29,9	31,23	28,7	30,7	26,8	24,05	27,7	26,6	24,0	33,7	42,7
S (тоже)	-2,2	-2,28	-0,4	0,48	-1,4	-11,3	-14,8	-2,2	-7,3	8,33	18,7	30,3	31,6	33,8	28,9	33,1	34,03	49,4	48,3	58,1	65,40	21,0	17,0	18,5	26,0	32,4

1 - пиролит I (Green, Ringwood, 1963); 2 - пиролит III (Ringwood, 1966); 3 - мантия по Шербакову (1968); 4 - пиролит по Куно и Аоки (Kuno, Aoki, 1970); 5 - лерцолит по Дэли (Четвериков, 1968); 6 - гарцбургит по Дэли (Четвериков, 1968); 7 - дунит по Дэли (Четвериков, 1968); 8 - океанический лерцолит (55 анализов); 9 - океанический гарцбургит (75 анализов); 10 - верлит по Дэли (Четвериков, 1968); 11 - диаллагит по Дэли (Четвериков, 1968); 12 - толеит по Ноккольдсу (Nockolds, 1954); 13 - океанический толеит по Энгелю и др. (Engel, 1965); 14 - высокоглиноземистый базальт срединных хребтов (11 анализов); 15 - траппы древних платформ по Кутолину (1969); 16 - траппы молодых платформ (Кутолин, 1969); 17 - базальт андезитовой формации (Кутолин, 1969); 18 - андезит по Дэли (Четвериков, 1968); 19 - трахиандезит по Дэли (Четвериков, 1968); 20 - гранодиорит по Дэли (Четвериков, 1968); 21 - гранит по Дэли (Четвериков,

1968); 22 - эклогиты в кимберлитах по Кутолину (Кутолин, 1969); 23 - эклогиты в базальтах (10 анализов по материалам Fordes, 1965; Mason, 1968; Seggersen, 1968); 24 - "меланократовые" эклогиты в кимберлитах (33 анализа по материалам Соболева, Соболева, 1964; Holmes, 1937; Dawson, 1962; Kushiro, Aoki, 1968; Францесон, 1968; Соболева, Кузнецова, 1966; Fordes, 1965; Mason, 1968; Seggersen, 1968) и по нашим данным; 25 - эклогиты в кимберлитах (17 анализов по материалам Соболева, Соболева, 1964; Holmes, 1937; Dawson, 1962; Kushiro, Aoki, 1968; Францесон, 1968; Соболева, Кузнецова, 1966; Fordes, 1965; Mason, 1968; Seggersen, 1968) и по нашим данным; 26 - гроспидиты в кимберлитах (14 анализов по материалам Соболева, Соболева, 1964; Holmes, 1937; Dawson, 1962; Kushiro, Aoki, 1968; Францесон, 1968; Соболева, Кузнецова, 1966; Fordes, 1965; Mason, 1968, Seggersen, 1968).

Отсюда следует, что по крайней мере часть эклогитов можно рассматривать как остаточный продукт после экстракции из базальтов пород андезит-гранитного ряда. Это подтверждается также и путем простого расчета, показывающего, что составы полученные путем вычитания 40% андезита или 20% гранита из разных базальтов, очень близки к составам реальных эклогитов.

Сингенетичность в ряду: базальт = эклогит + андезит подтверждается экспериментально в работах Н.И.Хитарова и др. (1971), Т.Х.Грина и А.Е.Рингвуда (Green, Ringwood, 1966).

В связи с обсуждаемым вопросом специальный интерес представляет характер изменения содержания щелочей, в особенности калия при формировании из эклогитизированных базальтов пород андезит-гранитного ряда.

Данные по реальным средним составам пород показывают, что в исходных базальтах содержание калия колеблется от 0,2% (базальты срединных хребтов) до 1,3% (траппы молодых платформ); в породах андезит-гранитоидного ряда от 2% (андезиты) до 4% (граниты); в средних эклогитах от 0,3 до 0,6%. Наиболее высокие вариации содержания калия (от 0,1 до 2,1%) наблюдаются в спилитах и диабзах (Sundias, 1930; Read, 1957; Dewey, Flett, 1911; Wella, 1923; Смышляев, 1965; Заварицкий, 1946; Vallance, 1960; Melson, Van Andel, 1966; Cann, 1969).

На рис. 16 показана диаграмма с координатами S-K₂O вес. %, куда нанесены все данные и показаны уровни концентрации калия в остаточном веществе, полученные расчетным путем при "вычитании" 40% андезита и 20% гранита из среднего толеита, траппов молодых платформ и из спилитов с максимальным содержанием калия. Из анализа диа-

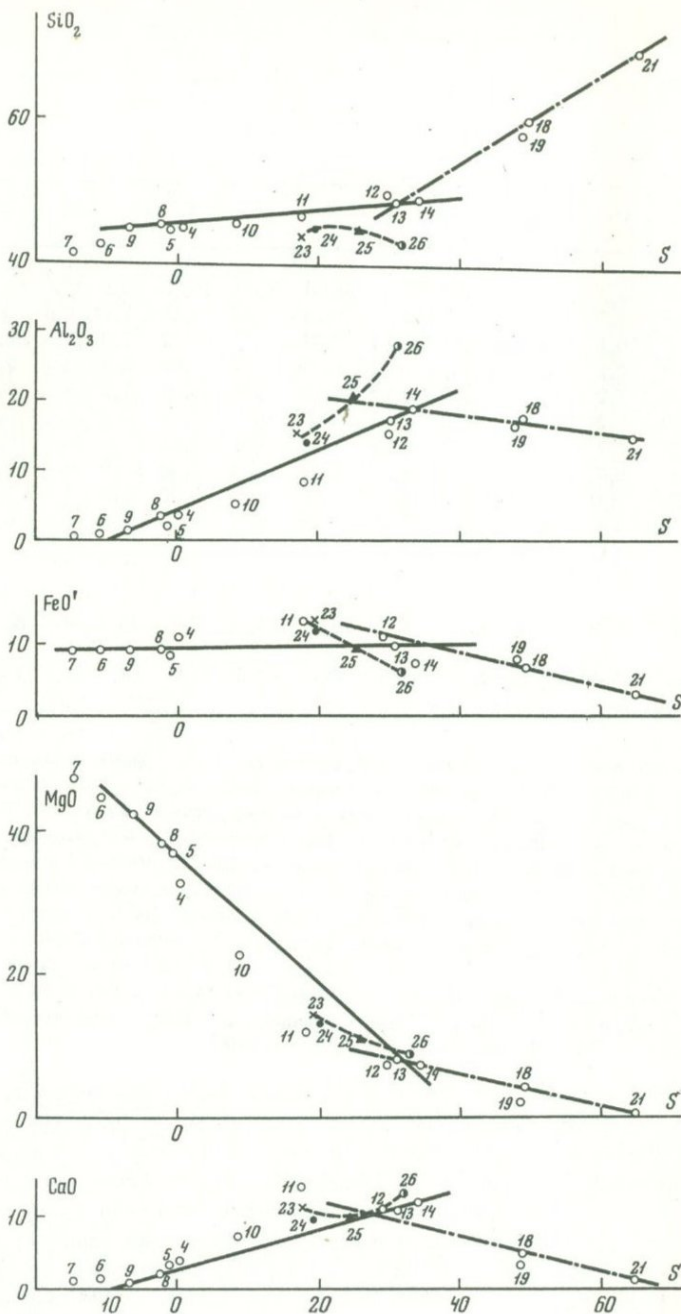


Рис. 15. Корреляция между содержаниями в ультрабазитах, базальтах в породах андезит-гранитоидного ряда и в эклогитах главных петрогенных элементов и параметра $S = \text{SiO}_2 - (\text{Mg}, \text{Fe}^+) \text{O}$, где $\text{Fe}^+ \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{TiO}_2$ (по Барсукову, Дмитриеву, 1972)

Усл. обозн. см. рис. 14 и табл. 9.

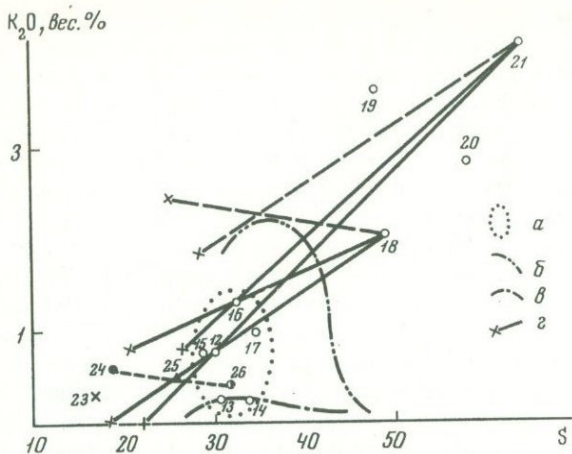


Рис. 16. Корреляция между содержаниями K_2O и параметром S в базальтах, породах андезит-гранитоидного ряда, в эклогитах, спилит-диабазов и расчетные концентрации K_2O в остатках после экстракции от средних толеитов, траппов молодых платформ и высококалийевых спилитов, 40% андезита и 20% гранита (по Барсукову, Дмитриеву, 1972).

Номера точек см. рис. 14 и табл. 9; а - поле базальтов, б - поле геосинклинальных спилит-диабазов, в - поле океанических спилит-диабазов, г - обозначения расчетных концентраций K_2O в остаточных породах

граммы (рис. 16) следует, что если реальные эклогиты рассматривать в качестве остаточного вещества после экстракции из базальтов андезитов, триандезитов или гранитов, то наиболее подходящим материалом для этого могут служить базальты континентального типа. При этом в зависимости от состава исходных базальтов и экстрагирующихся пород андезит-гранитоидного ряда в остаточном веществе по расчету концентрация калия может быть даже более высокой, чем в реальных эклогитах. Отсюда можно предположить, что в таких случаях "избыточный" калий удаляется из области выплавления, принимая участие в метасоматозе пород вышележащих горизонтов.

В особенности большие количества "избыточного" калия могут появиться при выплавлении андезитов из некоторых высококалийевых спилитов.

Диаграмма показывает, что в базальтах океанического типа содержание калия настолько низкое, что заставляет сомневаться в возможности выплавления из них андезитов без дополнительного привноса калия. Расчет показывает, что для полного израсходования всех запасов калия в океанических базальтах достаточно извлечь из них всего 10-15% андезитов. Это дает основание предполагать, что в процесс формирования андезитов островных дуг вовлекаются также породы мантии,

из которых калий может освободиться либо в процессе десерпентинизации, либо при твердофазовых реакциях замены гранатовых ассоциаций шпинелевыми и плагиоклазовыми, идущими в этой области при повышении геотермического градиента. В пределах континента, однако, главным источником калия андезитов, по-видимому, являются все же континентальные базальты и прежде всего диабазы начальных этапов развития геосинклиналей. Это как будто находит подтверждение в том, что в направлении от океана к континенту в составе комплексов эффузивов начинают преобладать породы, обогащенные калием, вплоть до появления в краевой зоне континентов трахиандезитов. Эти построения не противоречат модели происхождения щелочноземельных серий Т.Х.Грина и А.Е.Рингвуда (Green, Ringwood, 1966), предусматривающую двухстадийный процесс образования андезитовых расплавов и, пожалуй, в наибольшей степени учитывающую геологические особенности их размещения, а также последние экспериментальные и геофизические данные.

По этой модели на первой стадии активного орогенеза в краевых зонах материков благодаря значительному повышению тепловых потоков происходило фракционное плавление мантии, приводящее к образованию недонасыщенной кремнеземом базальтовой магмы. Последующее фракционирование этой магмы в процессе ее подъема и внедрения в земную кору приводит к образованию мощных толщ базальтов с общим нормативно кварцевым составом. С прекращением вулканической деятельности происходит снижение геотермического градиента, и в наиболее глубоких частях базальтовых толщ, в основании земной коры создаются условия, вызывающие превращение базальта в эклогит. Но поскольку плотность эклогитов ($\rho = 3,45 \text{ г/см}^3$) больше, чем плотность ультраосновных пород верхней мантии ($\rho = 3,30 \text{ г/см}^3$), то, по мнению Т.Х.Грина и А.Е.Рингвуда, на границе их раздела создается гравитационная неустойчивость, и отдельные блоки эклогитов начинают погружаться в мантию. Погружающиеся блоки эклогитов достигают такого уровня в мантии, где температура достаточно высока, чтобы вызвать их частичное плавление.

Экспериментальными исследованиями установлено (Грин, Рингвуд, 1968), что фракционное плавление эклогитов может дать жидкости с составом типичных щелочноземельных серий; андезитовых базальтов, андезитов и дацитов, причем при давлении по крайней мере выше 27 кбар ($\sim 60 \text{ км}$) андезиты являются наиболее низкоплавкой фракцией, чем более основные и более кислые составы.

Остаток от выплавления будет сложен гранатом и клинопироксеном в колеблющихся соотношениях в зависимости от степени плавления, т.е. образуется остаточный эклогит.

Таким образом, на глубине 60–70 км, если температура достаточно высока, чтобы в безводных условиях происходило частичное плавление эклогита (порядка 1300°C), то первоначально формирующаяся жидкость будет иметь скорее андезитовый, чем более кислый или более основной состав. Однако в водных условиях наиболее легкоплавкой фракцией будет уже жидкость трехиандезитового или дацитового состава. Эти расплавы затем вновь внедряются в сиалическую кору.

Изложенная гипотеза, как отмечают ее авторы, позволяет объяснить незначительность обогащения железом по отношению к магнию щелочноземельных серий по сравнению с базальтом и низкий "мантийный" тип отношения Sr^{87}/Sr^{86} в экструзивных и итрузивных образованиях этой серии пород. Она также позволяет объяснить присутствие богатого альмандином граната магматического происхождения в некоторых членах этой серии пород, а также наличие резорбированных порфировых выделений кварца в кварцевых диорит-порфирах и дацитах. Кстати, все эти признаки относятся к весьма характерным особенностям пород трахиандезитовой формации районов развития сульфидно-касситеритового оруднения.

Но может ли этот способ привести к образованию оловоносных трахиандезитовых расплавов? Достаточно ли для этого оловоносность эцлогитов и исходных для них базальтов?

Т.Х.Грином и А.Е.Рингвудом (1968) убедительно показано, что частичное плавление пиrolита близкого по составу к лерцолитам мантии в зависимости от давления (глубины) и степени плавления может привести к возникновению различных типов базальтоидных расплавов.

Металлоносность же выплавляющихся базальтов, видимо, будет зависеть от металлоносности исходных пород и минерального состава исходных и остаточных образований, точнее, способности последних связывать и удерживать в остатке те или другие рудные элементы.

Представление о составе и металлоносности мантии Земли может быть получено на основе сравнения материала по океаническим гипербазидам, которые в основном характеризуют среднеглубинные шпинелевые фации пород мантии и включений ультраосновных пород в базальтах и кимберлитах, доставляющих вещество мантии земли с большого интервала глубин. Особенно разнообразны включения ультраосновных пород в кимберлитах. Среди них встречаются как вещество недифференцированной мантии — гранатовые и шпинелевые лерцолиты, так и остаточное после выплавления вещество — гарцбургиты, дуниты, верлиты и пироксениты (энстатититы). Кроме того, в них встречается большой набор эцлогитов.

Содержание рудных элементов в исходных (лерцолитах) и остаточных ультраосновных породах мантии земли показаны в табл. 10, в которой суммированы имеющиеся, весьма немногочисленные данные о содержании рудных элементов во включениях ультраосновных пород в базальтах и кимберлитах, а также в океанических гипербазидах (Сахно и др., 1970; Вахрушев, Цимбалист, 1973; Левашов и др., 1972; Герасимовский, Поляков, 1970 и наши данные).

Анализ этих данных позволяет сделать ряд существенных выводов. Во-первых, уровень содержаний литофильных и халькофильных рудных элементов в ультраосновных породах мантии Земли, наиболее близко стоящих к исходному "пиrolиту" (лерцолиту), оказался в среднем на целый порядок выше, чем предполагалось ранее по их содержаниям в альпинотипных гипербазидах. Это значительно увеличивает потенциальные возможности мантии Земли как источника рудного вещества, в том числе и для литофильных элементов, в общем не характерных для основной и ультраосновной магмы.

Таблица 10

Содержание рудных элементов в исходных и остаточных ультраосновных породах мантии земли ($h \times 10^{-4}\%$)

Порода	Sn	W	Mo	Cu	Zn	Pb	Au	Ag	Hg	Nb	Ta
Лерцолиты	3,8	2,8		47	124	4,6	0,005	0,076	0,075		
Гарибургиты	2,0	0,8	0,7	53	140	4,2	0,003	0,012	0,024	7	0,8
Дуниты	0,6	1,2	2,0	24	6	6,8	0,002	0,035	0,012	13	1,6
Энстатиты	0,2	-	-	11	-	-	0,004	0,003	0,068	-	-
Верлиты	9,0	1,2	0,8	150	160	4,6	0,029	-	-	35	1,0
Эклогиты	1,4					18	0,026	0,030	0,110		
Среднее по А.П.Виноградову (1962)	0,5	0,15	0,2	20	30	0,1	0,05	0,05	0,01	1	0,01

Во-вторых, нельзя не заметить значительного разброса данных по содержанию одних и тех же рудных элементов в различных остаточных ультраосновных породах мантии земли, что свидетельствует в обратной зависимости о различном обогащении теми или другими рудными элементами базальтоидных пород при возникновении при их выплавлении различных остаточных образований.

Как известно, верхняя мантия Земли неоднородна по своему минералогическому составу. В работах Т.Х.Грина и А.Е.Рингвуда, (1968), Ф.Р.Бойда и И.М.Мак-Грегора (1968), Б.Г.Лутца и др. (1970), основанных на экспериментальном изучении фазовых равновесий, показано, что в верхней мантии выделяются три разнoglobинных фации ультраосновных пород: близповерхностная - плагиоклазсодержащая, среднеглубинная - шпинельсодержащая и глубинная - пироповые перидотиты.

Различие же геотерм океанических и континентальных областей (рис. 17) земной коры обуславливает и разную глубину под ними прохождения фазовых границ, разделяющих указанные фациальные разновидности ультраосновных пород мантии Земли (рис. 18).

Расчеты показывают, что фазовая граница между шпинелевыми и гранатовыми перидотитами под континентом залегает на глубине 40-50 км. Под океаном она залегает на глубине ~ 80 км, а если краевые моря отгорожены от океана островными дугами с активным вулканизмом, то эта граница в прилегающих к континенту океанических областях располагается еще глубже, на уровне 80-100 км.

В краевой части континента, в переходной зоне от материка к океану глубина залегания гранатовых перидотитов изменяется между этими крайними значениями и находится на уровне 60-80 км. Выплавление и подъем базальтоидных расплавов неизбежно будет сопровождаться повышением в этой зоне геотермического градиента, что неминуемо

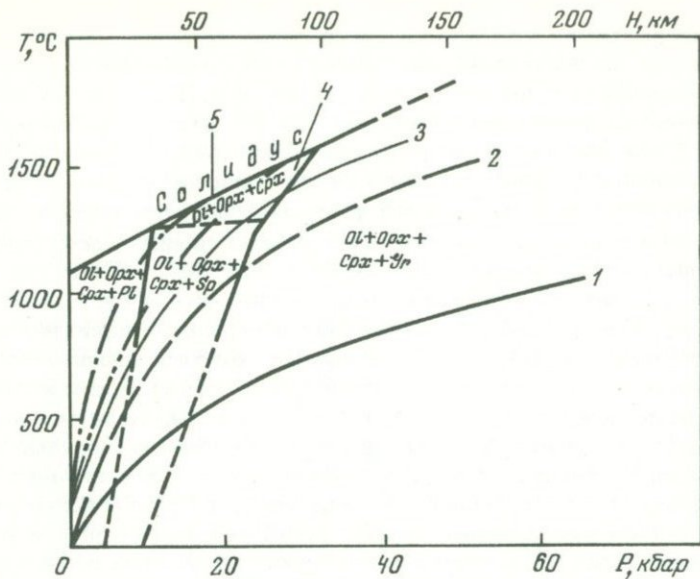


Рис. 17. Распределение температур с глубиной в океанических и континентальных областях земной коры (по данным Я.Б. Смирнова, 1970)

Цифры на графике - геотермы: 1 - докембрийские плиты и щиты, 2 - океанические впадины, 3 - островные дуги с современным вулканизмом, 4 - горно-складчатые сооружения, активизированные в кайнозое, рифтовые зоны материка, 5 - рифтовые зоны срединно-океанических хребтов

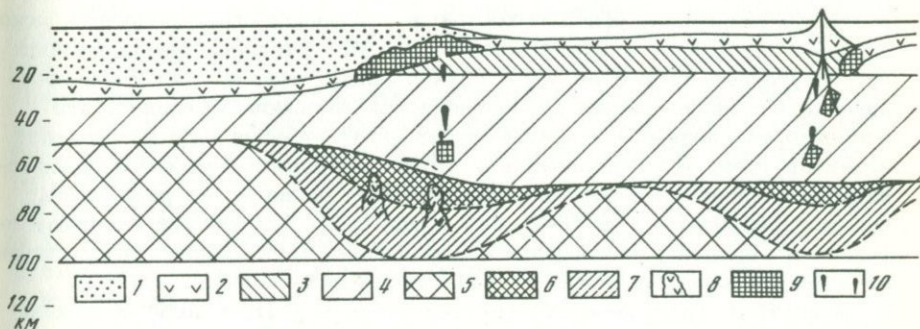


Рис. 18. Схематический разрез через переходную зону от материка к океану

1 - континентальная земная кора; 2 - океаническая земная кора (базальты); 3 - плагиоклазовые перидотиты; 4 - шпинелевые перидотиты; 5 - гранатовые перидотиты; 6 - область гранат-шпинелевого перехода; 7 - область развития пироксеновых перидотитов; 8 - выплавление базальтов начальных этапов развития геосинклиналей; 9 - эклогитизация базальтов; 10 - выплавление андезитов из эклогитов

вызовет перемещение границы фазового перехода шпинелевый-гранатовый перидотит на более глубокие уровни, т.е. преобразование значительных масс гранатовых перидотитов в шпинелевые. В то же время, поскольку олово в гранатовых перидотитах сосредоточено главным образом в гранатах, где оно изоморфно замещает трехвалентное железо, то это преобразование может сопровождаться сбросом олова с образованием самостоятельной минеральной фазы аксессуарного касситерита. Образцы такого шпинелевого лерцолита с аксессуарным касситеритом были подняты со дна Индийского океана (Дмитриев, 1972).

Но при дальнейшем повышении температуры уже в субсолидусной области на глубинах 50–100 км гранатовый перидотит начинает превращаться не в шпинелевый, а в пироксеновый, который развивается и по ранее образованному шпинелевому перидотиту. Возможности же изоморфной фиксации олова у разных пироксенов различны. Если моноклинные пироксены (в особенности эгириин-авгиты) способны к изоморфному захвату больших количеств олова (содержание олова в эгириин-авгитах может достигать 950 г/т; Герасимовский, 1969), то ромбические пироксены (за исключением весьма ограниченных возможностей к изоморфному захвату олова у гиперстенов) практически лишены возможности изоморфной фиксации олова. Это приводит к тому, что в данном интервале глубин, в субсолидусной области олово находится в перидотитах мантии в виде изоморфной примеси в моноклиновых пироксенах, а в зоне предшествующего гранат-шпинелевого преобразования в виде аксессуарного касситерита.

По всей вероятности, различная изоморфная емкость разных пироксенов и оливина по отношению к олову во многом определяет оловоносность как выплавляющихся расплавов (базальтов), так и остаточных пород (гарцбургитов, дунитов).

Наибольшей изоморфной емкостью в отношении олова обладают моноклинные пироксены, а наименьшей — оливин. Ортопироксены занимают промежуточное положение, но в случае присутствия в шестерной координации алюминия близки к оловоносности оливинов. Очевидно, эти особенности главных минеральных фаз ультрабазитов служат основной причиной того, что в лерцолитах, характеризующихся высоким содержанием моноклинового пироксена, концентрация олова в два раза выше, чем в гарцбургитах и в 10–20 раз выше, чем в дунитах или в энстатитах. А в верлитах, максимально обогащенных моноклинным пироксеном, отмечаются наибольшие (до 9 г/т) содержания олова¹.

Близкий к олову характер распределения в ультраосновных породах наблюдается у Cu, Zn, Ag, Hg, хотя для последних трех элементов и намечается некоторое отклонение от этой схемы, что также, по-видимому, связано с разной изоморфной емкостью оливина и пироксенов по отношению к этим элементам. Так, например, наибольшее обогащение

¹ Относительно генезиса верлитов и подобных им пород единой точки зрения не существует. Эти породы можно представить и как результат аккумуляции твердых фаз, и как продукт выплавления.

базальтов Au и Hg можно ожидать в том случае, когда остаточная порода представлена дунитом, а накопление в них Ag при аккумуляции в остаточной породе энстатита.

Таким образом, как мы видим, содержания олова и других рудных элементов в базальтах зависят не только от их содержания в мантии, но и тесно связаны с петрохимическим составом выплавливающих базальтов и минералогическим составом остаточных образований.

Как было показано экспериментальными исследованиями, состав выплавливающегося базальта зависит от глубины и степени выплавления исходной мантийной породы. В большом числе экспериментальных работ, моделирующих выплавление базальтов, иногда встречаются несогласующиеся данные и их неоднозначная геологическая интерпретация. По нашему мнению, наиболее разработанной и хорошо обоснованной работой в этом направлении является исследование Д.Х.Грина и А.Е.Рингвуда (1968), которые к тому же удовлетворительно согласуются с большинством геологических наблюдений. Близкие результаты, развивающие и дополняющие эти работы, получены недавно Н.И.Хитаровым с сотрудниками (Хитаров и др., 1971).

На основе этих работ можно представить себе следующую общую схему зависимости между составом базальтов и условиями их выплавления при постоянном исходном веществе мантии, отвечающем составу лерцолита (пиролита).

В сухой системе оптимальными условиями для частичного плавления мантии являются глубина 30–70 км и температура порядка $1200^{\circ}C$. При этих условиях выплавляются наиболее распространенные толеитовые базальты, а степень плавления составляет в среднем 20–25%. В остатке образуются гарцбургиты, содержащие около 70% оливина и 30% гиперстена.

С ростом давления (глубиной) в выплавливающихся толеитовых базальтах несколько уменьшается содержание кремнекислоты и увеличивается содержание магния. Соответственно этому в них значительно возрастает содержание нормативного оливина и менее заметно – гиперстена. Количество выплавливающейся жидкости увеличивается и на глубине более 100 км достигает 30–40%. Здесь ее состав уже отвечает толеитовому пикриту. Этот процесс почти не влияет на состав остаточной ультраосновной породы, так как "пикритизация" базальта происходит путем насыщения его оливином и гиперстеном примерно в постоянных отношениях, хотя с ростом глубины в последнем увеличивается содержание глинозема.

При очень высоком геотермическом градиенте (например, при подъеме значительных масс горячей мантии под срединно-океаническими хребтами) выплавление происходит на глубине 15–30 км, т.е. при пониженном давлении – в этом случае обычно образуются высокоглиноземистые базальты. При этом количество выплавливающейся жидкости может понизиться, а в остаточной породе может уменьшиться содержание глинозема в энстатите.

На процесс выплавления базальтов существенно влияет насыщенность мантии водой. Так, на глубине более 100 км по мере уменьшения степени плавления из водосодержащего пиролита будут выплавляться все

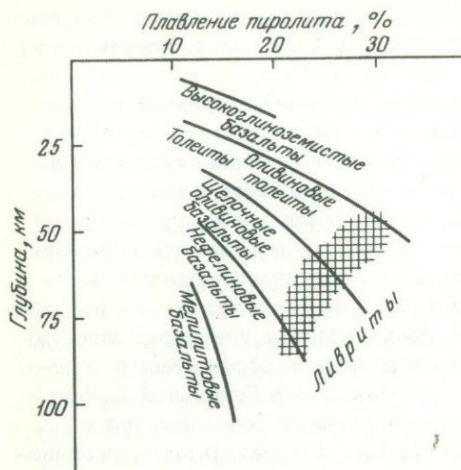


Рис. 19. Изменение состава базальтов в зависимости от глубины и степени плавления мантии

более недосыщенные кремнекислотой базальты, а в остатке соответственно будет возрастать доля гиперстена. Предельным случаем может быть выплавление оливин-мелилитового нефелинита в объеме не более 10%, а в остаточной породе содержание гиперстена при этом может возрасти более чем до 40%.

По данным Д.Х.Грина и А.Е.Рингвуда (1968), такой же ряд пород может возникнуть при кристаллизационной дифференциации пикритового базальта при условии, что этот процесс будет происходить на глубине порядка 100 км. Сходная тенденция к уменьшению кремнекислотности базальтов, выплавляющихся из водонасыщенной мантии, сохраняется и на меньшей глубине, в интервале 40–70 км. Здесь при минимальной степени выплавления образуются оливиновые базаниты, а в остаточных гипербазитах содержание нормативного гиперстена становится промежуточным – 30–35%. При формировании составов, отвечающих щелочным оливиновым базальтам в остаточных ультраосновных породах может сохраниться до 5% диопсида.

Упрощенная схема формирования различных составов базальтов в зависимости от давления и степени плавления мантии, построенная по материалам Д.Х.Грина, показана на рис. 19. Приблизительный нормативный минеральный состав базальтов и соответствующих им остаточных гипербазитов, а также данные по содержанию олова в этих базальтах приведены в табл. 11.

Таблица 11 и диаграмма (рис. 19) показывают, что наиболее благоприятными условиями, приводящими к обогащению базальтов оловом, являются глубина порядка 50–80 км и высокая степень плавления пиролита. В этих условиях формируются оливиновые толейты, а остаточная порода слагается олизином и гиперстеном с высоким содержанием глинозема.

Таблица 11

Нормативный минеральный состав базальтов и соответствующих им остаточных гипербазитов (в %)

Глубина, км	Порода	Sn, г/т	Оливин, %	Гиперстен, %	Диопсид, %	Полевой шпат, %	Нефелин, %
15-25	Высокоглиноземистый базальт	1	-	25	10	65	-
	Остаточная порода	-	75	25	-	-	-
25-50	Толейт	1	-	23	17	60	-
	Остаточная порода	-	70	25	5	-	-
40-60	Оливиновый толейт	8,0	25	10	30	45	-
	Остаточная порода	-	65	35	-	-	-
100	Пикрит	3,6	40	5	15	40	-
	Остаточная порода	-	60	40	-	-	-

При уменьшении глубины и степени выплавления концентрация олова в базальтах постепенно убывает и на глубине около 30 км и степени плавления 15-20% практически сходит на нет.

Намеченная схема подтверждается при анализе фактических материалов.

Так, насыщенные кремнекислотой толейтовые базальты и высокоглиноземистые базальты срединных океанических хребтов относятся к малоглубинным образованиям и характеризуются содержанием олова не более 1 г/т, в то же время оливиновые толейты, ассоциирующие с глубинными пикритами, характеризуются повышенной концентрацией олова - до 10 г/т (Герасимовский, Поляков, 1970).

Большая роль базальтового магматизма в начальные стадии формирования геосинклинальных систем, выражающаяся в широком развитии спилит-кератофировых формаций, общеизвестна. В процессе развития геосинклинальных систем основной магматизм затем сменяется обычно кислым, а в заключительные стадии развития геосинклиналей вновь проявляется основной. Это позволяет предполагать достаточно глубокий источник базальтовых расплавов, формирующих спилиты с последующим подъемом уровня магмообразования вплоть до нижних горизонтов земной коры, и затем вновь его опускание в подкоровые глубины. Состав спилитов обычно близок к составу толейтовых базальтов. Однако

среди таких базальтов начальных периодов формирования геосинклиналей могут встречаться и глубинные оливиновые или субщелочные базальты. Так, в пермских диабазах спилит-кератофировой формации Приморья, близких по составу к оливиновым толеитам, в образцах с небольшой степенью вторичных изменений обнаруживается 7–8 г/т Sn (Барсуков, Дурасова, 1966). Все это позволяет ориентировочно оценить уровень содержания олова в глубинных оливиновых базальтах примерно в 8 г/т или несколько выше.

Выплавляющиеся на большой глубине (более 100 км) пикритовые базальты также обогащаются оловом, хотя и в меньшей степени.

Так, в пикритовых базальтах Гавайских островов установлено 3 г/т Sn (Сахно и др., 1970), а в пикритовых базальтах Восточной Африки – 4 г/т Sn (Герасимовский, Поляков, 1970).

В связи с установленной повышенной оловоносностью пикритовых базальтов, привлекает внимание обнаружение заметных количеств олова во вкрапленных сульфидных рудах Норильского медно-никелевого месторождения, связанного с пикритовыми габбро-долеритами. Оказалось, что Pt и Pd в этих рудах встречается главным образом в виде твердых растворов с оловом и свинцом, образуя такие минералы, как станнопалладинит, звягенцевит, а также минералы типа $(Pt, Pd)_5Sn_2$ и $(Pd, Pt)_7(Sn, Pb)_2$ (Разин, Быков, 1971).

При всех наших построениях по оловоносности базальтов до сих пор имелись в виду первичные расплавы, возникающие на глубине и достигающие поверхности без существенной кристаллизационной дифференциации при их подъеме. В то же время возможность такой дифференциации исключать нельзя. Как уже упоминалось, Д.Х.Грин и А.Е.Рингвуд (1968) подчеркивают, что отделившаяся от пиролита на глубинах 40–80 км богатая оливином толеитовая магма при дальнейшей дифференциации на разных глубинах в принципе может дать отличающиеся друг от друга серии пород: при дифференциации на глубинах 35–70 км через щелочной оливиновый базальт до оливинового базанита, на глубинах 15–35 км непрерывную серию от оливинового толеита до высокоглиноземистого базальта и на глубинах менее 15 км непрерывную серию от оливиново-го толеита до кварцевого толеита.

Возможные пути и результаты кристаллизационной дифференциации базальтовых расплавов рассмотрены в упомянутой работе Д.Х.Грина и А.Е.Рингвуда (1968). Ими показано, что при образовании щелочного оливинового базальта в остатке вместе с оливином кристаллизуется моноклинный пироксен, который должен выводить из расплава олово, обедняя первично обогащенный оловом расплав. В возможности же образования подобным путем высокоглиноземистых базальтов приходится сомневаться, так как в этом случае мы должны были бы встретить высокоглиноземистые базальты с содержанием олова более высоким, чем в глубинных толеитовых базальтах. Пока что таких высокооловных глиноземистых базальтов не встречено.

Суммируя сказанное, можно сделать вывод о том, что наименее оловоносные базальты формируются в развитых рифтовых зонах срединно-океанических хребтов, а наиболее обогащенные оловом – возникают либо под континентами в начальные стадии развития геосинклиналей,

либо в пределах океанической коры, но на некотором удалении от рифтовых зон в начальные стадии развития глубинного вулканизма.

Последующее преобразование базальта в эклогит в нижних частях земной коры сопровождается выделением и удалением из сферы реакции больших количеств кремнекислоты и натрия (Лутц, 1970). Видимо, с этим и связано закономерное наложение на базальты начальных этапов развития геосинклиналей интенсивного натрового метасоматоза и окремнения, приводящих к формированию обычного облика спилит-кератофиризовых формаций. Но это отделение кремнезема и натрия вряд ли будет приводить к выносу из сферы реакции олова и других рудных элементов, поскольку оно вызывается образованием граната и моноклинного пироксена, которые кристаллохимически связывают олово и многие другие рудные элементы. Следовательно, содержание рудных элементов в апобазальтовых эклогитах, вероятно, должно близко отвечать их содержанию в исходных базальтах, и если последние имели повышенные содержания рудных элементов, то близкие к ним содержания должны обнаруживаться и в эклогитах по ним развивающимся. Об этом, в частности, свидетельствуют результаты определения содержания олова в 18 образцах корозых эклогитов из разных районов мира¹. В 10 из них были обнаружены повышенные содержания олова: от 3 до 20 г/т (среднее в этой группе образцов — 10 г/т Sn). Выплавление из погружающихся блоков эклогитов андезитовых расплавов при условии образования первых по континентальным базальтам повышенной оловоносности приведет к повышенной оловоносности и возникающих трахиандезитовых расплавов.

Таким образом, двухстадийная модель образования андезитовых расплавов как будто объясняет не только возникновение в посторогенный период тектонической активизации краевых зон континента трахиандезитовых расплавов, но и их специфическую металлоносность в отношении олова, характерную для районов развития сульфидно-касситеритового оруденения.

Е.А.Радкевич, М.А.Фаворская и другие отмечают, что сульфидно-касситеритовые месторождения Дальнего Востока часто приурочены к блокам с пониженной мощностью консолидированной коры и необычно близким залеганием "границы Конрада" (10-12 км), ниже которой залегают либо базальты, либо, что более вероятно, эклогиты. В то же время мощность мезозойских и палеозойских отложений здесь значительно превышает 10-15 км, к тому же они смяты в крутые изоклинальные складки, которые должны были бы уходить на значительно большую глубину. Глубинное продолжение структур осадочно-метаморфического комплекса, как бы срезается "поверхностью Конрада". Это заставляет думать, что в прошлом мощность консолидированной земной коры в этих участках была значительно большей, но последующие процессы привели к ее уничтожению и перемещению геофизических границ на более высокие уровни.

¹ Образцы корозых эклогитов были любезно предоставлены Н.И.Удовкиной.

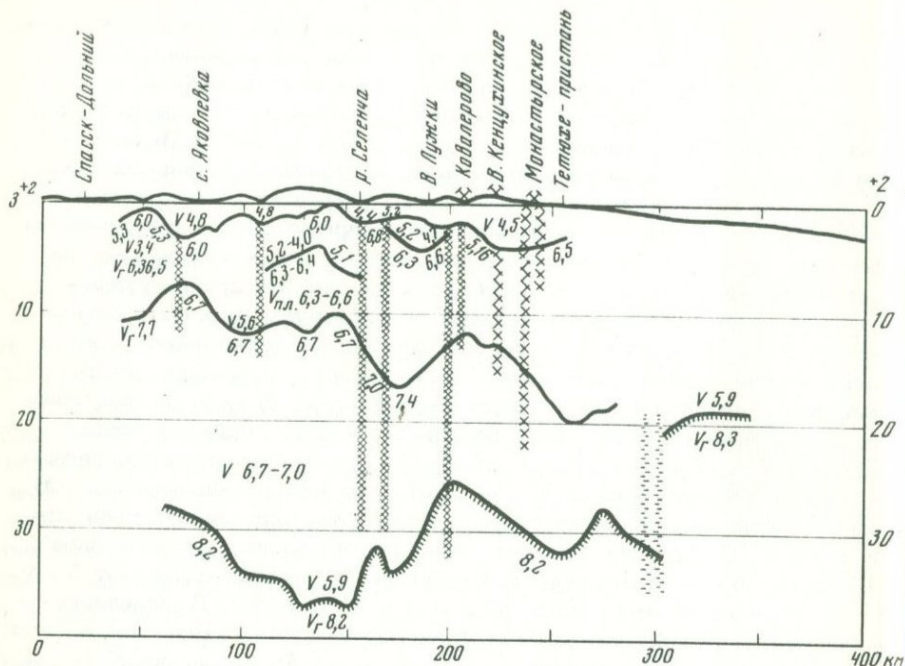


Рис. 20. Профиль глубинного сейсмического зондирования (оз. Ханка-Кавалерова - Тетюхе, по Потапову и др., 1972)

Представленный на рис. 20 профиль глубинного сейсмического зондирования (Потапов, 1972), пересекающий Сихотэ-Алинь и проходящий через Кавалеровский блок с сульфидно-касситеритовым оруденением, показывает, что специфика оловоносных тектонических блоков является не только близкое залегание "границы Конрада", но и подъем здесь в виде выступа границы Мохоровичича. Ясно, что подобное строение этих участков земной коры отвечает изложенным выше соображениям об условиях формирования оловоносных пород трахиандезитовой формации в посторогенный период тектонической активизации и проявления блоковой тектоники, а также связанных с ними во времени сульфидно-касситеритовых месторождений.

Конечно, вряд ли можно предполагать, что обрушение в мантию блоков эклогитовых пород происходит самопроизвольно, только в результате их большей плотности, чем плотность подстилающих пород (Грин, Рингвуд и др., 1968).

Разница в плотности этих пород не столь велика, и эклогиты являются составной частью достаточно консолидированной земной коры, чтобы это обрушение происходило само собой. Представляется более вероятным, что оно происходит в результате последующего возрастания тектонической активности в этих участках земной коры, а в крае-

вой зоне материка прежде всего в результате тектонического воздействия прилегающих со стороны океана блоков земной коры.

По гипотезе обновления океанического дна, которая в последнее время подкрепляется все большим числом новых данных, под срединно-океаническими хребтами и рифтовыми зонами, являющимися структурами растяжения, происходит подъем мантийного материала, сопровождающийся излиянием больших масс базальтов. Срединно-океанические хребты и приуроченные к ним рифтовые зоны рассматриваются как зоны периодической генерации океанической земной коры, которая также периодически перемещается в стороны от осевых линий хребтов, либо раздвигая блоки континентальной земной коры, либо погружаясь под островные дуги и окраины материков по так называемым "зонам Бенъофа".

Возникновение окраинных океанических желобов, исходя из концепций новой глобальной тектоники, может рассматриваться как резкое снятие направленных со стороны океана горизонтальных напряжений сжатия. Это неизбежно должно приводить к возникновению растягивающих усилий и растрескиванию литосферы краевых зон континента, т.е. к проявлению посторогенной блоковой тектоники с возможным обрушением в мантию эклогитов в отдельных резко опущенных блоках земной коры и последующим выплавлением из них трахиандезитовых расплавов.

Сульфидно-касситеритовые месторождения встречаются, видимо, там, где предшествующая геологическая история (оргенез, начальный базальтовый магматизм с инъекцией глубинных оловосодержащих толеитовых базальтов и, возможно, их эклогитизация) подготовила условия для возникновения оловоносных трахиандезитовых расплавов, а последующие процессы тектонической активизации обеспечили их реализацию.

Вряд ли является простым совпадением верхнемеловое время проявления посторогенной блоковой тектоники и появления оловоносных магматических пород трахиандезитовой формации с образованием оловорудных месторождений на Дальнем Востоке с меловым временем заложения Курильской островной дуги, а третичный возраст такого же оруденения на Корякском перешейке и Аляске (р.Юкон) с третичным возрастом заложения Алеутской островной дуги. Все это лишний раз подчеркивает огромное значение горизонтальных напряжений и перемещений земной коры, смена направления которых обуславливает в зоне их воздействия вертикальные блоковые подвижки, на что неоднократно указывал в своих работах А.В.Пейве (1960, 1963).

Во всяком случае нельзя не обратить внимание на закономерную связь размещения в земной коре главных оловорудных узлов с некоторыми основными элементами глобальной тектоники (рис. 21).

Во-первых, многие оловорудные месторождения размещаются в краевой зоне континента вокруг Тихого океана в участках, отграниченных от него краевыми желобами. Но они располагаются вдоль желобов не равномерно, и наиболее крупные рудные узлы, как правило, приурочены к резким угловым изгибам краевых желобов. Более того, они находятся обычно как бы на континентальном продолжении одной из ветвей этого желоба. В качестве примера можно назвать Боливийский рудный узел, Южно-Китайскую группу месторождений, Японские, Западно-Австралийские, Южно-Аляскинские месторождения, возможно и Приморье.

Во-вторых, оловорудные узлы располагаются также в областях материкового затухания и виргации рифтовых структур растяжения. Например, известный Бушвельдский комплекс располагается на южном продолжении Восточно-Африканского рифта. Подавляющее большинство североамериканских сульфидно-касситеритовых месторождений также располагается на континентальном продолжении Восточно-Тихоокеанского рифта. Их размещение здесь контролируется, с одной стороны, направлением материкового продолжения рифтовой зоны, с другой, — положением крупных поперечных трансформных разломов (рис. 22), которые прослеживаются по дну океана и уходят под материк (Кинг, 1969). Яно-Верхоянский оловорудный пояс располагается на материковом продолжении Срединно-Арктического рифта (Патык-Кара, Гришин, 1972). Размещение здесь месторождений олова контролируется серией субпараллельных сквозных разломов, вытянутых в направлении материкового продолжения рифтовой зоны и поперечными к ним разломами, напоминающими трансформные разломы срединно-океанических хребтов, которые в этом районе трассируются вулканическими и субвулканическими проявлениями трахиандезитового магматизма.

Но во многих странах (Австралия, Канада и т.д.) основным источником добычи олова являются сульфидно-касситеритовые месторождения не жильного турмалин-хлоритового типа, о котором до сих пор шла речь, а стратиформные колчеданно-полиметаллические залежи или пластовые тела скарноидов с касситеритом. Условия их образования еще недостаточно ясны. В некоторых месторождениях (например, месторождение Сулливан, Канада) оловянная минерализация имеет явно наложенный характер и связана с более поздним по отношению к колчеданной залежи проявлением трахиандезитового магматизма. В других случаях (например, месторождения Кливленд, Ренисоң Белл, Розбери в Тасмании, Австралия) явных признаков наложения не отмечается, и оловянная минерализация в этих колчеданно-полиметаллических залежах, возможно, имеет первичный характер. Размещение этих месторождений подчиняется определенной закономерности. Все они расположены во фланговых зонах трогов эвгеосинклиналей или материкового продолжения рифтовых зон. О возможности выноса из верхней мантии больших количеств олова при базальтоидном магматизме в специфических условиях флангов рифтовых зон и трогов эвгеосинклиналей свидетельствует обнаружение на флангах Срединно-Атлантического хребта (в Северной Атлантике, на внешних зонах р.Рейкьянес) вулканогенно-осадочных пород значительно обогащенных оловом (до 30-40 г/т).

В этой связи необходимо отметить наличие касситерита в ряде месторождений Северо-Кавказского колчеданно-полиметаллического пояса (Баклаков, 1957; Андреев и др., 1970) и скарноидах Приладожья а также колчеданно-полиметаллические рудопроявления с касситеритом на флангах северного и широкого продолжения Байкальского рифта (Малых, 1971).

Конечно, подобный металлогенический подход еще очень схематичен, но тем не менее анализ закономерностей размещения рудных районов олова, меди, золота и других элементов в свете концепций новой глобальной тектоники с учетом истории развития основных тектонических

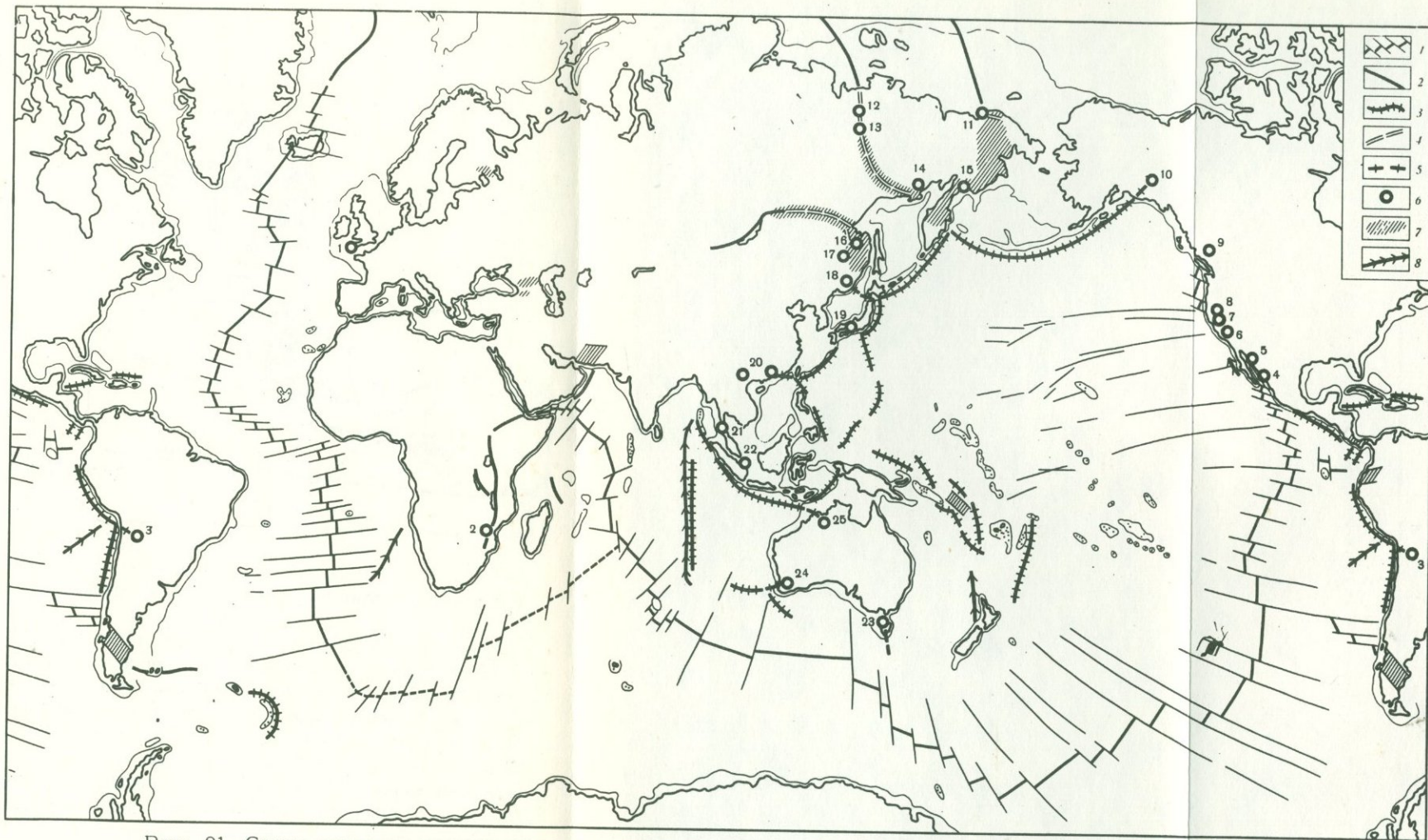
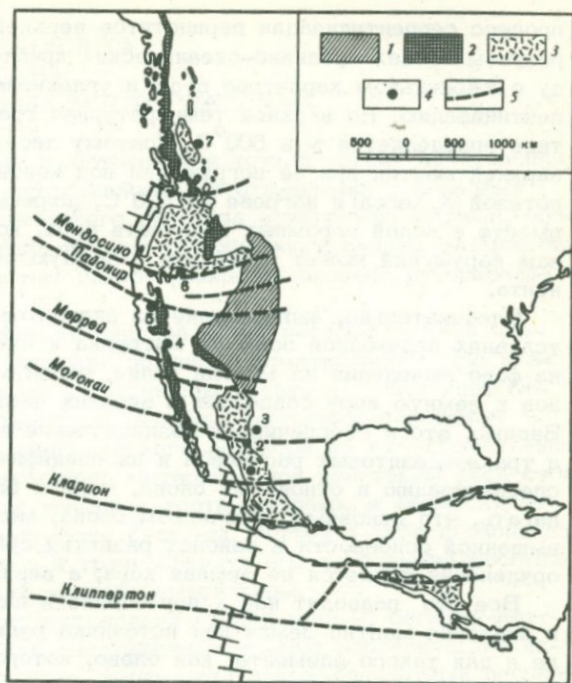


Рис. 21. Схема основных тектонических элементов дна океана и размещения оловорудных районов с сульфидно-касситеритовыми месторождениями

1 - рифтовые зоны срединно-океанических хребтов и секущие их трансформные разломы; 2 - рифты; 3 - краевые желоба; 4 - континентальное продолжение рифтовых зон; 5 - предполагаемое континентальное продолжение краевых желобов; 6 - оловорудные районы (цифры в кружках): 1 - Корнуолл, 2 - Бушвельдский узел, 3 - Бо-бахилл, 9 - Сулливан, 10 - Даблин Галч, Юкон, 11 - Валькумейская группа, 12 - Полоусненская группа, 13 - Яно-Верхоянская группа, 14 - Омсукчан, 15 - Коряко-Камчатская группа, 16 - Мяо-Чан, 17 - Хинганская группа, 18 - Кавалеровская группа, 19 - Японские месторождения, 20 - Южно-Китайская группа, 21 - Малайзия, 22 - Зондская группа, 23 - Тасмания, 24 - Гренбушес, 25 - Кинг-Саунд и Моранбой; 7 - перспективные районы на сульфидно-касситеритовое оруденение; 8 - подводные горные хребты

Рис. 22. Схема геологического строения и размещения оловорудных месторождений Северной Америки (Радкевич, 1970; Кинч, 1969)

1 - активизированный древний массив Колорадо;
 2 - мезозойские и кайнозойские гранитоиды; 3 - кайнозойские вулканиты;
 4 - оловорудные месторождения (цифры в кружке): 1 - Гвадалказар, 2 - Подер-де-Диос, 3 - Сан-Антонио, Чиада, 4 - Тамаскол, 5 - Гормен, 6 - Маюба-Хилл, 7 - Султиван; 5 - трансформные и поперечные в складчатости разломы



структур дна океана и краевых зон материков представляется весьма перспективным.

В.И.Смирнов (1971) указывает, что "эндогенные рудные месторождения, формирующиеся при снабжении их минеральным веществом из глубинных источников подкоровой базальтоидной магмы, возникают в обстановке устойчивого растяжения участков земной коры. Такие условия наилучшим образом осуществляются дважды в рамках нормального цикла развития земной коры. Во-первых, на ранней, собственно геосинклинальной стадии геосинклинального этапа - в трогах эвгеосинклиналей; во-вторых, в платформенный этап - в рифтовых зонах".

Изложенный выше материал полностью согласуется с этим положением и подтверждает его справедливость также в отношении источника олова сульфидно-касситеритовых месторождений.

Таким образом, все сказанное выше показывает, что в определенных условиях мантия Земли может рассматриваться как возможный источник рудного вещества при формировании оловоносных трахиандезитовых пород, с которыми во времени и пространстве ассоциируют сульфидно-касситеритовые месторождения. Что же касается бора, то, по данным Г.Томпсона и В.Мелсона (Thompson, Melson, 1970), содержание его при серпентинизации перидотитов верхней мантии увеличивается с 5-10 до 70-100 г/т. Авторами высказано предположение о привносе бора при серпентинизации перидотитов из более глубоких зон мантии при ее дегазации. Л.В.Дмитриев и др. (Вдовыкин, Дмитриев, 1968), изучая

процесс серпентинизации перидотитов верхней мантии, вскрываемых в рифтовых зонах срединно-океанических хребтов, также пришли к выводу о ювенильном характере воды и углекислоты, вызывающих их серпентинизацию. Но верхняя температурная граница существования серпентина определяется \sim в 500°C . Поэтому десерпентинизация перидотитов верхней мантии при ее погружении под континент (в соответствии с гипотезой Х.Хесса) и нагреве до 500°C , должна приводить к выделению вместе с водой огромных количеств бора, который по разломам и зонам нарушений может проникать в земную кору краевых частей континента.

Следовательно, выплавление из эклогитов андезитовых расплавов в условиях переходной зоны от материка к океану, вероятно, происходит на фоне выделения из мантии калия, олова, меди, а подъем этих расплавов в земную кору совпадает в верхних частях мантии с потоком бора. Видимо, это и обеспечивает возникновение в этой зоне не андезитовых а трахиандезитовых расплавов и их специфическую металлогеническую специализацию в отношении олова, меди и бора. Это позволяет предполагать, что основным источником олова, меди и бора гранитоидов повышенной основности в районах развития сульфидно-касситеритового оруденения является не земная кора, а верхняя мантия Земли.

Все это подводит нас к переоценке в наших представлениях роли и значения мантии Земли как источника рудного вещества, в том числе и для такого элемента, как олово, которое традиционно связывалось с кислым гранитоидным магматизмом и земной корой.

Таким образом, единого для всех случаев механизма возникновения металлогенической специализации интрузий, видимо, нет. Пути образования металлогенически специализированных интрузий могут быть различны, а дифференцированное поведение рудных элементов в осадочных осадочно-метаморфических и магматических процессах, обусловленное сложным сочетанием различных физико-химических факторов, приводит к избирательному накоплению в отдельных магматических образованиях только некоторых рудных элементов, в отношении которых и проявляется металлогеническая специализация интрузий.

О ПРОБЛЕМЕ ИСТОЧНИКА РУДНОГО ВЕЩЕСТВА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Как известно, наиболее распространенной точкой зрения на источник рудного вещества является представление об отщеплении в конечные стадии дифференциации гранитоидного расплава остаточного флюида, обогащенного легколетучими, галлоидными соединениями рудных элементов, который, охлаждаясь, порождает гидротермальный процесс рудообразования.

В качестве причины отделения паровой фазы, несущей рудные элементы, от магматического расплава обычно рассматриваются два возможных механизма. Один из них, "механизм Грейтона", объясняет отделение и восходящую миграцию ювенильных растворов действием фальтпрессинга, т.е. выжимания порового раствора из уже существенно раскристаллизованного интрузивного материала под действием веса столба вышележащих пород. Зоны трещиноватости, разломы в этом случае действуют как мощные дренирующие системы, вбирая в себя первоначально рассеянный поток раствора и транспортируя его на большие расстояния вплоть до самых верхних этажей земной коры.

Применительно к процессу охлаждения кислой магмы, богатой летучими, выделяются две крайние эволюционные схемы: изохорическое охлаждение расплава без вскипания, когда остаточный силикатный расплав непрерывно переходит в надкритический водный раствор, что, возможно, и имеет место при образовании апогранитов, и изобарическое охлаждение с обязательным вскипанием. Но даже и во втором случае, в собственно магматический этап, только незначительная часть магматических растворов приповерхностной части расплава может быть удалена из интрузии. Как только вокруг внедрившегося интрузива образуется кристаллическая кора, в ее пределах начинает действовать механизм грейтоновского отжимания (Пэк, 1968). Весьма важным обстоятельством является, пожалуй, достаточно единодушная точка зрения о том, что в данном случае отделение газовой-паровой фазы от магматического расплава происходит после его значительной раскристаллизации, т.е. после выделения из расплава основных породообразующих минералов.

В то же время известно, что породообразующие минералы гранитоидов являются носителями и концентраторами многих рудных элементов, которые изоморфно входят в структуру этих минералов при их кристаллизации из магматического расплава. Так, свинец обычно концентрируется в калиевом полевоом шпате; бор и вольфрам — в плагиоклазе; олово, цинк, тантал, ниобий, медь и ряд других — в биотитах и роговых обманках и т.д. Для того чтобы рудные элементы после захвата их породообразующими минералами могли в достаточной степени концентрироваться в отделяющейся газовой-паровой фазе, нужно, чтобы уровень содержания в магматическом расплаве заметно превосходил "изоморфную емкость" породообразующих минералов или происходила ликвация магмы с предшествующей кристаллизации концентрацией в несмешивающейся жидкости рудных элементов. Для отдельных элементов, изомор-

физм которых с петрогенными элементами весьма ограничен (например, Th и др.), можно предполагать возможность первого пути, но для большинства рудных элементов это требует столь высоких их содержания в расплаве, что становится маловероятным.

В качестве второго механизма отделения ювенильных растворов от магматического очага обычно рассматривается возможность ретроградного кипения расплава. Особенно часто этот механизм отделения растворов привлекается для гипабиссальных условий остывания магматических расплавов, где его действие наиболее вероятно ввиду относительно низкого внешнего давления. Экспериментальное изучение растворимости воды и водно-солевых составов в силикатных расплавах, проведенное В.А.Николаевым (1961), Н.И.Хитаровым и др. (1959), свидетельствует о возможности этого способа отделения от расплавов газо-паровой фазы. Менее определены данные, касающиеся возможности отделения от расплавов вместе с газопаровой фазой рудных элементов.

Так, прямое экспериментальное изучение распределения молибдена между силикатным расплавом и сосуществующим паром, проведенное Н.И.Хитаровым и др. (1967), с достаточной определенностью показало резко преимущественное связывание его расплавом и весьма незначительное отделение в газово-паровую фазу. Коэффициент распределения молибдена между газово-паровой фазой и расплавом при 1000°C и $P = 1000\text{--}3000$ атм составляет $0,05\text{--}0,20$; а в случае обогащения расплава NaCl поднимается до $0,12\text{--}0,30$. Это может обеспечить концентрацию молибдена в отделяющейся газовой фазе 10^{-5} г/л, а в случае обогащения расплава NaCl $\sim 10^{-4}$ г/л, что на порядок ниже обычно определяемой по газово-жидким включениям минимальной концентрации рудных элементов в гидротермальных растворах. Если учесть, что исходное содержание молибдена в шихте было на четыре порядка выше его обычного содержания в гранитах, то реальность этого способа поступления молибдена в рудообразующий гидротермальный раствор становится сомнительной.

Экспериментальное изучение распределения олова между силикатным расплавом и сосуществующей водно-паровой щелочно-хлоридной фазой также показало резко преимущественное связывание олова силикатным расплавом и его крайне малый выход в сосуществующую газово-паровую фазу. Для гранитного расплава и сосуществующей газово-паровой фазы раствора $\text{KCl}\text{--}\text{NaCl}\text{--}\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--}\text{NaF}\text{--}\text{H}_2\text{O}$ коэффициент распределения олова (пар/расплав) оказался меньше $0,001$, а для расплава щелочного нефелинового сиенита и сосуществующей газово-паровой фазы натрово-хлоридного раствора коэффициент распределения олова лежит в интервале $0,01\text{--}0,07$ (табл. 12). Правда, в тех же опытах, коэффициент распределения свинца оказался значительно выше и в случае нефелинового сиенита он составляет $0,15 - 0,65$.

Эти пока еще единичные данные уже свидетельствуют о дифференцированном поведении рудных элементов при отщеплении от расплава газо-паровой фазы. Одни элементы, по-видимому, могут выноситься из расплава газовой фазой (например, Pb), другие нет (например, Sn из гранитного расплава при данных P и T), а третьи занимают промежуточное положение (Mo). Но даже, если доказывается воз-

возможность значительного отделения от силикатного расплава с газовой паровой фазой какого-либо рудного элемента, то еще не подтверждена возможность этого способа поступления его в гидротермальный раствор. Дело в том, что термодинамические расчеты показывают крайне ограниченную возможность существования в расплаве простых галоидных соединений рудных элементов, поскольку галоиды в этих условиях преимущественно связаны не с рудными, а с петрогенными элементами, причем по мере остывания расплава прочность этих связей возрастает (Барсуков, 1964). Имеющиеся экспериментальные данные и термодинамические расчеты указывают на возможность и вероятность образования в надкритических условиях комплексных соединений рудных элементов. Не исключено, что некоторые из них окажутся устойчивыми как в надкритических, так и в гидротермальных условиях. Но многие из них, как об этом свидетельствует химия комплексных соединений, могут оказаться устойчивыми только в надкритических условиях, а при переходе к гидротермальным условиям подвергаться гидролизу и разложению.

Поведение простых галоидных и комплексных соединений рудных элементов в магматических, надкритических и гидротермальных условиях требует еще своего тщательного экспериментального изучения. Пока же недостаточность достоверных экспериментальных данных в этой области не позволяет отказаться от высказываемых сомнений в реальности этого способа формирования рудных месторождений, связанных с кислым магматизмом.

В последнее время А.И.Тугариновым и рядом других исследователей высказывается иная точка зрения на источник рудного вещества гидротермальных месторождений. Согласно этой гипотезе, отрицается активная роль интрузий в гидротермальном рудообразовании и предполагается, что единственным источником рудного вещества гидротермальных месторождений могут быть осадочные и осадочно-метаморфические породы. Интрузивному процессу здесь отводится лишь пассивная роль нагревателя, активизирующего региональный метасоматоз осадочно-метаморфических пород.

Но, как справедливо указывает В.И.Смирнов (1965), безоговорочное признание этой гипотезы не дает ответов на целую серию вопросов. Неясно, почему определенные типы гидротермальных месторождений по крайней мере пространственно связаны с определенными типами изверженных пород; непонятно, почему в этом случае не "возбуждают" гидротермальный рудный процесс крупные массы основных пород; оказывается, что слабым "возбудителем" этого процесса являются крупные батолитические интрузии, а наиболее интенсивным "генератором" гидротермальных месторождений являются малые интрузии. Невозможно объяснить с этих позиций и то, что гидротермальный процесс во времени, как правило, отстает от образования интрузивных пород, а не предшествует и не синхронен ему. Кроме того, известно, что в одних и тех же толщах возникают месторождения различного металлического состава, и наоборот, месторождения одного и того же состава формируются в различных по составу толщах. Перечень неразрешимых с этих позиций вопросов можно было бы продолжить.

Таблица 12

Распределение Sn и Pb между силикатным расплавом и сосуществующей газо-паровой фазой

Система	Гранит-раствор KCl-NaCl-NaF- Na ₂ CO ₃ -H ₂ O*		Щелочной нефелиновый сиенит-раствор NaCl-H ₂ O							
	Sn		Sn				Pb			
Элемент, г/т	Sn		Sn				Pb			
Температура, °C	800	700	800**	700**	800***	700***	800**	700**	800***	700***
До опыта	64	64	101	101	-	-	860	860	-	-
После опыта	67	64	86	100	2050	1850	300	400	240	270
До опыта			-	-	200	200	-	-	-	-
После опыта			-	-	72	75	-	-	0,7	0,7
Коэффициент распределения (Kp)	0,001	0,001	0,15	0,01	0,06	0,07	0,65	0,54	0,17	0,15

* Состав раствора (г/кг): Na - 27,4; K - 23,6; F - 9,5; Cl - 12,8; HCO₃ - 47,2; SiO₂ - 5,0; PH - 10; общая минерализация - 12,55

** Рудные элементы вводились в шихту

*** Рудные элементы вводились в раствор.

"Слов нет, - пишет В.И.Смирнов, - какая-то часть вещества некоторых постмагматических месторождений особенно, вероятно, железных и урановых заимствуется на путях подъема рудообразующих расплавов и растворов, но представление о том, что все постмагматические месторождения возникли вследствие взаимодействия стерильных растворов с осадочными породами не в состоянии определить основную картину эндогенного рудообразования". Трудно не согласиться с этим выводом.

В работах А.И.Германова (1953) и А.М.Овчинникова (1953) развивается так называемая гидрогеологическая гипотеза, по которой отрицается магматогенное происхождение гидротермальных растворов и их поток рассматривается как гидрогеологический, подчиняющийся в своем движении напорным градиентам. Авторы объясняют наблюдающееся обычно при формировании месторождений изменение во времени химизма гидротермальных растворов, основываясь на наличии вертикальной гидрохимической зональности подземных вод и рассматривая зоны разломов или трещиноватости как дренирующие системы. При этом авторы справедливо отмечают, что наиболее глубинные подземные воды NaCl-типа часто бывают обогащены Li, В, Рb, Cu, Mo и другими рудными элементами.

Но эта гипотеза, как и предыдущая, также по существу отрицает генетическую связь гидротермальных месторождений с интрузиями и может удовлетворительно объяснить лишь отдельные частные случаи образования некоторых гидротермальных месторождений.

Недавно А.А.Кадиком и Н.И.Хитаровым (1965) были выполнены расчеты, где на основании всестороннего анализа действия различных факторов было показано, что магматический гранитоидный расплав на глубинах, превышающих примерно 6 км, должен поглощать из вмещающих пород водные растворы, а на меньших глубинах, наоборот, отдавать их во вмещающие породы. Другими словами, по мнению авторов, при достаточной длительности существования и вертикальной протяженности магма может выступать как своеобразный путепровод подземных вод глубокого заложения, причем ее способность передачи подземных вод оценивается как весьма значительная. Авторы не рассматривают результаты своих расчетов как гипотезу о механизме образования или источнике рудного вещества гидротермальных месторождений.

Как известно, химический состав подземных вод закономерно изменяется с глубиной. По мере увеличения глубины бикарбонатные воды сменяются сульфатными (или сульфат-сероводородными) и затем натриево-хлоридными. Следовательно, если принять эту точку зрения, то магматический расплав, вероятнее всего, может осуществлять передачу вверх главным образом подземных вод натрово-хлоридного типа, что достаточно хорошо согласуется с составом высокотемпературных гидротермальных растворов. Более того, известно, что натрово-хлоридные воды часто обогащены литием, бором, фтором, молибденом, медью, цинком, свинцом и другими рудными элементами. По данным А.И.Германова (1953), подземные воды этого типа могут содержать (в γ /л): до 1850 Cu, 2110 Zn и до 3800 Pb.

Привлекательность полученных А.А.Кадиком и Н.И.Хитаровым результатов заключается в том, что вытекающие из них построения по источнику рудного вещества по существу примиряют и объединяют в единое целое многие имеющиеся по этому вопросу точки зрения и гипотезы. Эти соображения увязывают между собой и магматическую, и осадочно-метаморфическую, и гидрогеологическую гипотезы, но требуют тщательной экспериментальной проверки и доказательства, что при давлении, превышающем примерно шестикилометровую глубину, подземные воды вмещающих пород будут не отгоняться, а поглощаться магматическим расплавом.

Как будут вести себя рудные элементы, находящиеся в подземных водах натрово-хлоридного типа, если эти воды будут поступать на больших глубинах в магматический расплав, будут ли они оставаться в них или будут обогащать силикатный расплав или, наоборот, проходящий через расплав раствор будет экстрагировать и те рудные элементы, которые находятся в расплаве, — неизвестно. Собственно именно выяснение этих вопросов и необходимо для того, чтобы высказанные А.А.Кадиком и Н.И.Хитаровым соображения превратились в гипотезу гидротермального рудообразования, хотя нельзя, конечно, не учитывать огромные технические и методические трудности подобных экспериментов.

Таким образом, мы еще не имеем гипотезы, удовлетворительно объясняющей не частные случаи гидротермального рудообразования, а имеющей более общее значение, гипотезы, которая бы отвечала на вопрос об источнике рудного вещества гидротермальных месторождений и механизме его поступления в гидротермальный раствор.

Каждая из существующих ныне гипотез применима к объяснению происхождения лишь отдельных типов месторождений, не охватывая всего многообразия гидротермального рудообразования. Это свидетельствует о полигенетичности рудного вещества и заставляет не только в каждом конкретном случае критически подходить к применению имеющихся гипотез, но и продолжать поиски иных возможных источников и способов поступления рудного вещества в гидротермальные растворы.

Еще при изучении оловянных месторождений кварц-касситеритового типа было установлено наличие вертикальной зональности, выражающейся в смене на глубину околожильных грейзеновых оторочек площадным развитием альбитизации полевых шпатов и сопряженной мусковитизации биотита гранитов. Был обнаружен значительный вынос олова из гранита в нижней подрудной зоне, который, вероятно, связан с вытеснением олова из кристаллической решетки биотита при его мусковитизации. Содержание Sn с 26 г/т в неизмененных гранитах в зонах выноса падает до 4-5 г/т, а если содержание Sn в биотитах равно 200-300 г/т, то в замещающих их мусковитах - 20-30 г/т. Это позволило предполагать, что для оловянных месторождений кварц-касситеритового типа возможным источником олова является сам оловоносный гранит, а мобилизация олова гидротермальным раствором может происходить в процессе постмагматических вторичных изменений гранита, при его альбитизации и сопряженной с ней мусковитизации.

Полученные данные с очевидностью указывают на важность познания химизма процессов постмагматического изменения гранитоидных пород и необходимость экспериментальной проверки возможности мобилизации при этом из пород воздействующими растворами рудных элементов.

Для анализа химизма постмагматических изменений гранитоидов обычно привлекаются экспериментальные данные по изучению алюмосиликатно-натровых и алюмосиликатно-калиевых систем, а также определение полей устойчивости отдельных породообразующих минералов в зависимости от соотношения в системе Na и K (Roy, Sand, Osborn, 1959; Hemly, 1959, 1961; Nicol, 1965; Попов, 1967; О'Нил, 1950).

Эти исследования, конечно, дают необходимый отправной материал для понимания химизма вторичных изменений гранитоидов, но использование его для расшифровки природных процессов все же ограничено. В этих работах не учитывается полиминеральность гранитоидных пород, одновременность, взаимосвязь и взаимообусловленность реакций раствора с разными минералами пород.

Наиболее широко распространенными процессами постмагматического изменения гранитов является альбитизация и мусковитизация пород. Значительно реже наблюдается калишпатизация гранитов, если ее рассматривать как региональный процесс постмагматических изменений гранита.

В то же время при описании околожильных пород и вертикальной зональности на кварц-касситеритовых, вольфрамитовых и других высоко-температурных месторождениях часто отмечается смена во времени интенсивного натрового метасоматоза (альбитизация) более поздним калиевым (калишпатизация) (Барсуков, 1957; Чухров, 1960; Штемпрок, 1967). Для того чтобы вскрыть взаимосвязь этих процессов, определить поля устойчивости различных парагенетических ассоциаций вторичных минералов и были проведены описанные ниже моделирующие эксперименты по воспроизводству постмагматических процессов изменения гранита.

Для экспериментального моделирования постмагматических процессов изменения гранита необходимо было прежде всего определить состав воздействующего раствора и оптимальную величину его щелочности, обеспечивающие достаточно интенсивное взаимодействие раствора с породой. Изучение состава газовой-жидких включений в кварце кварц-касситеритовых и вольфрамитовых месторождений показало, что основными компонентами гидротермального раствора, конечно, кроме кремнекислоты, в большинстве случаев являются хлориды натрия и калия. Меньшую, но заметную роль играют фтор и бикарбонат-ион (Сушевская), Барсуков, 1965; Сушевская и др., 1966).

Из работ И.П.Иванова (1962) известно, что экспериментальное воспроизводство процесса альбитизации кварц-биотитовых сланцев осуществляется в умеренно щелочных натровых растворах, насыщенных кремнекислотой. Эти данные и определили выбор состава, воздействующего на породу раствора, основными компонентами которого были NaCl и KCl с добавкой NaF и Na_2SiO_3 .

О'Нил (1950) отмечает, что для того, чтобы по лабрадору начал развиваться альбит, необходимо воздействие на него раствора NaCl с избытком иона натрия и щелочностью 0,2–0,4N по NaOH. Проведенные нами предварительные опыты показали, что при воздействии на гранит раствора NaCl с добавкой Na_2SiO_3 и NaF со щелочностью по NaOH, равной 0,4 N, наблюдается альбитизация полевых шпатов, но биотит при этом остается неизменным. Для того, чтобы в реакцию с раствором были вовлечены все пороодообразующие минералы гранита, щелочность воздействующего на породу раствора должна быть не менее 0,5 N по NaOH.

Опыты проводились в автоклаве системы Ипатьева (объем 200 мл) при $T = 500^\circ\text{C}$ и давлении 360–380 атм, соответствующем упругости водных паров при данной температуре и заполнении (коэффициент заполнения автоклава 0,25).

Температура измерялась термпарой из хромельалюмеля, прокалиброванной по температурам плавления чистых металлов и помещенной в специальный карман на дне автоклава. Термостатирование обеспечивалось электронным терморегулятором типа ЭРМ-47. Продолжительность опытов – 9 суток.

Внутри автоклава вставлялся стержень из нержавеющей стали, на котором была укреплена чашечка из того же материала. В чашечку помещалась навеска в 1 г дробленого гранита с определенной степенью измельчения (фракция 0,25–0,50 мм), а в полость автоклава – 50 мл

воздействующего на породу раствора. Раствор имел постоянный анионный состав и приближался к составу природных гидротермальных растворов. Основными компонентами раствора, как уже отмечалось, являлись хлориды Na и K, к которым добавлялось незначительное количество силиката натрия и NaF, pH раствора колебалось в пределах 10–11. Изменение гранита под воздействием этого раствора изучалось при разном соотношении в последнем Na и K – от чисто натровой системы (100% Na) до существенно калиевой (80% K и 20% Na) с интервалом изменения этого соотношения, равным 5%. Состав воздействующего раствора для разных соотношений K и Na приведен в табл. 13.

Таблица 13

Состав воздействующего на гранит раствора (в г/л)

K, %	NaCl	KCl	NaF	Na ₂ SiO ₃
0	49,50	–	4,52	13,33
10	41,50	4,57	4,52	13,33
20	36,06	9,15	4,52	13,33
30	30,27	13,72	4,52	13,33
40	24,41	18,29	4,52	13,33
50	18,71	22,87	4,52	13,33
60	11,97	27,44	4,52	13,33
70	6,19	32,01	4,52	13,33
80	6,35	36,59	4,52	13,33

Загруженный автоклав закрывался и помещался в специальную печь. По окончании опыта автоклав быстро остужался в проточной воде, чтобы свести к минимуму возможные побочные реакции в процессе охлаждения, и вскрывался. Сразу после вскрытия измерялся объем жидкой фазы и pH раствора. Затем в жидкой фазе определялось изменение после опыта концентрации калия и натрия, а также выход из породы в раствор кальция.

Твердая фаза извлекалась из чашечки, промывалась и сушилась. Из части порошка изготавливались цементированные шлифы, в которых оптическими методами определялись полученные по породообразующим минералам новообразования. Измененный биотит отбирался под биноклем, и состав полученных по нему новообразований контролировался дебаграммами.

Экспериментальное моделирование вторичных постмагматических процессов изменения гранита позволило проследить смену парагенетических ассоциаций новообразованных минералов в зависимости от соотношения Na и K в воздействующем на породу растворе (рис. 23). Если

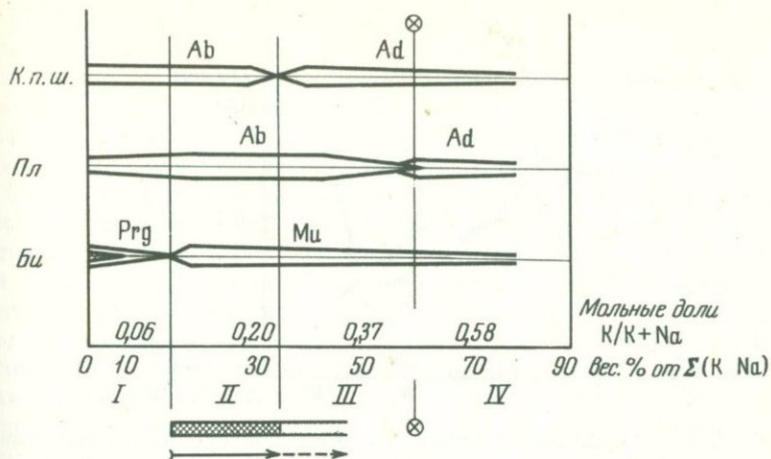


Рис. 23. Вторичные минералы по граниту ($T = 500^{\circ}\text{C}$, $P = 370$ атм)

это соотношение выражается в мольных долях калия от суммы щелочей $\left(\frac{K}{K+Na}\right)$, то при его изменении от 0 до 0,71 (т.е. от 0 до 80 вес. % K от суммы щелочей) наблюдается четыре поля различных парагенетических ассоциаций новообразованных минералов.

Первая парагенетическая ассоциация новообразованных минералов: альбит-кварц-парагонит ограничена интервалом 0,00–0,12 мольных долей калия в воздействующем на породу растворе (0–15 вес. % K). Альбит развивается по полевым шпатам, а биотит замещается парагонитом.

В некоторых опытах наряду с парагонитом отмечалось образование эгирина.

Эти данные хорошо согласуются с результатами Занда, Осборна и Рой ((Roy, Sand Osborn, 1957), которые при изучении системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 280–525°C отметили образование двух устойчивых парагенетических ассоциаций: альбит-анальцим-парагонит и альбит-кварц-парагонит, а также с данными А.А.Попова (1967), изучавшего равновесие мусковит-парагонит.

Вторая парагенетическая ассоциация новообразованных минералов развивается по граниту при концентрации калия в воздействующем на породу растворе в интервале 0,12–0,23 мольных долей (15 – 36 вес. % K).

По полевым шпатам здесь также образуется альбит, но биотит уже замещается мусковитом. Изменение концентрации в растворе K, Na и Ca в процессе его взаимодействия с породой показано на рис. 24. На этом графике видно, что в поле развития второй парагенетической ассоциации по мере увеличения в воздействующем растворе мольной доли калия наблюдается все возрастающее связывание из раствора калия при сохранении примерно постоянного и интенсивного связывания натрия. Выход из породы в раствор кальция, косвенно указывающий на

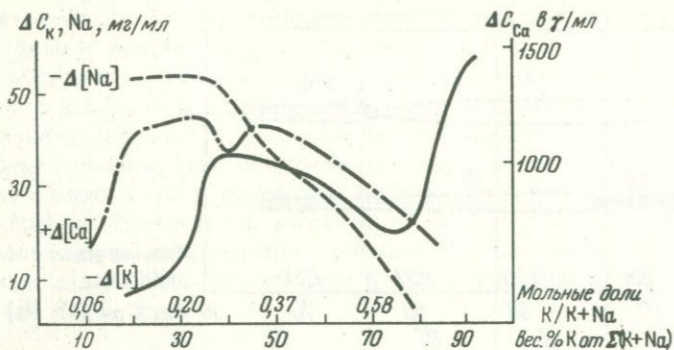


Рис. 24. Изменение состава раствора при его взаимодействии с гранитом

интенсивность реакции раствора с плагиоклазом, быстро увеличивается и затем сохраняется на довольно высоком уровне.

Эти данные и микроскопическое изучение породы до и после опытов свидетельствуют о том, что по мере увеличения в воздействующем на породу растворе концентрации калия интенсивность замещения калиевого полевого шпата альбитом падает, а плагиоклаза, наоборот, возрастает. Увеличивается при этом и интенсивность замещения биотита мусковитом.

Третья парагенетическая ассоциация новообразованных минералов образуется при воздействии на породу раствора, содержащего 0,23 – 0,48 мольных долей калия от суммы щелочей (36–60 вес. % K). В поле развития третьей парагенетической ассоциации наблюдается замещение плагиоклаза альбитом, биотита – мусковитом, а по калиевому полевому шпату образуется адуляр.

В пределах этого поля при взаимодействии раствора с породой по мере увеличения в воздействующем на породу растворе мольной доли калия наблюдается уменьшение связывания породой натрия. Несколько снижается также связывание калия и выход из породы в раствор кальция.

Микроскопическое изучение гранита после опытов указывает на постепенное уменьшение в том же направлении степени альбитизации плагиоклаза, а изменение величины угла оптических осей у адуляра свидетельствует о постепенном уменьшении в его составе содержания альбитовой молекулы.

Четвертая парагенетическая ассоциация вторичных минералов возникает при взаимодействии гранита с раствором, соотношение в котором калия и натрия определяется величинами 0,48–0,71 мольных долей калия от суммы щелочей (60–80 вес. % K). В поле развития этой ассоциации наблюдается замещение адуляром и калиевого полевого шпата, и плагиоклаза. По биотиту развивается мусковит. В адуляре, образующемся по плагиоклазу, также по мере увеличения в воздействующем

растворе концентрации калия постепенно уменьшается содержание альбитовой молекулы. В этом интервале величин мольной доли калия по мере ее увеличения происходит дальнейшее уменьшение связывания из раствора натрия, вплоть до его полного прекращения. Несколько уменьшается, а затем начинает резко возрастать связывание калия из раствора. Сохраняется тенденция уменьшения выхода в раствор кальция. Микроскопическое изучение пород после опытов показывает меньшую интенсивность адуляризации плагиоклаза по сравнению с его альбитизацией в предшествующем поле и постепенное уменьшение интенсивности мусковитизации биотита несмотря на увеличение в воздействующем растворе концентрации калия.

Таким образом, границы выделенных четырех парагенетических ассоциаций новообразованных минералов соответствуют точкам перехода парагонит-мусковит, развивающимся по биотиту; альбит - адуляр - по калиевому полевому шпату и альбит-адуляр - по плагиоклазу.

По экспериментальным данным А.А.Попова (1967), переход парагонита в мусковит при температуре $450-500^{\circ}\text{C}$ происходит при достижении величины мольной доли калия, равной $0,12-0,15$. В наших опытах замещение биотита парагонитом сменяется замещением его мусковитом при мольной доле калия, равной $0,13$, что практически совпадает с данными А.А.Попова.

Равновесие альбит-адуляр изучалось Ж.Виаром (Wyart, 1949) и П.М.Орвиллом (1963). По их данным, при температуре 500°C граница полей существования альбита и адуляра определяется мольной долей калия, равной $0,21-0,22$ (650 атм в первом случае и 2000 бар - во втором).

По данным В.С.Балицкого и В.В.Комовой (1970), точка равновесия альбит-микроклин при температуре 500°C определяется величиной мольной доли калия, равной $0,30$.

В наших опытах замещение калиевого полевого шпата альбитом сменяется замещением адуляром при мольной доле калия, равной $0,24$, что также практически совпадает с экспериментальными данными, полученными при изучении мономинеральных равновесий. Но точка перехода альбита в адуляр при замещении ими плагиоклаза гранита значительно сдвинута в область больших концентраций калия и определяется величиной мольной доли калия, равной $0,47-0,48$.

Экспериментальные исследования по воспроизводству вторичных постмагматических процессов изменения гранита проводились в статических условиях, в автоклавах. Сравнение химического состава раствора до и после опытов позволяет заметить тенденции в изменении его состава при взаимодействии с породой. От чисто натрового состава, воздействующего на породу раствора, до состава, содержащего $0,50-0,55$ мольной доли калия, наблюдается преимущественное связывание из раствора натрия и в процессе взаимодействия раствора с породой величина мольной доли калия возрастает. Если же мольная доля калия в воздействующем на породу растворе больше $0,55$, то в результате взаимодействия раствора с породой происходит уменьшение ее величины. Таким образом, при температуре 500°C для гранита равновесный состав раствора (при указанном соотношении в нем компонен-

тов) соответствует величине 0,50–0,55 мольной доли калия в нем (рис. 24).

В то же время анализ состава газовой–жидких включений в кварце из кварц–касситеритовых месторождений (Сушевская, Иванова, 1967) показывает, что в растворах, из которых формировались эти месторождения, преобладают значения мольных долей калия в интервале 0,12 – 0,30. Другими словами, величина мольной доли калия в гидротермальных растворах, генетически связанных с гранитами, существенно ниже 0,55. Это указывает на то, что если рассматривать развитие постмагматических изменений гранита во времени, то состав воздействующего на породу раствора в процессе его взаимодействия с породой должен изменяться в сторону увеличения в нем мольной доли калия, что может привести к смене процесса альбитизации калиевого полевого шпата его адуляризацией.

Большое влияние на характер постмагматических изменений гранита оказывает, вероятно, и снижение температуры воздействующего раствора. Экспериментальные данные по равновесию парагонит–мусковит, альбит–адуляр однозначно свидетельствуют о сокращении поля парагонита и альбита с падением температуры и расширении поля мусковита и адуляра (Попов, 1967). Например, точка равновесия альбит–микроклин с падением температуры смещается в сторону меньших значений мольной доли калия от 0,30 при 500°С, к 0,17 при 400°С и до 0,13 при 300°С.

Таким образом как понижение температуры, так и эволюция состава гидротермального раствора в процессе его взаимодействия с гранитом должны способствовать смене во времени процесса альбитизации процессом калишпатизации породы, что хорошо согласуется с имеющимися наблюдениями. В то же время полученные данные свидетельствуют о том, что если процесс альбитизации гранитов указывает на преобладание в воздействующем на породу растворе натрия над калием, то процесс калишпатизации не является свидетелем обязательного преобладания в растворе калия. Более того, если адуляризация калиевого полевого шпата идет одновременно с альбитизацией плагиоклаза, то это практически однозначно указывает на преимущественно натровый состав воздействующего раствора. При температуре ниже 400°С несмотря на преобладание в растворе натрия адуляризация может захватить калиевый полевой шпат и плагиоклаз.

Экспериментальное изучение мобилизации олова из гранита при его альбитизации и мусковитизации, проведенное в проточном автоклаве, показало, что при воздействии на породу раствора того же состава, как и при описанных опытах по моделированию вторичных процессов изменения гранита, происходит значительный вынос из породы олова, которое переходит в воздействующий на породу раствор (табл. 14 и рис. 25).

Так, при воздействии на гранит растворов, содержащих 30–50 вес.% калия от суммы щелочей, наблюдается вынос от 40 до 70% заключенного в породе олова, который снижается до нуля при приближении к точке равновесия раствор–порода. Интересно, что несмотря на столь значительный вынос из гранита олова наблюдается крайне незначитель-

дая при этом мобилизация из породы свинца. В большинстве опытов мобилизация свинца не отмечается совсем, и лишь в единичных случаях замечен вынос 10–15% заключенного в породе свинца.

Характерно, что вынос из породы олова наблюдается только при наличии в воздействующем на него растворе фтора, хотя бы соответствующему его минимальному содержанию, определяемому в газовой-жидких включениях на сульфидно-касситеритовых месторождениях и равному 0,2–1,5 г/л. Если же воздействующий раствор не содержит фтора, то не наблюдается и мобилизации олова из гранита. Таким образом, как прямые геохимические наблюдения, так и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при формировании гидротермальных оловянных месторождений кварц-касситеритового типа, по-видимому, главным источником олова является оловоносный гранит, из которого оно мобилизуется гидротермальными растворами при постмагматических процессах альбитизации гранита и сопряженной с ней мусковитизации биотита.

Решение вопроса об источнике рудного вещества сульфидно-касситеритовых месторождений более сложно и менее однозначно. Для районов развития сульфидно-касситеритовых месторождений олова весьма характерно широкое развитие ранней калишпатизации и несколько более поздней хлоритизации оловоносных монцонитоидных гранитоидов повышенной основности.

Изучение перераспределения рудных элементов при наложении на эти гранитоиды постмагматических процессов вторичных изменений показало, что если незатронутые вторичными изменениями кварцевые диорит-монциты и кварцевые диорит-порфиры содержат 7–8 г/т Sn, то в хлоритизированных диоритах содержание Sn, снижается до 3–4 г/т. Если биотит и роговая обманка диоритов содержат 40–50 г/т Sn то в замещающих их хлоритах содержание Sn падает до 9–13 г/т.

Эти данные позволяют предполагать, что для оловянных месторождений сульфидно-касситеритового типа источником олова могут являться оловоносные гранитоиды, а мобилизация олова гидротермальными растворами может происходить в процессе постмагматических изменений пород при их хлоритизации. Для проверки этого предположения была поставлена серия экспериментов по моделированию постмагматических изменений кварцевого диорит-монцонита и изучению возможности мобилизации при этом из породы олова и свинца. Опыты проводились

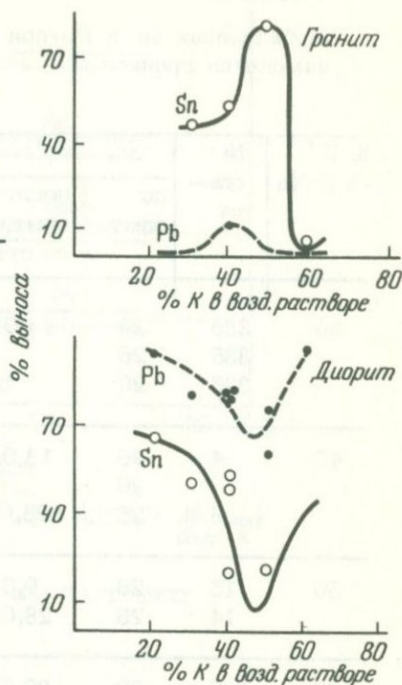


Рис. 25. Мобилизация Sn и Pb из гранита и диорита

Таблица 14

Мобилизация Sn и Pb при постмагматическом изменении гранита

% К от К+Na	№ опы- та	Sn, г/т		% выноса	Pb, г/т		% выноса
		до опыта	после опыта 10 сут.		до опыта	после 10 суток опыта	
30	335	26	14,0	45	24	41	Нет
	335	26			24		
	335	26			24		
40	4	26	13,0	50	24	45	"
		26		50	24	36	"
	5	26	28,0	Нет	24	21	12
50	15	26	9,0	70	24	40	Нет
	14	26	28,0	Нет	24	33	"
60	330	26	26,0	"	24	40	"
	331	26	26,0	"	24	26	"
	334	26	31,0	"	24	22	"

в той же аппаратуре, при тех же условиях, как и в аналогичных экспериментах с гранитом, которые были описаны выше, с той лишь разницей, что состав воздействующего на породу раствора был ограничен по соотношению К и Na интервалом от 20 до 80 вес.% К от суммы щелочей (или от 0,13 до 0,71 мольных долей калия от суммы щелочей), т.е. интервалом, перекрывающим реально наблюдаемые в природе составы гидротермальных растворов, определяемые по газовой-жидким включениям в минералах.

В этом интервале значений соотношения в растворе К и Na при его воздействии на кварцевый диорит-монцит образуются три парагенетических ассоциации новообразованных минералов (рис. 26). Первая парагенетическая ассоциация новообразованных минералов ограничена интервалом соотношения в воздействующем на породу растворе от 0,71 (и, возможно, выше) до 0,35 мольных долей калия от суммы щелочей (47 вес.% К и выше). Здесь по полевым шпатам развивается адуляр, по роговой обманке - септохлорит и по биотиту - мусковит. Изменение концентрации в растворе К, Na и Ca после его взаимодействия с породой показано на рис. 27. На этом графике видно, что по

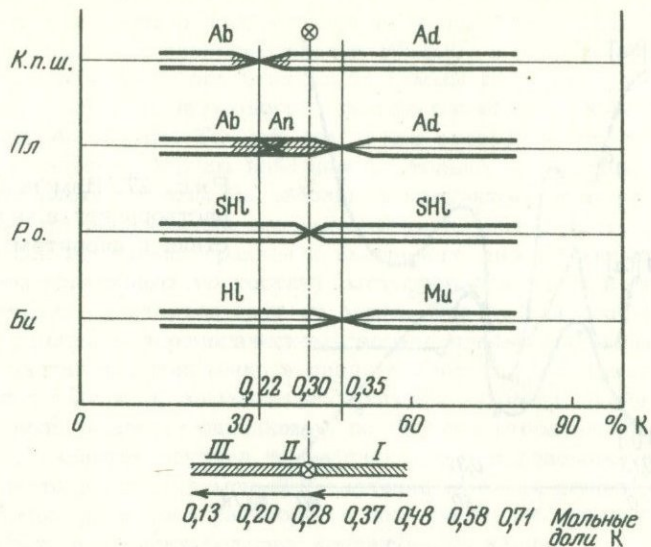


Рис. 26. Вторичные минералы по диориту
($T=500^{\circ}\text{C}$, $P=370$ атм)

мере уменьшения в воздействующем на породу растворе мольной доли калия, его связывание породой уменьшается, а натрия возрастает, и при мольной доле калия в растворе 0,35 становится одинаковым. Выход в раствор кальция на этом интервале достаточно высок и постоянен.

Вторая парагенетическая ассоциация вторичных минералов наблюдается в узком интервале значений мольной доли калия в растворе от 0,35 до 0,22. Здесь по калиевому полевому шпату продолжает образовываться адуляр, по плагиоклазу уже образуется альбит, который, судя по величине угла оптических осей, должен быть отнесен к анортоклазу, роговая обманка продолжает замещаться септохлоритом, а по биотиту образуется хлорит. В этом интервале наблюдается резко выраженный минимум связывания породой из раствора калия и натрия, а также минимум выхода в раствор кальция, что свидетельствует о затухании реакции раствора с породой или о равновесии раствора с породой при 0,30 мольных долей калия в растворе от суммы щелочей. При меньших значениях мольной доли калия в растворе (вплоть до 0,22) происходит опять быстрое возрастание связывания породой из раствора калия и натрия при преобладающем связывании натрия, а также увеличение выхода в раствор кальция.

Третья парагенетическая ассоциация новообразованных минералов наблюдается в интервале 0,22 и по крайней мере до 0,11 мольной доли калия в воздействующем на породу растворе.

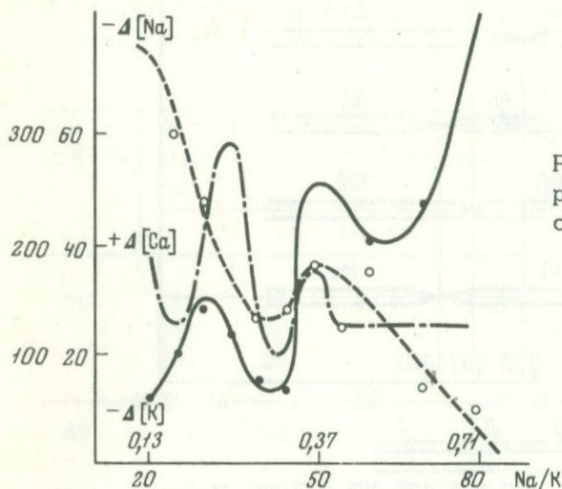


Рис. 27. Изменение состава раствора при его взаимодействии с диоритом

В этой области состава раствора по полевым шпатам развивается альбит, по роговой обманке – септохлорит и по биотиту – хлорит. Границы выделенных парагенетических ассоциаций вторичных минералов соответствуют точкам перехода альбит–адуляр по калиевому полевому шпату, альбит–адуляр по плагиоклазу и хлорит–мусковит по биотиту. По полученным нами данным точка перехода альбит–адуляр по калиевому полевому шпату кварцевого диорит–монцонита соответствует составу воздействующего раствора с 0,22 мольными долями калия, что совпадает с данными Ж.Виара (1949) и П.М.Орвилла (1963). Точка перехода альбит–адуляр по плагиоклазу здесь так же, как и у гранита, сдвинута в сторону больших величин мольной доли калия, но разрыв в значениях мольной доли калия здесь значительно меньше, чем у гранита. В случае кварцевого диорит–монцонита переход альбита в адуляр по плагиоклазу происходит приблизительно при 0,35 мольных долях калия в растворе, но поскольку эта точка находится вблизи точки равновесия, то за точность ее определения ручаться нельзя. Смена хлорита мусковитом, развивающимся по биотиту, происходит также при 0,35 мольных долях калия в растворе и достаточно четко фиксируется дебаеграммами вторичных минералов. Сравнение химического состава воздействующего на породу раствора до и после опытов показывает, что в области составов, отвечающих по мольной доли калия меньше 0,30, происходит преимущественное связывание из раствора натрия, и в процессе взаимодействия раствора с породой величина мольной доли калия в нем возрастает. Если же величина мольной доли калия в воздействующем на породу растворе больше 0,30, то наблюдается преимущественное связывание из раствора калия, и в результате взаимодействия раствора с породой в нем происходит уменьшение мольной доли калия.

Экспериментальное изучение возможности мобилизации олова из кварцевого диорит–монцонита при его калишпатизации и хлоритизации показало, что при описанном моделировании этих постмагматических

процессов изменения пород, наблюдается переход в раствор значительной части заключенного в породе олова и свинца (табл. 15). При воздействии на кварцевый диорит-монзонит ($T=500^{\circ}$ и $P = 360$ атм) растворов, содержащих 20-40 вес.% калия от суммы щелочей, в раствор переходит до 50-60% заключенного в породе олова и до 80-90% заключенного в породе свинца. Так же, как и при экспериментах с гранитом, мобилизация олова из породы наблюдается только при наличии в воздействующем растворе хотя бы небольших концентраций фтора.

Как видно из приведенных экспериментов, характер постмагматических процессов изменения гранита и кварцевого диорит-монзонита под воздействием одинаковых по составу растворов при одних и тех же T° и P существенно отличается друг от друга. Это отличие состоит прежде всего в разном минералогическом составе новообразованных минералов и, в частности, появлении в диорите хлорита, развивающегося по биотиту и септохлорита, замещающего роговую обманку. Изменяются и интервалы, поля развития одинаковых по составу вторичных минералов.

Так, поле развития адуляра по плагиоклазу у кварцевого диорит-монзонита сдвинуто в сторону меньших значений мольной доли калия в воздействующем на породу растворе, а поле развития мусковита по биотиту, наоборот, в сторону больших концентраций калия.

Весьма существенным является сильно отличающееся у этих пород положение точки равновесия раствора с породой; если у гранита она соответствует 0,50-0,55 мольным долям калия в растворе, то у кварцевого диорит-монзонита она соответствует всего 0,30-0,32 мольным долям калия в растворе.

Разное положение точки равновесия раствор-порода у гранита и диорита определяет и разный характер мобилизации олова из пород при изменении соотношения K и Na в воздействующем растворе (рис. 25), так как минимальный вынос из пород олова, как этого и следовало ожидать, наблюдается при равновесном с породой составе воздействующего раствора. В результате, если воздействие раствора, содержащего 40-50% K от суммы щелочей, на гранит вызывает вынос из породы 50-70% заключенного в нем олова, то воздействие того же раствора на диорит приводит к выносу всего 10% олова породы, и наоборот, если воздействие на гранит раствора, содержащего 20-30% K от суммы щелочей, приводит к мобилизации из породы 40-50% заключенного в ней олова, то воздействие того же раствора на диорит вызывает вынос из породы до 70% олова. Пожалуй, самым важным отличием является разнонаправленный характер эволюции состава раствора при взаимодействии его с породой, что определяется, по-видимому, разным изначальным составом воздействующих растворов. Анализ эволюции соотношений K и Na в гидротермальных растворах по данным определения состава газовой-жидких включений в кварцах последовательных стадий рудообразования на кварц-касситеритовых месторождениях показывает, что эта эволюция идет в сторону увеличения в растворах мольной доли калия. Например, если в грейзенах с касситерит-вольфрамитовой минерализацией на месторождении Спокойное (Восточное Забайкалье) по данным анализа газовой-жидких включений в кварце соотношение калия и натрия определяется величиной 0,26 мольной доли калия от суммы щелочей, то в кварце более поздних рудоносных кварцевых жил эта величина воз-

Таблица 15

Мобилизация Sn и Pb при постмагматическом изменении диорита

Вес. % K от K+Na	№ опыта	Sn, г/т		% выноса	Pb, г/т		% вы- носа
		до опыта	после опыта		до опыта	после опыта	
20	19	8,5	3	64	20	1	95
30	17	8,5	4	50	20	4	80
40	6	8,5	7	20	20	4	80
	7	8,5	4	50	20	4	80
	18	8,5	4	50	20	4	80
50	12	8,5	10	Нет	20	5	75
	13	8,5	7	20	20	8	60
60	16	8,5	5	40	20	1	95

растает до 0,36 и 0,48 (Сушевская, Иванова, 1967). Да и само положение точки равновесия раствора с гранитом практически исключает иное направление эволюции раствора при его взаимодействии с породой.

Совершенно иная картина наблюдается в районе развития сульфидно-касситеритовых месторождений. Здесь наиболее ранним и высокотемпературным процессом постмагматического изменения монцитонитов является широко проявленный процесс калишпатизации пород, который сопровождается часто образованием порфиробластических выделений кварца. Калишпатизация носит как площадной характер с образованием в кварцевых диорит-монцитонитах крупных порфиробласт калишпата, так и более локальный с образованием вокруг волосовидных каналов округлых трубчатых образований. В районах развития сульфидно-касситеритовых месторождений калишпатизация обычно сопровождается турмалинизацией пород. Турмалин либо образует письменные сростания с кварцем в пегматоидных кварц-полевошпатовых выделениях, либо его тонкие иголочки переполняют кварц в этих же выделениях, либо он появляется в центре трубчатых калишпатовых образований в монцитонитовых породах в ассоциации с альбитом и хлоритом.

Интенсивный процесс калишпатизации пород сопровождается замещением роговой обманки актинолитом. Плагноклаз по краям замещается калишпатом, а в центральных частях зерен — крупночешуйчатым серицит-мусковитом. Эти процессы во времени сменяются альбитизацией, имеющей ограниченное развитие, и интенсивной хлоритизацией с заме-

шением хлоритом актинолита и ранее образованного по плагиоклазу серицита. Подобный характер развития постмагматических изменений кварцевых диорит-монзонитов однозначно указывает на уменьшение в воздействующих на породу растворах мольной доли калия и увеличение натрия в процессе взаимодействия растворов с магматическими породами среднего состава.

Об этом свидетельствует и изменение состава рудообразующих растворов по данным анализа газово-жидких включений в кварце сульфидно-касситеритовых месторождений. Если сравнить величину мольной доли калия от суммы щелочей в гидротермальных растворах ранних стадий рудообразования по включениям в кварцах, образовавшихся до и одновременно с касситеритом на различных сульфидно-касситеритовых месторождениях с величиной, определенной по включениям в кварцах последующей сульфидной стадии, то отмечается ее закономерное уменьшение в среднем с 0,40 до 0,18.

В то же время, как это уже отмечалось, имеющиеся экспериментальные данные и термодинамические расчеты однозначно говорят о сокращении с падением температуры поля развития альбита и расширении поля мусковита и адуляра. Это означает, что по мере снижения температуры воздействующих на породу растворов происходит смещение точек перехода альбит-адуляр и хлорит-мусковит, а следовательно, и точки равновесия раствор-порода в сторону меньших концентраций в растворе калия.

Но если при взаимодействии с гранитом состав раствора изменяется в сторону увеличения относительной концентрации калия, т.е. идет как бы навстречу смещению точек минеральных переходов и равновесия, что ведет к ускорению во времени смены парагенетических ассоциаций постмагматических минералов, быстрому достижению равновесия и затуханию процесса постмагматических изменений, то при взаимодействии раствора с диоритом наблюдается обратная картина. Здесь и взаимодействие раствора с породой и снижение температуры действуют в одном направлении. Первое — приводит к уменьшению в растворе мольной доли калия, а второе — к смещению точки равновесия с породой в сторону уменьшения мольной доли калия. Раствор в процессе своей эволюции вызываемой взаимодействием с породой как бы догоняет точку равновесия раствора с породой, которая уходит от него по мере снижения температуры. Это приводит к увеличению во времени длительности протекания постмагматических процессов изменения пород, а следовательно, и к гораздо большему захвату объема пород постмагматическими изменениями.

Не в этом ли следует искать одну из причин противоречия между масштабностью оруденения на кварц-касситеритовых и сульфидно-касситеритовых месторождениях и уровнем содержания олова в породах, с которыми генетически связаны эти месторождения?

Таким образом, анализ фактического материала и экспериментальное моделирование мобилизации олова при постмагматических процессах изменения гранитоидных пород свидетельствуют о том, что содержащие олово гранитоидные породы могут являться источником олова при формировании гидротермальных месторождений. Мобилизация гидро-термальным раствором олова из пород происходит при постмагматиче-

ских процессах их изменения, когда олово вытесняется из решеток своих минералов-концентраторов (биотит, роговая обманка) при замещении их новообразованными минералами (мусковит, хлорит), исключая возможность дальнейшей изоморфной фиксации олова. Видимо, этот механизм мобилизации рудного вещества может действовать не только в отношении олова, но и в других рудных элементах, особенно если они также изоморфно концентрируются в темноцветных минералах пород и лишаются этой возможности при замещении их новообразованными минералами (например, Cu). Действует этот механизм и для тех рудных элементов, которые концентрируются в полевошпатовых частицах пород. Изучение изотопного состава свинца галенитов некоторых рудных тел Нигерии, проведенное А.И.Тугариновым и др. (1968), показало, что по своему изотопному составу свинец рудных тел оказался сходен со свинцом полевых шпатов древних (по отношению к оруденению) гранитов и гнейсов этого района, что является в данном случае прямым указанием на источник рудного вещества этих месторождений.

Конечно, предлагаемая гипотеза об источнике рудного вещества и способе его мобилизации не является универсальной и нельзя думать, что она применима к любым гидротермальным месторождениям. Но тем не менее нельзя и отрицать возможность широкого действия предлагаемого механизма мобилизации рудного вещества, который для некоторых рудных элементов и типов месторождений может оказаться ведущим. Так, для оловянных месторождений кварц-касситеритового типа этот механизм, по-видимому, является основным, а для оловянных месторождений сульфидно-касситеритового типа, он, видимо, хотя и имеет определенное значение, но вряд ли является ведущим. Для последнего типа месторождений олова нельзя не учитывать и возможность иного способа поступления олова в гидротермальные рудообразующие растворы.

В предыдущей главе уже рассматривался вопрос о предполагаемом механизме обогащения андезитовых расплавов калием, бором и оловом при их выплавлении из пиролита или апобазальтовых эколгитов в условиях верхней мантии. Но, как показано А.П.Виноградовым (1962), любое выплавление расплава сопровождается своей обязательной составляющей дегазацией.

О составе дегазирующей составляющей и возможности выноса ею рудных элементов до прямых экспериментальных определений можно пока судить лишь по весьма ограниченному косвенным данным.

Выше уже отмечалось, что выплавление андезитовых расплавов из эколгитов, образующихся по континентальным базальтам, может сопровождаться отделением калия. Отмечалось также широкое распространение в районах развития сульфидно-касситеритовых месторождений калиевого метасоматоза, накладывающегося на породы трахиандезитовой формации и сопровождающегося привнесом олова и бора. Привлекают внимание сведения о нахождении касситерита, авогадрита и ферручита в продуктах газовых эманаций Этны (Сицилия), а также результаты проведенного И.Н.Гущенко (1965) изучения пеплов Карымского вулкана (Северная Камчатка), являющихся продуктами дробления андезитовой постройки, в которых обнаружена заметная сорбция из вулканических газов некоторых рудных элементов. Так, по этим данным содержание Sn и Pb в зависимости от размера пепловых частиц

изменяется от 150 (при размере частиц 0,06 мм) до 500 г/т (при размере частиц 0,02 мм).

Накопление олова в вулканогенно-осадочных породах, прилегающих к Срединно-Атлантическому хребту, видимо, также связано с его выносом вулканическими газами при подводных излияниях базальтоидных расплавов.

Все это свидетельствует о возможности выноса при дегазации подкоровых очагов основных и средних по составу магм значительных количеств олова.

В связи с этим примечательно, что содержание олова в последовательном ряду дифференциатов трахиандезитовых расплавов от кварцевых габбро-диоритов до диорит- и гранодиорит-порфиров растет с 4,6 до 11,6 г/т, а затем заметно снижается в последующих гранит-порфирах до 4-5 г/т. Содержание бора в этом ряду также растет с 30-40 г/т до 130 г/т и более, снижаясь в гранит-порфирах до 12-15 г/т. Создается впечатление, что олово и бор сбрасываются трахиандезитовым расплавом где-то на уровне формирования дацитов и гранодиорит-порфиров.

Экспериментальное изучение распределения олова между силикатным расплавом и несмешивающейся боро-силикатной жидкостью в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ при 1200°C , проведенное совместно с Дурасовой Н.А. (1972), показало, что олово на 96% экстрагируется из силикатного расплава и концентрируется в обогащенной бором ликвирующей фазе. Конечно, столь простая система не может моделировать явления, происходящие в сложных природных силикатных расплавах, но в то же время эти данные указывают на принципиальную возможность экстракции олова из силикатных расплавов вместе с бором.

Все это дает основание предполагать, что на определенной стадии дифференциации оловоносных трахиандезитовых расплавов при подъеме расплава до уровня, обеспечивающего отделение от него газо-паровой фазы, вместе с последней экстрагируется из расплава и олово. По-видимому, этому способствует обогащенность расплава бором. Уровень отделения летучих от расплава, как это было показано А.А.Кадиком (1965), зависит от соотношения в расплаве трудно- и легколетучих компонентов, о чем можно ориентировочно судить по соотношению HCO_3^-/Cl в рудообразующих растворах. Так, в Мяо-Чанских месторождениях, величина этого соотношения в 5-10 раз меньше, чем в Приморских, что, вероятно, указывает на значительно меньшую глубину отделения газовой фазы от трахиандезитовых расплавов в Мяо-Чане по сравнению с Приморьем. Если в первом случае это скорее всего происходило в субвулканических и гипабиссальных условиях, то во втором - эти процессы шли в более абиссальных обстановке.

Что же касается извлечения олова из оловоносных гранитоидов при наложении на них постмагматических процессов калишпатизации и хлоритизации, то, видимо, этот механизм поступления олова в рудообразующие растворы при формировании сульфидно-касситеритовых месторождений играет подчиненную второстепенную роль.

Каково действительное соотношение разобранных возможных путей формирования сульфидно-касситеритовых месторождений и механизмов отделения рудного вещества от оловоносных трахиандезитовых расплавов или пород, покажут дальнейшие исследования.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОЛОВОНОСНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Для решения проблем гидротермального рудообразования необходимо прежде всего знание физико-химических параметров самих гидротермальных растворов: их температуры, давления и химического состава. Одним из возможных путей получения этих характеристик является метод исследования газовой-жидких включений в минералах, который и был положен в основу при исследовании физико-химических параметров оловоносных гидротермальных растворов.

Основной материал для исследований был отобран на месторождениях и минерализованных зонах Мяо-Чанского оловорудного района, в меньшей степени — на месторождениях южного Приморья — Хрустальном, Силинском и Смирновском.

Рудные жилы Мяо-Чанского района приурочены к разрывным нарушениям близмеридионального, реже северо-западного простирания. Минерализованные зоны представляют собой протяженные (до 5 км), мощные (до 150 м) нарушения сколового типа, зоны дробления с крутыми, почти вертикальными углами падения. Морфология рудных тел определяется рудовмещающими структурами. Обычно минерализованные зоны — это сложные линейно-вытянутые жилы с многочисленными сопряженными прожилками и апофизами. Стадийность минералообразования в рудных зонах Мяо-Чанского района изучалась многими исследователями.

В настоящее время большинство геологов (Руб, Онихимовский и др., 1962) подразделяет процесс формирования рудных зон Мяо-Чанского района на четыре стадии: 1 — кварц-турмалиновая; 2 — кварц-касситеритовая; 3 — кварц-сульфидно-карбонатная; 4 — серицит-каолиновая.

Околожилные измененные породы рассматриваются как результат развития околотрещинного метасоматоза, сопряженного с формированием жильного выполнения, хотя и несколько опережающего его во времени. Соглашаясь с этой общепринятой стадийностью, необходимо подчеркнуть все же ее условность. Она, скорее, отражает последовательность минералообразования при образовании жильного выполнения, чем стадийность в прямом понимании этого слова, подразумевающую перерывы в процессе отложения минеральных парагенезисов. Эта оговорка относится особенно к первым двум стадиям процесса рудообразования.

В ряде рудных зон можно наблюдать, как кварц-касситеритовые жилы и прожилки секут кварц-турмалиновую породу, в некоторых случаях в кварц-касситеритовых жилах встречаются обломки кварц-турмалиновых и околожилных кварц-серицитовых пород. Это и послужило основанием для разделения кварц-турмалиновой и кварц-касситеритовой стадий. Но в то же время микроскопическое изучение этих пород указывает на то, что отложение касситерита начинается в конце кварц-турмалиновой стадии. Более того, в ряде жил отложение касситерита, хотя и идет несколько позже турмалина, но все же тесно с ним связано, и нет никаких пересечений и дробления кварц-турмалиновых по-

род. Это свидетельствует о том, что описанные выше случаи пересечения кварц-касситеритовыми прожилками кварц-турмалиновых пород и цементации их обломков следует рассматривать как результат внутри-минерализационных подвижек и дробления во время единой по существу стадии формирования кварц-турмалиновых и несколько отстающих во времени кварц-касситеритовых пород. То же относится и к разделению кварц-касситеритовой и кварц-сульфидно-карбонатной стадий, хотя здесь случаев пересечения значительно больше, а последовательное отложение наблюдается крайне редко. Поэтому в этом случае гораздо больше оснований для выделения самостоятельной кварц-сульфидно-карбонатной стадии процесса формирования рудных жил, хотя и здесь смена кварц-касситеритовой ассоциации кварц-сульфидно-карбонатной является результатом нормальной последовательной эволюции гидротермального раствора.

Кварц-турмалиновые породы состоят из переменного количества кварца и турмалина, так что выделяются разности от почти чисто кварцевых до почти чисто турмалиновых пород. Турмалин обычно черный или буровато-зеленый, зональный, реже голубой или синий. Размеры слагающих зерен колеблются от 0,1 до 0,3 мм для кварца и от 0,02 до 0,1 мм для турмалина. Цвет пород изменяется от серого до черного, текстура - массивная. Наблюдается интенсивное развитие процессов замещения и перекристаллизации. Перекристаллизация кварц-турмалиновых пород часто приводит к возникновению сети тонких прожилков чистого кварца и турмалина, секущих породы в различных направлениях.

Кварц-касситеритовый комплекс, с которым связано отложение основной массы касситерита, формировался в условиях мелких внутри-минерализационных подвижек, обусловивших выделение нескольких генераций основных минералов.

Основные минералы этой стадии - кварц и касситерит, которым сопутствуют вольфрамит, арсенопирит, шеелит, турмалин, редко аксинит, пирит.

Кварц первой генерации - серый, почти дымчатый, в основном мелкозернистый, редко гребенчатый, тесно ассоциирует с кварц-турмалиновой породой. К нему приурочено выделение раннего касситерита, который фиксируется в виде отдельных хорошо образованных кристаллов или агрегатов кристаллов темно-коричневого до черного цвета. Молочно-белый, обычно гребенчатый кварц II генерации рассекает и зацементирует обломки кварца I генерации, цементируя также обломки вмещающих пород. Эта генерация кварца широко развита в зонах, с ним связана кристаллизация основной массы касситерита II генерации, который выделяется в виде правильных призматических кристаллов, их сростков или в виде мелкозернистых агрегатов в жилах и прожилках. В жильном кварце брекчиевой текстуры касситерит II тяготеет к контурам обломков кварц-турмалиновых пород. К касситериту II по времени выделения близки арсенопирит, с которым он ассоциирует очень тесно, образуя иногда совместные агрегаты, и вольфрамит, обычно в значительной степени замещенный шеелитом. Микроскопические наблюдения свидетельствуют о том, что кристаллизация вольфрамита (иногда аксинита), вероятно, закончилась несколько раньше осаждения

касситерита II и позже арсенопирита. Кварц и касситерит II сопровождаются перекристаллизованным и переотложенным тонкоигольчатым голубым, зеленым, буро-зеленым и бесцветным турмалином.

Кварц III генерации, рассекающий ранние комплексы, имеет небольшое распространение. Это серый мелкокристаллический, реже гребенчатый кварц, несущий, однако, значительные количества касситерита III.

В некоторых зонах (например, Ягодная) несколько позже образуются также тонкие секущие прожилки кварца IV генерации с магнетитом.

Кварц-сульфидно-карбонатная стадия следует непосредственно за кварц-касситеритовой без значительных перерывов во времени. Наиболее ярко она проявлена в зонах значительной мощности. Кварц-сульфидно-карбонатная ассоциация формирует как самостоятельные жилы и прожилки, цементирующие обломки ранее отложенных минеральных парагенезиса, так и выполнение полостей в друзовидном и гребенчатом кварце. Образуются гнезда и линзы массивных сульфидных руд, приуроченные к центральной части жил. Иногда тонкие секущие прожилки, гнезда, вкрапленность сульфидов развиваются в окружающих жилы ранних метасоматитах.

Эти образования, однако, не выходят за пределы развития метасоматического чехла, что не позволяет проследить характер околорудных изменений, связанных с кварц-сульфидно-карбонатной стадией. Основные минералы стадии — кварц, пирротин, арсенопирит, галенит, сфалерит, станнин, касситерит, пирит, марказит, карбонаты. В небольших количествах встречаются блеклые руды, джемсонит, буланжерит, висмутин, кобальтин, франкеит, хлорит, серицит, флюорит.

Для некоторых мощных зон характерно широкое развитие халькопирита, позволяющее выделить такие зоны в разряд медно-оловянных рудопроявлений.

Общая последовательность отложения сульфидов представляется следующей: арсенопирит, пирротин, халькопирит, сфалерит, станнин, галенит, сульфосоли свинца. К концу стадии приурочено отложение карбонатов (анкерит, сидерит, кальцит) и, редко, флюорита.

Кварц образует тонкий скелет, включенный в сульфиды, реже сплошные зернистые и кристаллические массы. Макроскопически кварц белый, мелко- и тонкозернистый до скрытокристаллического, редко гребенчатый. В пустотах образует шеточки и друзы.

Олово в кварц-карбонат-сульфидную стадию кристаллизовалось в основном в виде станнина. Касситерит встречается в малых количествах. В рудах зоны Ягодной Г.С. Головкиным (1965) обнаружен франкеит.

Станнин встречен в виде прожилковых выделений и неправильных включений в сфалерите, реже в халькопирите и галените. Выделения станнина почти всегда содержат включения тонкозернистого касситерита, при этом оба минерала всегда приурочены к контакту зерен сфалерита и халькопирита.

Поздний касситерит образует совместно с халькопиритом прожилковые выделения в сфалерите, встречается там же в виде отдельных ксеноморфных зерен в халькопирите и сфалерите, иногда сечет гнезда халькопирита в виде тонких прожилков.

Заключительная стадия – серицит–каолиновая – на изученных месторождениях проявилась слабо. Более четко она развита в ртутных и ртутно–сурьмяных рудопоявлениях района. Серицит–каолиновая стадия минерализации выразилась в образовании поздних секущих прожилков, гнезд переменного серицит–каолин–кварцевого состава. Часто кварц представлен халцедоном. В прожилках обнаруживается редкая вкрапленность киновари.

В зависимости от состава вмещающих пород в описываемом районе наблюдаются разные по составу и околожильные породы.

В песчано–сланцевых породах и кислых эффузивах ведущая роль принадлежит серицит–кварцевым околожильным породам, а в средних и основных магматических породах наряду с ними развиваются и пропилиты.

Серицит–кварцевые породы состоят из переменных количеств кварца и серицита, реликтов главных породообразующих минералов и акцессорных минералов исходных пород. Макроскопически – это породы от светло–серого до белого цвета (в зависимости от интенсивности серицитизации), часто с желтым оттенком, который придают породе гидрокислы железа, хрупкие, от плотных до пористых, причем плотность быстро уменьшается с увеличением количества серицита. Серицит–кварцевые породы, как и все метасоматиты, развитые в минерализованных зонах, наследуют текстурные особенности замещаемых пород особенно при развитии по магматическим породам. В этих случаях серицит прежде всего развивается по крупным порфирным выделениям полевых шпатов, и лишь при интенсивной переработке вмещающих пород он развивается и по основной массе пород.

В составе околорудных метасоматитов пропилитового состава вкрест простирания рудных жил выделяются различного состава зоны, сменяющие друг друга в следующей последовательности: рудная – серицит–кварцевая – карбонат–хлорит–альбитовая – эпидот–биотит–актинолитовая – биотит–адуляровая – слабоизмененные порфириды. Границы зон нечетки. Наиболее развиты кварц–серицитовая и карбонат–хлорит–серицитовая зоны. Макроскопически околорудные метасоматиты пропилитового состава – это серые, зеленовато–серые с желтоватым оттенком массивные породы, часто имеющие реликтовую порфиновую или обломочную структуру, обусловленную обломочным замещением. Текстура пористая за счет неравномерного распределения минералов. Основными минералами этих пород являются кварц, карбонаты, серицит, хлорит и сопутствующие им гидрослюды, эпидот, альбит и адуляр, развивающиеся по плагиоклазам в порфиритах. Акцессорные – апатит, циркон, рутил, рудные минералы. Количественные соотношения между минералами околожильных пород (даже в пределах одной зоны) весьма изменчивы.

Оловорудные месторождения Приморья отличаются от описанных минерализованных зон Мяо–Чана. Здесь оруденение представлено жильными и прожилково–вкрапленными типами руд. Почти все промышленное оловянное оруденение связано с жильным типом руд.

Для рудных тел Хрустального и Левицкого месторождений характерно меридиональное простирание с крутым ($60-80^{\circ}$) падением на запад и восток, для Лифудзинского, Перевального и частично Верхнего место-

рождений простирание рудных тел субмеридиональное с падением на юго-восток и северо-запад и, наконец, рудные жилы Силинского, Верхнего, Новгородского и Арсеньевского месторождений имеют северо-западное направление с падением на северо-восток и юго-запад под крутыми углами.

По классификации Е.А.Радкевич (1956), оловорудные месторождения Кавалеровского рудного района относятся к турмалин-хлоритовому типу касситеритово-сульфидной формации (касситерит-силикатно-сульфидная формация, по М.П.Материкову (1964).

Процесс минерализации на всех месторождениях развивался в четыре сближенные во времени стадии: 1) кварцево-касситеритовую; 2) пирротин-халькопиритовую; 3) галенит-сфалеритовую; 4) кварцево-карбонатную.

Главные рудные минералы: пирротин, сфалерит, галенит, касситерит; жильные - кварц, хлорит, турмалин и реже - кальцит, серицит флюорит.

Приконтактовые изменения ограничиваются узкими зонами мощностью от 0,5-1, редко до 4-5 м. С формированием кварц-касситеритовых руд связана интенсивная турмалинизация вмещающих пород, сменяющаяся с удалением от рудного тела, а также на верхних горизонтах месторождений образованием турмалин-хлоритовых и хлоритовых метасоматитов. Для пирротин-халькопиритовой стадии в приконтактовых зонах характерно образование серицита и разнообразных гидрослюд (типа шилкинита). Полиметаллическая стадия сопровождается интенсивной хлоритизацией вмещающих пород.

Для оловорудных месторождений Кавалеровского района характерно наличие четкой гипогенной вертикальной зональности, заключающейся в том, что промышленные кварц-касситеритовые руды залегают на нижних горизонтах месторождений и в центральных частях рудных тел, сменяясь по направлению к поверхности существенно сульфидными медно-пирротиновыми и полиметаллическими рудами. Сульфидные руды в свою очередь сменяются безрудными кварц-карбонатными прожилками.

Отмечается также проявление и горизонтальной зональности. Наиболее отчетливо она проявлена на Силинском месторождении, где в центральной части рудного поля расположены богатые оловом жилы Балаганная и Безымянная, сменяющиеся по направлению к флангам медно-пирротиновыми рудами (жила Аномальная) с непромышленными содержаниями олова. На крайних флангах месторождения развиты кварцевые жилы с непромышленным полиметаллическим оруденением, переходящие постепенно в кварц-кальцитовые бессульфидные жилы (жилы Главная, Убогая, Дорожная и др.).

Для большинства месторождений района характерно полуслепое залегание оловорудных тел, так как многие богатые кварц-касситеритовые жилы вскрываются на поверхности в виде полиметаллических или кварц-кальцитовых прожилков, практически не содержащих касситерита.

Все описанные месторождения (табл. 16) относятся к сульфидно-касситеритовому типу оловорудных месторождений. Для сравнения данных, полученных по этой группе месторождений, с аналогичными данными по бессульфидным оловянным месторождениям кварц-касситеритового типа ниже приводится также материал по анализу газово-жидких вклю-

Таблица 16

Геолого-минералогические данные по изученным месторождениям

Месторождение	Регион	Вмещающие породы	Стадии минерализации	Основные минералы	Изменение вмещающих пород
Циновец (Цинивальд)	Крушные (Рудные горы), Северная Чехия	Граниты Циновецкого купола	1. Кварц-каситерит-вольфрамитовая 2. Сульфидная	Q, cst, wlf, fl, tr aspy, st, sf, Gal	Грейзенизация
Спокойное	Агинский район, Восточное Забайкалье	Граниты Спокойнинского массива	1. Кварц-вольфрамитовая	Q, wlf, ber, musk	"
Солнечное (зоны): Главная, Лунная, Придорожная, Левосилинская	Хабаровский край, Комсомольский район, Мяо-Чанское рудное поле	Песчано-сланцевые толщи (I ₁₋₂)	1. Турмалин-кварцевая 2. Кварц-каситеритовая 3. Кварц-сульфидно-карбонатная	Q, turm, Q, cst, tum, aspy, wlf G. pyr, aspy, chpy, st, Gal, sf, carb	Серицитизация Окварцевание
Фестивальное (зоны): Ягодная, Красивая, Прерывистая	То же	Песчано-сланцевые толщи (I), туфоконгломераты, туфы кварцевых порфиров (Cr ₁ -Chld)	1. Турмалин-кварцевая 2. Кварц-каситеритовая 3. Кварц-сульфидно-карбонатная	Q, turm Q, cst, wlf, aspy, chpy Q, pyr, aspy, sf, chpy, St, gal, carb	Серицитизация Хлоритизация
Перевальное (зоны): Северная, Озерная	То же	Средние и основные, эффузивы (Cr ₂ am)	1. Кварц-каситеритовая 2. Кварц-сульфидно-карбонатная	Q, cst, chl, aspy, wlf Q, pyr, aspy, sf, chpy, st, gal, carb	Пропилитизация
Хрустальное	Кавалеровский район, Южное Приморье	Песчано-сланцевые толщи (T-I)	1. Кварц-каситеритовая 2. Пирротиновая 3. Галенит-сфалеритовая 4. Кварц-карбонатная 5. Монтмориллонитовая	Q, cst, chl Pyr, sf, py, st Gal, sf, Q, aspy Q, carb, fl, py mont	Турмалинизация Серицитизация Карбонатизация

Таблица 16 (окончание)

Месторождение	Регион	Вмещающие породы	Стадии минерализации	Основные минералы	Изменение вмещающих пород
Смирновское	Тетюхинский район, Южное Приморье	Песчано-сланцевые толщи (Т-I)	1. Кварц-касситеритовая 2. Сульфидная 3. Анкеритовая 4. Пирит-кальцитовая ¹	Q, cst, wlf, aspy Pyr, sf, gal, chpy, st ank, dol, py, marc Cal, py	Слабая серицитизация и хлоритизация

Примечание. Применяемые сокращения: Q - кварц, cst - касситерит, wlf - вольфрамит, aspy - арсенопирит, chpy - халькопирит, st - станнин, sf - сфалерит, gal - галенит, carb - карбонат, chl - хлорит, ber - берилл, fl - флюорит, mont - монтмориллонит, py - пирит, pyr - пирротин, ank - анкерит, dol - доломит, marc - марказит.

чений из рудных жил касситерит-вольфрамитового месторождения Цинновец (Цинивальд) в Рудных (Крушных) горах Чехословании, вольфрамит-касситеритовых месторождений Восточного Забайкалья - Спокойного и Дедовогорского и литературные данные.

Многочисленными исследованиями показано, что газопо-жидкие включения в минералах являются ценнейшим источником информации о природе рудообразующих растворов (Ермаков, 1950; Леммлейн, 1956; Хитаров, 1965; Ходаковский, 1965). Их изучение позволяет с достаточной степенью точности, обычно не превышающей 10% ошибки, определять температуру и давление в момент образования тех или других минералов, общую минерализацию гидротермальных растворов, химический состав растворов и его изменение в процессе рудообразования, а также щелочность-кислотность гидротермальных растворов. Методика изучения газопо-жидких включений в минералах, возможные ошибки и пути их устранения рассмотрены во многих работах (Хитаров, 1965; Ходаковский, 1965; Сушевская, 1968).

При изучении газопо-жидких включений в минералах оловорудных месторождений выяснялись все поддающиеся определению физико-химические параметры гидротермальных растворов.

Температура и давление
оловоносных
гидротермальных растворов

Как уже отмечалось, процесс минералообразования на месторождениях Мяо-Чана начинается с формирования кварц-турмалиновых, кварцевых и кварц-серицитовых метасоматитов, которые охарактеризованы температурами декрепитации кварца и турмалина. По данным, полученным В.Б.Наумовым и Т.М.Сушевой (1966) (табл. 17), отложение кварца в этих породах происходило в интервале относительных температур $340-380^{\circ}$, турмалина $300-360^{\circ}$. В целом для кварц-турмалиновой стадии интервал температур определяется $300-380^{\circ}\text{C}$. Кварц-касситеритовая стадия, характеризующаяся отложением парагенезиса кварца с касситеритом, вольфрамитом, арсенопиритом, халькопиритом, изучена наиболее подробно. По данным декрепитации включений интервал отложения касситерита лежит в пределах $290-350^{\circ}$, турмалина - $260-320^{\circ}$, кварца - $270-330^{\circ}$, для вольфрамита получено - 310° , арсенопирита - $240-270^{\circ}$, халькопирита - 250° .

Таким образом, нижний предел относительной температуры формирования комплекса минералов кварц-касситеритовой стадии опускается приблизительно до 240° , верхний - по большинству имеющихся данных равен 350° , тогда как в отдельных случаях он мог быть и выше.

Для кварц-сульфидно-карбонатной стадии получены температура декрепитации: кварца - $220-270^{\circ}$, арсенопирита - 250° , халькопирита - $200-250^{\circ}$, галенита - 120° , флюорита - $140-220^{\circ}$. С этими данными хорошо согласуются результаты Ю.И.Бакулина и др. (1967), которые установили температуру декрепитации кварца (III) - $240-260^{\circ}$, а также А.М. и Д.К.Кокориных (1965), определивших интервал температур гомогенизации этого же кварца - $220-264^{\circ}\text{C}$.

Из минералов, образование которых происходило в самом конце процесса, изучена киноварь, растрескивание включений в которой происходит при $100-120^{\circ}$ (Кокорин, 1966).

На основании накопленных к настоящему времени термометрических данных можно наметить следующий порядок кристаллизации основных минералов: кварц дорудный - 390° , кварц I - $340-380^{\circ}$, турмалин I - $270-330^{\circ}$; касситерит - $320-350^{\circ}$, кварц II - $270-330^{\circ}$, вольфрамит - 310° , халькопирит - 250° , арсенопирит - 250° ; кварц III - $220-270^{\circ}$, халькопирит - $200-210^{\circ}$, флюорит - $140-220^{\circ}$, карбонат - 210° , галенит - 120° , киноварь - $100-120^{\circ}\text{C}$ (табл. 18, 19, 20).

Месторождения Приморской группы охарактеризованы менее подробно (Рябов, 1962). На месторождении Хрустальное для кварца первой кварц-касситеритовой стадии, обнаружен интервал температур декрепитации $340-380^{\circ}$. Для касситерита Смирновского месторождения (обр. 6/60) определена близкая $T_{\text{дк}} = 350^{\circ}$.

Кроме этого, из минералов Хрустального месторождения проанализирован поздний кварц (IV) из комплекса кварц-карбонатно-флюоритовой стадии, для которого $T_{\text{дк}} = 250^{\circ}\text{C}$.

Таблица 17

Температуры декрепитации включений в минералах изученных месторождений

№ об- разца	Минерал	Местонахождение, порода	T _{дк} , °C
1	2	3	4
<u>Месторождения Мяо-Чанской группы</u>			
36	Кварц	Участок Холдоми, пегматоидное обособление	390
313	"	Участок Чалба, пегматоидное обособление	390
71	"	Участок Южный, стадия I, турмалинизированный кварцит	360
341	"	Участок Силинский, стадия I	350-380
973	"	Зона Придорожная, стадия I турмалино-кварцевая порода	340
996	"	Кварцит	350
1107	"	Зона Красивая, стадия I, турмалинизированный кварцит	360
32	Турмалин	Зона Главная, стадия I, турмалин-кварцевая порода	340
107	"	Зона Ягодная, та же	320
132	"	Зона Главная, "	340
973	Кварц	3. Придорожная, "	340
973	Касситерит	То же	370 и 390
97	Кварц	Зона Ягодная, стадия II	290
200	"	Участок Южный, "	290
397	"	Зона Ягодная, "	320
957	"	Зона Саврасова, "	270
1387	"	Зона Ягодная, "	310
1388	"	" "	330
1388	"	" "	330
1408	"	Зона Красивая, "	370
376	Вольфрамит	Зона Главная, "	310
100	Касситерит	" "	350
113	"	Зона Горелая, "	340
203	"	Зона Главная, "	340
204	"	" "	320
228	"	" "	350
378	"	" "	320, 350
445	Арсенопирит	" "	250
445	Халькопирит	" "	-
47	Кварц	Зона Ягодная, стадия III	220

Таблица 17 (окончание)

1	2	3	4
667	Кварц	Зона Лучистая, стадия III	270
445	Халькопирит	Зона Ягодная, "	210
994	Галенит	Зона Водораздельная, стадия III	120
994	Флюорит	" "	140-220

Месторождения Приморской группы (Хрустальное)

8041	Кварц	Жила Волковская, стадия I	350
	"	То же	350
	"	"	360
	Касситерит	Жила 42, стадия I	340
	"	Жила Надежда, стадия I	360
	"	Жила Меридиональная, стадия I	380
	"	Жила Буровая, стадия I	350
	"	Жила Главная, стадия I	370
	"	Жила 7, стадия I	380
	Кварц	Жила Волковская, стадия I	250

Касситериты многих сульфидно-касситеритовых месторождений Приморья и Дальнего Востока, изученные В.К.Рябовым (1962) и другими, показали близкие температуры декрепитации (табл. 18). Несколько более высокие значения $T_{\text{гом}}$ найдены Литтлом (Little, 1960) для касситерита широко известного боливийского месторождения Ллалагуа - $394-406^{\circ}$, хотя для кварца этого же месторождения $T_{\text{гом}} = 330-382^{\circ}$ близка к данным по Хрустальному и Мяо-Чану.

По кварц-вольфрамит-касситеритовым месторождениям Спокойное и Циновец получены данные по температурам декрепитации и гомогенизации основных жильных минералов. В табл. 18 приведены интервалы этих температур, а также сравнительный материал по аналогичным месторождениям Забайкалья (Наумов, Иванова, 1968), Казахстана (Комаров, Паршин, 1966), Республика Конго (Smith, 1949; Little, 1960).

Рассмотрение этих результатов показывает, что формирование кварцевых жил с вольфрамитом и касситеритом на месторождениях Спокойное и Циновец происходило в интервале относительных температур $260-360^{\circ}$. Для касситерита забайкальских месторождений характерны $T_{\text{гом}}^{\text{дк}} 280-290^{\circ}$, тогда как для касситеритов Республики Конго и Рудных Гор приводятся более высокие температуры гомогенизации - от 330 до 400°C . Температуры декрепитации вольфрамитов лежат в интервале $260-360^{\circ}\text{C}$.

Кристаллизация топаза и раннего флюорита в кварц-касситерит-вольфрамитовых жилах происходила при высоких температурах, близких к температурам отложения касситерита и вольфрамита: для циновецкого

Таблица 18

Интервалы температур декрепитации и гомогенизации включений в минералах некоторых сульфидно-касситеритовых месторождений

Место-рождение	Стадия минерало-образования	Минерал	T _{дк} , °C	T _{гом} , °C	Литератур-ный источ-ник	
1	2	3	4	5	6	
Мяо-Чанская группа месторождений	Кварц-турмалиновая	Турмалин	300-360 310-340		Бакулин, 1967 Наумов, Сушевская, 1966	
		Кварц	340-380 300-320		То же Кокорин, 1966	
	Вероятный интервал для стадии			320-360 300-380		Кокорин, 1966 Наумов, Сушевская, 1966
	Кварц-касситеритовая	Кассите-рит		320-350 290-350		Наумов, Сушевская, 1966 Кокорин, 1966
			Кварц	270-330	280-420	Кокорин, Кокорина, 1965
		Вольфра-мит		310		Наумов, Сушевская, 1966
		Арсенопи-рит	240-250 260-270			Те же Бакулин, 1967
		Вероятный интервал для стадии			240-350 260-320	

Таблица 18 (продолжение)

1	2	3	4	5	6
Мяо-Чанская группа месторождений	Кварц-сульфидно-карбонатная	Халькопирит	250		Наумов, Сушевская, 1966
		Кварц	220-270 240-260		Бакулин, 1967
	Карбонатная	Флюорит	140-220		Наумов, Сушевская, 1966
		Карбонат	210		То же
		Галенит	120		"
		Киноварь	100-120		"
	Вероятный интервал для стадии		120-270		Наумов, Сушевская, 1966
			220-260		Кокорин, 1966
Хрустальное	Кварц-касситеритовая	Касситерит	340-380		
		Кварц	340-360		
	Кварц-карбонатно-флюоритовая	"	250		Николаев М.М., Козеренко С.В., Сушевская Т., 1971
Смирновское	Кварц-касситеритовая	Касситерит	350		Наумов, Сушевская, 1966
Лифудзин	"	"	350		Рябов, 1962
Дальнегаежное	"	"	250		То же
Валькумей	"	"	250		"
Хинганское	"	"	350		"
Красноармейское (Чукотка)	"	"	340		Иванов, 1963
Депутатское		Кварц	360		"

Таблица 20

Интервалы температур декрепитации и гомогенизации включений в минералах рудных жил некоторых кварц-вольфрамит-касситеритовых месторождений

Минерал	Месторождение	$T_{\text{дк}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{гом}}, ^\circ\text{C}$	Литературный источник
Кварц	Циновец (Циннвальд)	296-320	280-285	(Konta, 1950)
Вольфрамит	Рудные горы	330-360		(Сушевская, 1968)
флюорит	Чехословакия	276-293		(Konta, 1950)
Кварц	Спокойное, Восточное Забайкалье	150*	280-285	(Сушевская, Иванова, 1967)
Берилл			280-310	То же
Касситерит			280-290	"
Вольфрамит				
Кварц	Дедовогорское,	310		(Наумов, Иванова, 1968)
Вольфрамит	Восточное Забайкалье	260		
Кварц	Антоновогорское,	330		
Вольфрамит	Восточное Забайкалье	270		
Кварц	Кара-Оба	280-300		(Комаров, Паршин, 1966)
Вольфрамит	Центральный Казахстан	290-300		
Кварц	Рудные горы		303-343	(Little, 1960)
Касситерит	ГДР		361-411	
Топаз		295		
Кварц	Республика Конго		280-360	(Little, 1960)
Касситерит			240-524	То же
Топаз			313-381	"

* Температура занижена вследствие большого содержания углекислоты в минералообразующих растворах.

флюорита $T_{\text{дк}} = 276-290^\circ$ (Sawkins, 1966), для рудногорского топаза - 295° , а из жил Республики Заир $T_{\text{гом}} = 313-381^\circ$.

Таким образом, если интервал относительных температур формирования сульфидно-касситеритовых месторождений лежит в пределах $100-400^\circ\text{C}$, то для кварц-касситерит-вольфрамитовых месторождений он уже - $250-400^\circ\text{C}$. Отложение касситерита происходит в широком ин-

тервале температур. Сопоставление всех имеющихся в литературе данных (по касситериту), проведенное Г.Б.Наумовым и И.П.Ходаковским (1968) показывает, что максимальное количество значений падает в интервал 300–400°. Для касситерита отмечается также и второй низкотемпературный интервал 120–230°, расположенный над максимумом выделения сфалерита и галенита. Есть все основания полагать, что эти значения температур характеризуют касситерит, образовавшийся в результате распада сульфидов и сульфостаннатов олова, что неоднократно описано в литературе.

Для того, чтобы от относительных температур образования минералов перейти к истинным, необходимо оценить величину давления при минералообразовании. Концентрация растворов в данном случае не может оказать значительного влияния на температуры декрепитации и гомогенизации, поскольку по данным химического анализа состава включений, минерализация растворов только в редких случаях превышает 10% вес.

Некоторое представление о возможной величине давления дает глубина формирования месторождения. Если принять, что для месторождений Мяо-Чана она не превышала 1,5–2 км (Руб, Онихимовский и др., 1962), то литостатическое давление в этом случае может равняться 400–500 атм. Но оценка минимального давления в момент гомогенизации возможна и на основании данных по газовой-жидким включениям. Для этой цели использовалась изученная система $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$, для включений с большой концентрацией CO_2 , а также метод В.Б.Наумова и С.Д.Малинина (1968).

Большинство проб, в которых определялся химический состав растворов, были проанализированы также на содержание CO_2 . Зная величину общей минерализации во включениях, можно использовать данные по содержанию CO_2 для приблизительной оценки давления по экспериментально установленным соотношениям в системе $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$, изученной Кеннеди и Такенучи (Takenouchi, Kennedy, 1965) для концентраций NaCl 6 вес. % до температуры 350°C. При этом делается допущение о хлоридно-натриевом составе растворов включений, что в какой-то мере оправдывается обычным преобладанием этих ионов. В табл. 21 приведены аналитические данные по содержанию CO_2 и суммы солей в растворах включений. Несмотря на то, что они не столь многочисленны, можно с известной степенью приближения полагать, что общая минерализация растворов близка к 6 вес. %, а концентрация CO_2 для проб из месторождений Мяо-Чана составляет 2–2,5 моля/литр (т.е. 100 г/л или 10 вес. % CO_2). На изотерме 300° (наиболее вероятная температура образования кварца) диаграммы $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-NaCl}$ 10 вес. % CO_2 соответствует давление 375–400 атм. С увеличением концентрации CO_2 давление сильно возрастает. Так, для содержания CO_2 в растворе 5 моль/л (20%) оно достигает 900 атм. Повышенные концентрации углекислоты, до 8,8 моль/л (40%), обнаружены в растворах включений в кварцах месторождения Спокойное. Под микроскопом отчетливо видно, что углекислота образует здесь самостоятельную жидкую фазу, присутствующую практически во всех первичных включениях. Минерализация растворов уже в среднем несколько ниже и

Таблица 21

Содержание углекислоты во включениях

Место- рожде- ние	№ образцов и их краткая характеристика	CO ₂ , мг/100 г	CO ₂ карб., мг/100 г	CO ₂ своб., мг/100 г	
Мяо-Чанская группа	36 - кварц из кварц-поле- вошпатового пегмато- идного обособления, уч. Холдами	30,6	0,48	30,1	
	41 - кварц из экзоконтакта, интрузия диорит-монцо- нитов, Силинское	41,8	8,1	33,7	
	71 - кварц из кварцита, стадия I, уч. Южный	52,7	0,4	52,3	
	38 - кварц из обособления в граните, уч. Холдами	26,5			
	214 - кварц, одновременный с касситеритом, уч. Лун- ный	18,0	2,9	15,1	
	197-1 - кварц, до касситерита, стадия III, Придорожное	17,4	4,5	12,9	
	66 - кварц, после касситери- та, стадия III, Солнеч- ное	17,5	1,5	16,0	
	65 - касситерит, стадия III, Солнечное	22,5	1,3	21,2	
	30 - кварц, после касси- терита, стадия III, Солнечное	14,6	1,9	12,5	
	105 - кварц, одновременный с касситеритом, стадия III, уч. Ягодный	21,5	5,4	16,1	
	106 - кварц в ассоциации с касситеритом и сульфи- дами, стадия III, уч. Ягодный	16,2	3,1	13,1	
	77 - кварц, стадия III, уч. Тихий	13,4	3,4	10,0	
	76 - кварц, стадия III, уч. Левая Силинка	14,3			
	91 - кварц, стадия III, уч. Озерный	25,5	2,9	22,6	
	Приморская группа	47 - кварц, одновременный с сульфидами, стадия IV	12,6	5,8	6,8
		8041 - кварц из ассоциации с касситеритом и хлоритом, Хрустальное	42,0	19,1	22,9

Таблица 21 (окончание)

Место- рожде- ние	№ образцов и их краткая характеристика	CO ₂ , мг/100 г	CO ₂ карб, мг/100 г	CO ₂ своб, мг/100 г
Приморская группа	А - кварц из ассоциации с касситеритом и хло- ритом, Хрустальное	40,3		
	263 - кварц поздний, после сфалерита и галенита, Силинское	22,5	16,3	6,2
	57 - кварц ранний, дорудный, Приморское	13,9		
Спокойное, Восточное Забайкалье	1 - кварц из кварцевого те- ла с микроклином	35,1	Не опр.	
	12 - кварц из обособления в грейзене	32,7	"	
	26 - вольфрамит из прожилка в грейзене	33,4	"	
	16-1 - кварц из обособления в грейзене	32,8	"	
	16-2 - кварц из жилы	44,6	"	
	25 - То же	46,2	"	
	117 - "	43,2	"	
	118 - "	34,0	"	
	17 - вольфрамит из жилы	23,3	"	

составляет 30-40 г/л. Давление для этого случая можно найти по изо-
терме 275° для 3%-ного раствора NaCl. Величина давления (P_{\min})
оценивается примерно в 1500 атм.

По методу, предложенному В.Б.Наумовым и С.Д.Малининым (1968),
для включений с большим содержанием газовых компонентов было опре-
делено минимальное давление в момент гомогенизации в образце квар-
ца (№ 322) из того же месторождения Спокойное (Сушевская, Ивано-
ва, 1967). Оно оказалось равным 1650₊₅₀ атм, что довольно близко
сходится с величиной, найденной нами по аналитическим данным
(1500 атм).

Таким образом, наиболее вероятный интервал минимальных давлени-
й (P_{\min}) при минералообразовании на оловорудных месторождениях
оценивается в 350-400 атм, но иногда достигает и 1600 атм. Соответ-
ственно с этим величина поправок к температурам декрепитации может
достигать 50°С, а к температурам гомогенизации 100° (Наумов и др.
1966).

С учетом поправки на давление истинная температура кристаллизации кварца, вольфрамита и берилла из жил месторождения Спокойное поднимается до 370–400°С. Эти величины температур более близки к данным Соукинса (Sawkins, 1966) и Литтла (Little, 1960) по минералам кварц–касситеритовых жил из других месторождений.

Температуры гомогенизации и декрепитации, полученные для месторождений Мяо-Чана и Приморья, по-видимому, близки к температурам минералообразования, поскольку величины P литостатического и P_{\min} в момент гомогенизации рудообразующих растворов, содержащих углекислоту, в среднем лежат около 400–500 атм.

Химический состав оловоносных гидротермальных растворов

При изучении химического состава гидротермальных растворов водные вытяжки анализировались на главные компоненты: натрий, калий, кальций, хлор и бикарбонат-ион. Кроме того, в растворах определялось содержание магния, лития, аммония, фтора, серы, свободной углекислоты и ряда рудных элементов.

Данные химических анализов растворов газовой-жидких включений (Сушевская, Барсуков, 1965; Сушевская и др., 1966) сведены в табл. 25–27 и изображены на треугольных диаграммах состава (рис. 28–31) (Рябов, 1962; 1966; Сушевская, 1968). Основными компонентами оловоносных гидротермальных растворов являются Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- . Соотношение первичных и вторичных включений контролировалось по декриптограммам. Оказалось, что доля вторичных включений во всех случаях не превышала 10%.

Как видно из приведенных данных, минерализация и суммарная концентрация растворов для большинства проб лежит в интервале 1–10 вес.% и лишь в отдельных случаях она несколько выше. Сравнивая эту величину с имеющимися данными по другим типам месторождений, обобщенными в работе И.Л.Ходаковского (1965), минерализация оловоносных растворов может рассматриваться как средняя, наиболее типичная, характерная для большой группы жильных месторождений.

Основными катионами оловоносных гидротермальных растворов являются Na, K и Ca (табл. 22–27). В растворах, формирующих сульфидно-касситеритовые месторождения, содержания Na колеблются от 3 до 30 г/л (среднее 11,5 г/л), K от 1 до 15 г/л (среднее 5,5 г/л), Ca от 0,3 до 6 г/л (среднее 1,20 г/л), Mg от 0,1 до 1,0 г/л. Среди катионов обычно преобладает натрий, несколько ниже концентрации калия и еще ниже кальция и магния, хотя в отдельных пробах концентрации натрия и калия близки, а иногда даже калий преобладает.

Концентрация кальция и магния также иногда сравнима с концентрацией натрия и калия. Но в целом соотношение катионов обычно отвечает ряду $\text{Na} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Mg}$.

При анализе полученных цифр более показательно сравнение отношений катионов особенно Na/K или сравнение величин мольной доли калия от суммы щелочей (табл. 28, 29). В безрудных минерализованных зо-

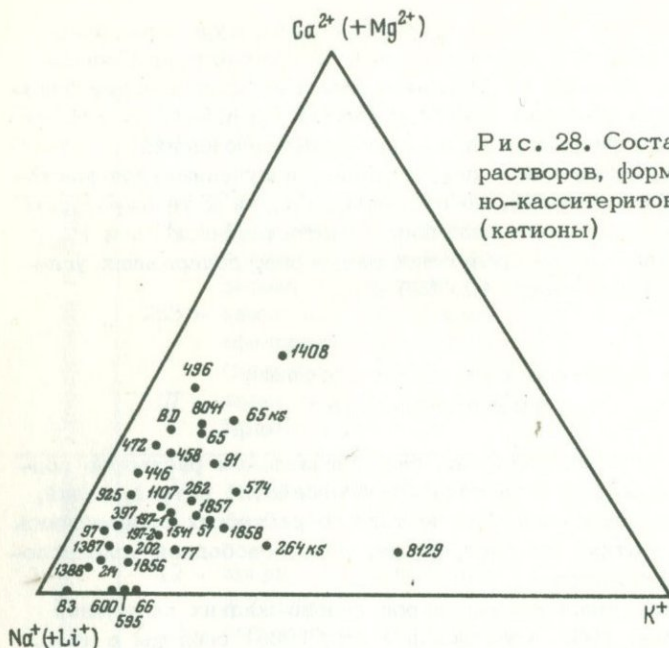


Рис. 28. Состав гидротермальных растворов, формирующих сульфидно-касситеритовые месторождения (катионы)

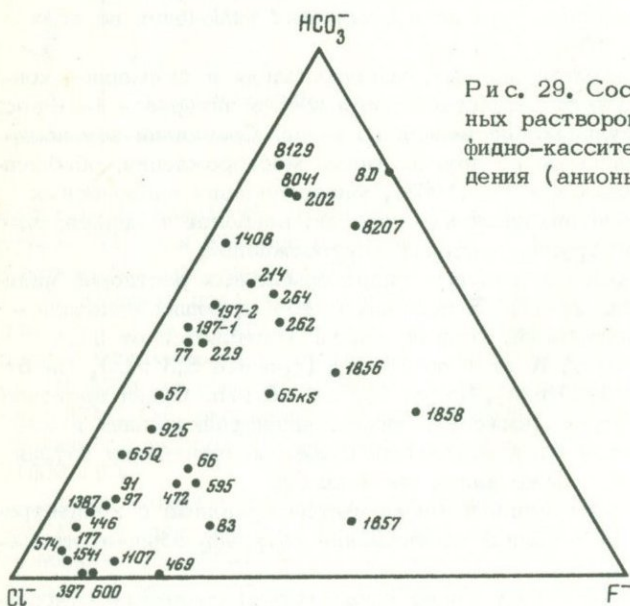


Рис. 29. Состав гидротермальных растворов, формирующих сульфидно-касситеритовые месторождения (анионы)

Рис. 30. Состав гидротермальных растворов, формирующих кварц-касситеритовые месторождения (катионы)

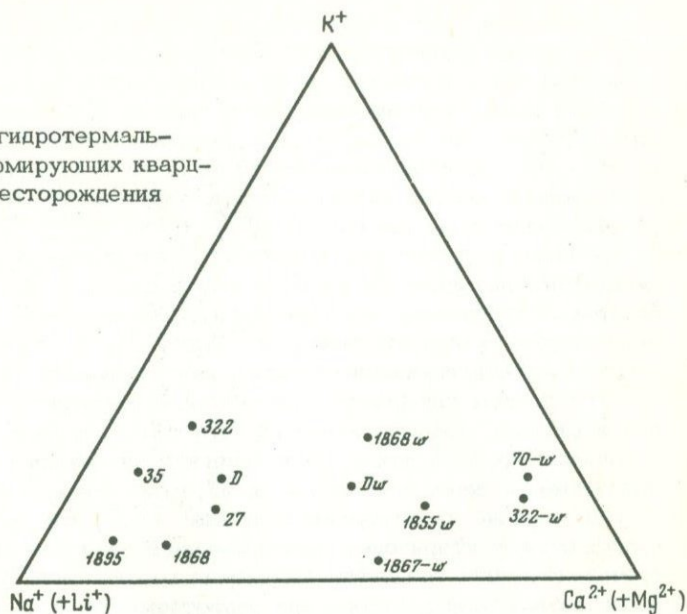
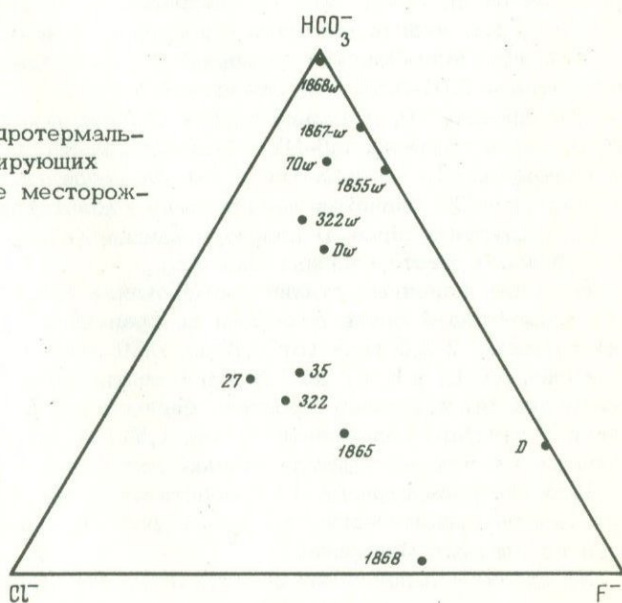


Рис. 31. Состав гидротермальных растворов, формирующих кварц-касситеритовые месторождения (анионы)



нах отношение Na/K в среднем равно 3-4. В водных вытяжках из образцов кварца одновременного с касситеритом это отношение также равно 3-4, но в вытяжках из образцов кварца, отложившегося после основной массы касситерита, часто вместе с сульфидами это отношение возрастает до 9-10. Такая же картина наблюдается если сравнивать в этих группах образцов величину мольной доли калия, которая от кварца одновременного с касситеритом к послекасситеритовому закономерно уменьшается в среднем с 0,40 до 0,18.

Катионный состав гидротермальных растворов, формирующих кварц-касситеритовые месторождения, в целом близок к описанному для сульфидно-касситеритовых месторождений. Обычно в них соотношение концентраций катионов отвечает ряду $Na > K > Ca$. Отличие этих растворов от таковых сульфидно-касситеритовых месторождений заключается в заметно меньшем интервале колебаний концентрации калия и смещению его в сторону меньших значений, что сразу отражается на возрастании отношения Na/K , а также в увеличении интервала концентраций кальция, которые здесь достигают значительно более высоких величин.

Наиболее же характерным отличием этих растворов от таковых для сульфидно-касситеритовых месторождений является уже упоминавшаяся противоположная тенденция изменения соотношения Na и K в процессе эволюции состава раствора при рудоотложении, т.е. уменьшение отношения Na/K и увеличение при этом в растворе мольной доли калия от суммы щелочей.

Практически постоянным компонентом гидротермальных растворов является литий (табл. 30), концентрация которого варьирует 0,02 - 1,90 г/л, т.е. иногда сравнима с концентрацией основных компонентов.

Для проб Мяо-Чанских оловорудных зон найден интервал концентраций лития - 0,04-0,56 г/л. Отношение Na к Li , характеризуется величинами порядка 50, и только в двух случаях оно ниже. Отношение K/Li варьирует в пределах 1,5-18,4. В кварц-касситеритовых месторождениях содержание Li колеблется в тех же пределах, но отношение Na/Li снижается до 30. Значительное повышение концентрации лития в растворе наблюдается в образцах позднего кварца Хрустального месторождения и в образцах месторождения Циновец.

В кварце конечных стадий формирования Хрустального месторождения концентрация лития повышена по сравнению с концентрацией в ранней стадии в 2-2,5 раза (от 0,29 до 0,70 г/л). Сильно уменьшаются величины Na/Li и K/Li до 1,5 и 0,4 соответственно. Возрастание концентрации лития к концу процесса согласуется с данными В.Н.Дубровского о высоком содержании Li (до 1,5%) в монтмориллоните, образующемся в заключительную стадию рудообразования.

Высокие концентрации Li , свойственные Циновецкому месторождению, вполне закономерны, так как в этих образованиях цинвальдит - один из главных минералов.

Из других компонентов, обнаруженных в гидротермальных месторождениях, формирующих оловорудные месторождения, необходимо отметить бор и аммоний (Волынец, Сушевская, 1972; Сушевская, 1972).

Содержание бора в продуктивную стадию оловорудных месторождений Мяо-Чана колеблется от 0,13 до 1,44 г/л, составляя в среднем 0,55 г/л В (табл. 31).

Таблица 22

Химический состав включений в кварце и касситерите II стадии зоны Главной, месторождение Солнечное

Номер пробы	Образец, место взятия	H ₂ O, вес. %	Na			K			Li			Ca			Mg			Cl			HCO ₃			F			Сумма катионов, мг-экв/кг	Сумма анионов, мг-экв/кг	Общая минерализация, г/л	Атомные отношения				Ошибка анализа
			мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв				Na/K	Na/Ca	Cl/HCO ₃	Cl/F	
65	Кварц, карьер	0,18	0,59	7,53	56,7	0,13	2,82	12,5	0,01	0,05	1,0	0,31	1,72	29,9	Не опр.	-	-	1,02	20,09	70,8	0,34	11,52	23,6	0,08	0,84	5,6	1,04	1,44	44,57	4,5	1,9	3,0	12,7	+16,1
65	Касситерит, карьер	0,18	0,37	4,73	50,0	0,12	2,60	16,2	0,01	0,05	1,4	0,08	0,88	10,8	0,16	0,11	21,6	0,34	6,71	41,0	0,29	9,82	34,9	0,20	2,11	24,1	0,74	0,83	27,01	3,1	4,6	1,2	1,7	+5,71
66	Кварц, карьер	0,14	0,37	6,08	86,0	0,06	1,67	14,0	Не опр.	-	-	Сл.	-	-	Не опр.	-	-	0,28	7,10	62,2	0,09	5,14	20,0	0,08	0,86	17,8	0,43	0,45	20,85	6,1	-	3,1	3,5	+2,3
202	Кварц, штольня 11	0,18	0,38	4,86	80,9	0,05	1,08	10,6	-	-	-	0,04	0,44	8,5	Не опр.	-	-	0,14	2,76	17,5	0,58	19,66	72,5	0,08	0,84	10,0	0,47	0,80	29,64	7,4	9,5	0,2	1,8	+26,0
229	Кварц, шт. 2, рас. 11	0,10	0,68	15,64	59,7	0,12	4,68	10,5	0,08	0,54	7,0	0,26	5,20	22,8	-	-	-	0,62	22,01	46,3	0,61	37,21	45,5	0,11	2,09	8,2	1,14	1,34	87,37	5,7	2,6	1,0	5,6	+1,8
262	Кварц, шт. 2, рас. 7	0,20	0,63	7,36	63,0	0,18	3,51	18,0	0,08	0,10	3,0	0,16	1,60	16,0	-	-	-	0,34	6,04	32,1	0,51	15,86	48,1	0,21	2,00	19,8	1,00	1,06	36,47	3,5	3,9	6,7	1,6	+2,9
269	Кварц, шт. 2, рас. 5-8-11	0,32	0,43	3,09	53,7	0,06	0,73	7,5	Не опр.	-	-	0,31	1,94	38,8	-	-	-	0,56	6,21	75,7	Сл.	-	-	0,18	1,07	24,3	0,80	0,74	13,04	7,2	1,4	-	3,1	-3,9
472	Кварц, шт. 1, рас. 15	0,23	0,69	6,09	65,7	0,07	1,19	6,7	-	-	-	0,29	2,52	27,6	-	-	-	0,86	12,27	64,2	0,23	6,10	17,2	0,25	2,06	18,6	1,05	1,34	31,04	9,9	2,4	3,7	3,4	+12,1

Таблица 23

Химический состав включений в кварце минерализованных зон месторождений Фестивальное и Перевальное (Мяо-Чан)

Рудная зона	Номер пробы	Краткая характеристика образца	H ₂ O, вес. %	Na			K			Li			Ca			Mg			Cl			HCO ₃			F			Сумма катионов, мг-экв/кг	Сумма анионов, мг-экв/кг	Общая минерализация, г/л	Атомные отношения				Ошибка анализа
				мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв				Na/K	Na/Ca	Cl/HCO ₃	Cl/F	
Ягодная	97	Кварц, стадия II, шт. 1, рас. 20	0,28	1,77	14,54	82,7	0,13	1,81	6,1	Не опр.	-	-	0,24	1,71	11,2	Не опр.	-	-	1,80	22,83	77,9	0,30	6,53	13,0	0,21	1,42	9,1	2,14	2,31	48,84	13,6	7,4	6,0	8,6	+3,8
	397	Кварц, стадия II, объединенная проба по гор. шт. 2-БЖ	0,35	2,17	14,26	77,4	0,21	2,34	7,5	0,08	0,16	2,9	0,26	1,49	9,3	0,08	0,27	2,9	2,70	27,37	88,5	Сл.	-	-	0,35	1,9	11,5	2,80	3,05	47,79	10,3	8,3	-	7,7	+4,3
	446	Кварц, стадия II, шт. 2, рас. 17	0,19	2,06	24,84	73,3	0,15	3,08	5,3	Не опр.	-	-	0,60	6,32	21,4	Не опр.	-	-	2,50	46,86	89,0	0,31	9,94	11,0	Сл.	-	-	2,81	2,81	91,04	13,7	3,4	8,1	-	-
	458	Кварц, стадия II, шт. 2-БЖ, рас. 35	0,28	0,90	7,38	64,7	0,13	1,81	9,4	-	-	-	0,19	1,36	13,7	0,17	0,73	12,2	1,20	15,23	96,7	Сл.	-	-	0,04	0,27	3,3	1,39	1,24	26,78	6,9	4,7	-	30,0	-5,7
Красная	1387	Кварц, стадия II, шт. 2, рас. 1-3	0,54	2,83	12,05	83,5	0,27	1,95	8,0	-	-	-	0,29	1,07	8,5	Не опр.	-	-	3,2	20,52	82,3	0,43	4,86	11,3	0,24	0,84	6,4	3,39	3,79	41,29	10,5	9,8	7,2	13,0	+5,6
	1388	Кварц, стадия II, шт. 2, р. 3-5-7-97	0,47	3,39	16,58	89,2	0,26	2,16	6,0	-	-	-	0,15	0,64	4,0	-	-	-	3,69	27,87	94,1	0,15	1,95	3,8	0,08	0,32	2,1	3,80	3,92	49,52	13,0	22,6	24,6	73,8	+1,6
	1107	Кварц, стадия I, канава 182	0,22	2,07	21,62	71,1	0,37	6,56	12,7	-	-	-	0,47	4,27	16,2	-	-	-	2,77	44,73	83,2	0,05	1,38	1,5	0,51	4,41	15,3	2,91	3,33	82,97	5,6	4,4	55,4	5,4	+6,7
Прерывистая	1408	Кварц, стадия II, канава 602	0,08	0,39	11,20	33,3	0,22	10,72	18,8	0,05	0,45	4,3	0,51	12,76	43,6	-	-	-	0,58	25,74	33,1	1,11	84,79	63,4	0,06	1,42	3,5	1,17	1,75	47,07	1,8	0,8	0,5	9,7	+19,9
	574	Кварц, стадия II	0,18	1,89	24,15	59,0	0,69	14,94	21,6	Не опр.	-	-	0,62	6,88	19,4	-	-	-	3,04	60,00	90,0	0,15	5,08	4,4	0,19	2,01	5,6	3,20	3,38	113,06	2,7	3,0	-	16,0	+2,7
Северная	177	Кварц, стадия II, шт. 1, рас. 11	0,17	1,80	24,38	79,3	0,23	5,26	10,1	-	-	-	0,24	2,82	10,6	-	-	-	2,65	55,38	86,0	0,26	9,33	8,5	0,17	1,90	5,5	2,27	3,08	99,07	7,8	7,5	10,2	15,6	+15,1
	625	Кварц, стадия II, шт. 1, рас. 11	0,17	1,63	22,05	72,8	0,25	5,73	11,1	0,03	0,12	1,4	0,28	3,29	12,4	0,06	0,42	2,7	2,31	48,28	92,0	Сл.	-	-	0,20	2,24	8,0	2,25	2,51	82,13	6,3	5,8	-	11,0	+5,5
	1541	Кварц, стадия II, шт. 1, рас. 5-7-9-11	0,15	1,99	30,59	69,1	0,44	11,43	15,3	0,05	0,23	1,7	0,28	0,96	9,7	0,12	0,96	4,2	2,62	62,12	90,0	0,09	3,66	3,1	0,20	2,53	6,9	2,88	2,91	115,26	4,5	7,1	29,1	13,1	+0,5

Таблица 24

Химический состав растворов в кварце второй стадии (кварц-касситеритовый) некоторых зон минерализации Мяо-Чана

Номер пробы	Зона	H ₂ O, вес. %	Na			K			Li			Ca			Mg			Cl			HCO ₃			F			Сумма катионов, мг-экв/кг	Сумма анионов, мг-экв/кг	Общая минерализация, г/л	Атомные отношения				Ошибка анализа
			мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв				Na/K	Na/Ca	Cl/HCO ₃	Cl/F	
91	Озерная	0,20	1,30	14,95	59,4	0,36	7,02	16,4	0,04	0,14	1,8	0,38	2,55	17,4	0,11	0,66	5,0	2,55	45,26	74,6	0,55	16,78	16,1	0,32	3,04	9,3	2,19	3,42	90,40	3,6	3,4	4,6	8,0	+21,9
197-1	Припорожная	0,20	0,96	11,04	69,6	0,20	3,90	14,5	Не опр.	-	-	0,22	2,20	15,9	Не опр.	-	-	1,03	18,28	48,1	1,02	31,11	47,7	0,09	0,86	4,2	1,38	2,14	67,39	4,8	4,4	1,0	11,4	+21,6
197-2	То же, кан. 573	0,21	1,20	13,14	72,3	0,23	4,29	13,9	0,05	0,17	3,0	0,18	1,71	10,8	-	-	-	0,55	9,30	41,4	0,70	20,33	52,6	0,08	0,72	6,0	1,66	1,33	49,66	5,2	6,7	0,8	6,9	-11,0
214	Лунная, кан. 110	0,06	0,60	23,0	87,0	0,05	2,50	7,2	Не опр.	-	-	0,04	1,33	5,8	-	-	-	0,41	24,26	34,2	0,65	66,06	54,2	0,14	4,43	11,6	0,69	1,20	121,58	12,0	15,0	0,6	2,9	+27,0
77	Левосидлинская	0,13	0,82	14,51	76,6	0,17	5,10	15,9	-	-	-	0,08	1,23	7,5	-	-	-	0,83	22,67	48,8	0,77	36,13	45,3	0,10	1,46	5,9	1,07	1,70	81,10	4,8	10,2	1,1	8,3	+22,7
925	То же	0,11	0,83	17,35	74,8	0,08	2,84	7,2	-	-	-	0,16	2,90	14,4	0,04	0,44	3,6	0,76	24,53	63,3	0,33	18,30	27,5	0,11	1,90	9,2	1,11	1,20	68,26	10,4	5,2	2,3	6,9	+3,9
595	Авральная	0,17	0,41	5,62	87,2	0,06	1,38	12,8	-	-	-	Не обн.	-	-	-	-	-	0,51	10,65	61,4	0,15	5,38	18,1	0,17	1,90	20,5	0,47	0,83	24,93	6,8	-	3,4	3,0	+27,7
600	То же	0,19	0,85	10,29	86,8	0,11	2,26	11,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,97	18,12	88,2	Сл.	-	-	0,13	1,30	11,8	0,98	1,10	32,04	7,7	-	-	7,5	+5,8

Таблица 25

Химический состав растворов включений в кварце и касситерите из месторождений Приморья

Место-рождение	Номер образца	Краткая характеристика образца	H ₂ O, вес. %	Na			K			Li			Ca			Mg			Cl			HCO ₃			F			Сумма катионов, мг-экв/кг	Сумма анионов, мг-экв/кг	Общая минерализация, г/л	Атомные отношения				Ошибка анализа
				мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв				мг-экв/кг	г/л	% экв	Na/K	
Хрустальное	ВД	Кварц, стадия I	0,22	0,26	2,72	46,4	0,04	0,71	7,1	0,09	0,29	16,1	0,17	1,55	30,4	Не опр.	-	-	Не опр.	-	-	0,44	12,10	77,2	0,13	1,12	22,8	0,56	0,57	18,49	6,5	1,5	-	-	+0,9
	8041	То же, ж. Волковская, гор. IX, шт. 90-Сев.	0,29	1,36	10,79	57,6	0,26	3,50	11,0	Не опр.	-	-	0,74	5,10	31,4	-	-	0,49	6,00	19,1	1,82	38,28	71,1	0,25	1,64	9,8	2,36	2,56	65,31	5,2	1,8	0,3	2,0	+4,1	
	8129	То же, гор. VIII шт. 85-Сев.	0,24	2,01	19,26	35,8	3,09	50,23	55,1	0,10	0,29	17,8	0,41	3,42	7,3	-	-	0,90	13,31	16,1	4,40	111,81	78,9	0,28	2,22	5,0	5,61	5,58	200,54	0,6	4,9	0,2	3,2	-0,2	
	1856	Кварц, стадия IV ж. Волковская, гор. XI штр. 110-Ю	0,27	0,43	3,86	50,0	0,10	1,46	11,6	0,28	0,72	32,6	0,04	0,30	4,7	0,01	0,04	1,1	0,20	2,63	29,0	0,27	6,10	39,1	0,22	1,55	31,9	0,86	0,69	16,46	4,3	10,8	0,7	0,9	-11,0
	1857	То же, штр. 110-Ю, ж. Волковская, гор. X штр. 102-Сев.	0,15	0,25	3,83	67,8	0,07	1,82	18,9	Не опр.	-	-	0,05	0,67	13,5	-	-	0,10	2,37	19,2	0,16	6,51	30,8	0,26	3,30	50,0	0,37	0,52	18,50	3,6	5,0	0,6	0,4	+16,8	
Лягуш-евое	264	Касситерит, стадия I	0,21	0,65	7,12	59,1	0,35	6,50	31,8	-	-	-	0,10	0,95	9,1	-	-	0,38	6,43	30,9	0,67	19,46	54,5	0,18	1,63	14,6	1,10	1,23	42,09	1,9	6,5	0,6	2,1	+5,6	
	8207	Кварц, стадия I, из кварц-касситеритовой жилы, шт. 2	0,18	0,95	12,14	59,7	0,52	11,27	32,7	-	-	-	0,12	1,33	7,6	-	-	0,20	3,97	10,4	1,30	44,05	67,4	0,43	4,53	22,2	1,59	1,93	77,26	1,8	7,9	0,2	0,5	+9,6	
Смирнов-ское	57	То же, шт. Центральная, штр. 75-Сев.	0,30	1,69	12,96	65,2	0,54	7,02	20,9	-	-	-	0,32	2,4	14,0	-	-	1,65	19,52	58,5	0,95	19,32	33,7	0,22	1,39	7,8	2,59	2,82	62,61	3,1	4,7	1,7	7,5	+4,2	
	83	Кварц, стадия II ж. Главная, шт. 49 штр. 71-10	0,20	0,84	9,66	91,4	0,04	0,78	4,3	0,04	0,14	4,3	Не обн.	-	-	-	-	0,70	12,42	63,1	0,11	3,36	9,9	0,30	2,85	27,0	0,92	1,11	29,21	21,0	-	6,4	2,3	+9,4	

Таблица 26

Химический состав растворов включений в кварцах и вольфрамитах месторождения Циновец

Номер пробы	Материал, место взятия	H ₂ O, вес. %	Na			K			Li			Ca			Mg			Cl			HCO ₃			F			Сумма катионов, мг-экв/кг	Сумма анионов, мг-экв/кг	Общая минерализация, г/л	Атомные отношения				Ошибка анализа
			мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв				Na/K	Na/Ca	Cl/HCO ₃	Cl/F	
1865	Кварц, жила № 1, горизонт 3, блок 4	0,11	0,29	6,06	50,9	0,04	0,14	7,0	0,18	1,14	31,6	0,06	0,11	10,5	Не опр.	-	-	0,19	6,13	32,2	0,16	8,87	27,1	0,24	4,14	40,7	0,57	0,59	26,59	7,2	4,8	1,2	0,8	+1,7
1868	Кварц, жила № 3, горизонт 5, блок 3	0,20	0,16	1,84	20,0	0,05	0,10	6,2	0,43	1,50	53,8	0,16	1,6	20,0	-	-	0,23	4,08	30,7	0,02	0,61	2,7	0,50	4,72	66,6	0,80	0,75	14,45	3,2	1,0	11,5	0,5	-3,2	
1855	Вольфрамит из жилы	0,11	0,24	5,02	17,3	0,17	6,03	12,2	0,16	1,02	11,5	0,58	10,54	41,7	0,24	2,62	17,3	Не обн.	-	-	1,44	79,85	78,3	0,40	6,91	21,7	1,39	1,84	111,99	1,4	0,4	-	-	+13,9
1867	Вольфрамит, жила № 4, горизонт 5, блок 3	0,10	0,34	7,82	27,6	0,04	0,16	3,2	0,16	1,12	13,0	0,55	11,0	44,7	0,14	1,68	11,4	-	-	1,63	99,43	85,8	0,27	5,13	14,2	1,23	1,90	126,34	8,5	0,6	-	-	+21,4	
1868	Вольфрамит, жила 3, горизонт 5, блок 3	0,10	1,00	23,00	30,1	0,88	34,32	26,5	0,03	0,21	0,9	1,41	28,20	42,5	Не опр.	-	-	-	-	2,87	175,07	100,0	Не опр.	-	-	3,32	2,87	260,80	1,1	0,7	-	-	-7,3	

Таблица 27

Химический состав включений в кварце и вольфрамите рудных жил месторождений Спокойное и Дедовогорское

Место-рождение	Номер образца	Краткая характеристика образца	H ₂ O, вес. %	Na			K			Li			Ca			Mg			Cl			HCO ₃			F			Сумма катионов, мг-экв/кг	Сумма анионов, мг-экв/кг	Общая минерализация, г/л	Атомные отношения				Ошибка анализа
				мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв	мг-экв/кг	г/л	% экв				Na/K	Na/Ca	Cl/HCO ₃	Cl/F	
Спокойное	27	Кварц в ассоциации с вольфрамитом из жилы в грейзенах, карьер	0,09	0,28	7,16	62,2	0,06	2,6	13,3	0,004	0,02	0,1	0,10	2,22	22,2	0,01	0,13	2,2	0,20	7,89	40,8	0,18	12,20	38,7	0,11	2,32	22,5	0,45	0,49	34,54	4,7	2,8	1,1	1,8	+4,3
	35	Кварц в ассоциации с вольфрамитом из жилы № 2	0,10	0,40	9,20	61,5	0,13	5,07	20,0	0,06	0,42	9,2	0,06	1,20	9,3	Не опр.	-	-	0,21	7,46	34,4	0,23	14,03	37,7	0,17	3,23	27,7	0,65	0,61	40,61	3,1	6,7	0,9	1,2	-3,2
	322	Кварц в ассоциации с вольфрамитом из жилы, карьер	0,09	0,35	8,94	53,0	0,19	8,23	28,8	0,03	0,23	34,6	0,09	2,00	13,6	-	-	0,21	8,28	37,5	0,19	12,88	33,9	0,16	3,38	28,6	0,66	0,56	43,94	1,8	3,9	1,1	1,3	-8,2	
Дедовогорское	70*	Вольфрамит из кварцевой жилы	0,12	0,08	1,53	8,2	0,18	5,85	18,6	0,01	0,6	1,0	0,44	7,33	45,4	0,26	2,60	26,8	0,14	4,14	7,9	1,44*	73,20	80,9	0,20	3,17	11,2	0,97	1,78	97,88	0,4	0,2	-	0,7	+29,5
	322	Вольфрамит из кварцевой жилы в грейзенах, карьер	0,14	0,09	1,48	10,8	0,12	3,34	14,5	0,004	0,02	0,05	0,36	5,14	43,4	0,26	2,23	31,3	0,25	6,34	19,2	0,88	38,34	67,7	0,17	2,31	13,1	0,83	1,30	59,20	0,7	0,25	-	-	+21,1
	Д**	Кварц, средняя проба по кварц-вольфрамитовым жилам	0,04	0,21	12,08	50,0	0,08	7,80	19,1	0,04	0,70	9,5	0,09	4,50	21,4	Не обн.	-	-	Не обн.	-	-	0,10	15,25	25,6	0,29	13,78	74,4	0,42	0,39	54,11	2,6	2,3	-	-	-3,7
	Д	Вольфрамит, средняя проба	0,16	0,12	1,72	35,3	0,06	1,46	17,7	0,009	0,04	2,7	0,09	1,12	26,6	0,06	0,45	17,7	0,10	2,22	18,2	0,34	12,96	61,8	0,11	1,31	20,0	0,34	0,55	21,28	2,0	1,3	-	-	+23,6

* В пробах вольфрамитов концентрация HCO₃- иона представляется завышенной несмотря на учет растворимости примесей. В пробах определяли и не обнаружили Fe³⁺

** Образец проанализирован Д.Н.Хитаровым (ВИМС). В образце определяли и не обнаружили Cl⁻, SO₄²⁻, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺.

Таблица 28

Изменение отношения Na/K в процессе рудообразования

Одновременно с Cst		После Cst		Безрудные зоны	
№ образца	Na/K	№ образца	Na/K	№ образца	Na/K
Мяо-Чан					
100	4,5	30	4,5	200	5
65	4,5	12	5,5	221	2
202	7,6	66	6,1	592	5
262	3,5	229	5,7	574	4
105	7,0	89	14,0	573	3
106	2,0	13	10,0	91	4
		97	13,6	92	3
				595	7
		107	10,0		
		413	10,5		
		417	9,0		
		414	12,0		
		431	8,0		
		351	11,0		
		177	7,8		
		186	6,5		
		145	6,5		
Среднее	4,8	-	8,8	-	4,0
Приморье					
8129	0,6	47	10	57	3,0
8041	5,2				
A	8,0				
8207	1,8				
264	1,0				
265	2,0				
Среднее	3,2	-	-	-	-

Наиболее высокое содержание бора, равное 1,44 г/л, наблюдается в кварце из турмалинизированного околорудного кварцита. В кварце, цементирующем обломки более ранних турмалин-кварцевых пород, также отмечаются высокие содержания бора 0,13 - 1,03 г/л. Отмеченные концентрации бора, устанавливаемые в растворах газовой-жидких включений в жильном кварце, очевидно, ниже тех, которые существовали в более ранних растворах, формировавших кварц-турмалиновые метасоматиты. Однако из-за невозможности выделения кварца, предшествующего кристаллизации основной массы турмалина, эту величину установить

Таблица 29

Изменение мольной доли калия от суммы щелочей
в процессе рудообразования

Месторождение	Одновременно с Cst		После Cst	
	№ образца	K/K+Na	№ образца	K/K+Na
Сульфидно-касситеритовые месторождения				
Мяо-Чан				
Солнечное	65	0,18	66	0,22
"	262	0,22	229	0,15
"	-	-	30	0,17
Фестивальное	-	-	12	0,20
"	105	0,13	97	0,07
"	106	0,06	397	0,09
"	-	-	446	0,07
"	-	-	458	0,13
"	-	-	1387	0,09
"	-	-	1388	0,07
Красивое	1408	0,36	-	-
Прерывистое	574	0,27	-	-
Перевальное	-	-	1541	0,18
"	-	-	151	0,27
"	-	-	186	0,12
"	-	-	145	0,13
"	-	-	177	0,11
"	-	-	625	0,13
Придорожное	197-1	0,17	197-11	0,16
Приморье				
Хрустальное	8041	0,16	1856	0,19
"	8129	0,60	1857	0,35
"	-	-	1857	0,22
Силинское	8207	0,35	263	0,25
Лифудзин	264	0,48	-	-
Среднее		0,27		0,16
Кварц-касситеритовые месторождения				
Циновец	1865	0,12	1868	0,24
Спокойное	27	0,18	35	0,28
"	-	-	322	0,35
Дедовогорское	-	-	Д	0,28
Среднее		0,15		0,29

Таблица 30

Концентрация лития в растворах включений в минералах изученных месторождений*

Место- рождение	Номер пробы	Минерал	Li		Na/Li	K/Li	Li/F
			мг-э кг	г/л			
Мяо-Чан	65	Кварц	0,01	0,04	59,0	13,0	0,12
	92	"	0,04	0,14	32,5	9,0	0,12
	197-2	"	0,05	0,17	24,0	4,6	0,62
	229	"	0,06	0,47	11,2	1,3	0,29
	229	"	0,08	0,56	8,5	1,5	0,70
	262	"	0,03	0,10	21,0	6,0	0,14
	313	"	0,05	0,27	80,6	18,4	- x)
	397	"	0,08	0,16	27,1	2,6	0,23
	600	"	0,02	0,07	42,5	5,5	0,15
	625	"	0,03	0,12	54,3	6,3	0,15
	1206	Касситерит	0,01	0,04	37,0	12,0	0,05
	1408	Кварц	0,05	0,44	7,8	4,4	0,83
	1541	"	0,05	0,23	39,8	8,8	0,25
Хрусталь- ное	ВД	"	0,09	0,29	2,9	0,4	0,69
	8129	"	0,10	0,29	20,1	30,9	0,36
	1856	"	0,28	0,72	1,5	0,4	1,27
	1857	"	0,20	0,50	2,2	1,2	0,50
Спокойное	83	"	0,04	0,14	21,0	1,0	0,13
	27	"	0,004	0,03	70,0	15,0	0,03
	35	"	0,06	0,42	6,7	2,1	0,35
	322	"	0,03	0,23	11,7	6,3	0,19
	70	Вольфрамит	0,01	0,06	8,0	18,0	0,05
	322	"	0,004	0,02	22,5	30,0	0,02
Дедевогор- ское	С	"	0,002	0,09	2,0	4,5	0,06
	Д	Кварц	0,04	0,70	5,2	2,0	0,10
	Д	Вольфрамит	0,009	0,04	13,3	6,7	0,08
	81	"	0,04	0,28	1,2	1,7	0,11
Циновец	1855	Кварц	0,11	0,51	2,2	1,5	-
	1855	Вольфрамит	0,16	0,02	1,5	1,1	0,40
	1865	Кварц	0,18	1,14	1,6	0,2	0,75
	1867	Вольфрамит	0,16	1,12	2,1	0,2	0,59
	1868	Кварц	0,43	1,50	0,4	0,12	0,86
	1868	Вольфрамит	0,03	0,21	33,3	29,3	-

* Фтор в анализе не определяли.

не удается. В то же время кварц-касситеритовая стадия формирования месторождений сопровождается достаточно интенсивным переотложением турмалина, и определяемые концентрации бора 0,1 г/л (0,01 моль/л) можно рассматривать как возможный нижний предел концентраций, необходимый для образования турмалина.

В Приморских месторождениях (Силинское, Хрустальное), на которых предшествующее кварц-касситеритовой стадии образование кварц-турмалиновых метасоматитов проявилось только на глубоких горизонтах и в ограниченном масштабе, уровень содержания бора в гидротермальных растворах уже заметно ниже. Здесь содержание бора колеблется от 0,08 до 0,16 г/т, составляя в среднем 0,12 г/т В.

Концентрация аммония в растворах включений в кварце кварц-касситеритовых месторождений колеблется от 0,13 до 0,37 г/л, составляя в среднем 0,20 г/л NH_4^+ (табл. 32).

В растворах, формировавших сульфидно-касситеритовые месторождения Мяо-Чана (Комсомольский район), содержание аммония колеблется от 0,08 до 0,60 г/л, составляя в среднем 0,26 г/л NH_4^+ . На Приморских месторождениях содержание аммония во включениях колеблется от 0,10 до 0,64 г/л, составляя в среднем 0,30 г/л NH_4^+ .

В целом уровень содержания в гидротермальных растворах, формирующих оловорудные месторождения аммония, низкий и сравним с концентрацией Li и В. Большая же величина отношений Na/NH_4 и K/NH_4 свидетельствует о его подчиненной роли в высокотемпературных гидротермальных растворах. В то же время отмеченный рост средних содержаний аммония в гидротермальных растворах от кварц-касситеритовых к сульфидно-касситеритовым месторождениям Мяо-Чана и затем Приморья, параллельный с ростом интенсивности проявления сульфидной минерализации, видимо, не случаен, поскольку концентрация NH_4 -иона в растворах включений в галените и кальците полиметаллических месторождений Гиссарского хребта, по данным В.А.Кляхина и Ю.Ф.Левицкого (1968), достигает уровня концентрации основных катионов (до 0,95 г/л).

В геохимии накоплен колоссальный материал по распределению рудных элементов в самых разнообразных горных породах и минералах, в то же время о концентрациях металлов в гидротермальных растворах, из которых произошло отложение тех или иных типов рудных месторождений, известно очень немного: имеются предположения, расчетные данные, анализы минеральных вод и первые попытки прямого определения их в газовой-жидких включениях.

На основании расчетных данных выведены две резко отличные величины предположительной концентрации ртути в гидротермальных растворах: 0,0001 мг/л, по Краускофу, и 0,1 мг/л, по Томсону. Томсон полагает, что это минимальная величина, необходимая для образования ртутного оруденения.

Результаты анализов природных вод, обобщенные Уайтом (White, 1965), показали, что в некоторых типах глубинных рассолов (Ниландский рассол в Южной Калифорнии) концентрации металлов могут достигать (в г/л): Pb - 0,1, Zn - 0,3, Cu 0,01. При этом среди новообразованных минералов обнаружены борнит, дегинит, пирит, халькопирит, серебро, тетраэдрит, арсенопирит, галенит, флюорит, что свидетельст-

Таблица 31

Концентрация бора в растворах включений некоторых оловорудных месторождений (Сушевская, 1972)

Номер образ-ца	Краткая характеристика образца	H ₂ O, вес. %	B, г/л	Na/B	Cl/B	F/B
Рудные зоны Комсомольского оловорудного района						
71	Кварц из околорудного кварцевого метасоматита. Зона Южная	0,26	0,14	100	358	14
1086	Кварц из турмалинизированного околорудного кварцита. Зона Красивая	0,083	1,44	29,2	-	-
1206	Касситерит из оловорудной зоны Главная, месторождение Солнечное	0,18	0,13	36,3	154,5	6,4
1206	Кварц, то же	0,18	0,22	4,2	30,5	9,6
411	Кварц, медно-оловорудная зона Ягодная, месторождение Фестивальное	0,11	0,77	-	-	-
484	То же	0,16	1,03	16,7	-	-
1541	Кварц, свинцово-оловянное месторождение Перевальное	0,15	0,75	40,8	82,8	3,4
476	Кварц, оловорудная зона Лунная	0,13	0,19	60,7	-	-
1545	Кварц, безрудная минерализованная зона Авральная	0,19	0,28	14,6	-	-
Рудные зоны Приморья						
8207	Кварц из оловорудной жилы, Силинское месторождение, стадия I	0,18	0,12	101	33,0	37,97
8041	Кварц, Хрустальное месторождение, стадия I	0,26	0,08	134,8	75	20,5
1856	" " " IV "	0,27	0,16	22,7	21,9	12,9
57	Кварц дорудный жильный, Смирновское месторождение	0,30	0,13	99,7	150,1	10,7

вует о возможности формирования рудной минерализации из растворов с подобными концентрациями металлов.

Чаманский и Реддер (Стаманске, Redder, 1963), Пачнер и Холланд (Puchner, Holland, 1966) нейтронно-активационным методом определили концентрацию Cu, Zn и Mn в растворе включений.

Таблица 32

Концентрация аммония в растворах включений в минералах некоторых гидротермальных рудных месторождений (Волынец, Сущевская, 1972)

Формация месторождения	№ образца	Месторождение и краткая характеристика образца	H ₂ O, вес. %	NH ₄ ⁺ , г/л	Na/NH ₄	K/NH ₄
1	2	3	4	5	6	7
ИУЛЬТИН						
Кварц-касситеритовая	2078	Кварц рудной Sn-W жилы 62	0,17	0,13	56,3	14,2
	2110	Кварц из кварц-вольфрамитовой жилы 10	0,22	0,19	25,0	15,6
	2296	Флюорит из кварц-касситеритвольфрамитовой жилы	0,09	0,65	6,1	8,7
СПОКОЙНОЕ						
	40	Кварц из кварц-вольфрамитовой жилы	0,08	0,37	28,4	119,4
ЦИНОВЕЦ						
	1868	Кварц из жилы с касситеритом и вольфрамитом	0,10	0,30	6,1	0,3
Рудные зоны Комсомольского района						
Сульфидно-касситеритовая	229	Кварц богатой оловорудной зоны Главная, стадия I	0,10	0,60	26,1	7,1
	471	Кварц, зона Главная, стадия I	0,20	0,15	-	-
	1206	Кварц из оловорудной зоны Главная, стадия I, карьер	0,18	0,22	34,2	12,8
	1206	Касситерит, зона Главная, стадия I, карьер	0,18	0,33	14,3	17,8
	397	Кварц, медно-оловянное рудное тело, зона Ягодная, стадия I	0,35	0,08	167,7	27,4
	То же	403	Кварц, богатой Sn-жилы, зона Ягодная стадия I	0,24	0,30	-
616		Кварц, минерализованная зона Горелая с бедным оруденением, стадия I	0,10	0,16	111,5	40
624		Кварц, зона Горелая, стадия I	0,083	0,38	119,7	6,4
1545		Кварц, безрудная минерализованная зона Авральная, стадия I	0,19	0,16	40,4	25
Рудные зоны Приморья СИЛИНСКОЕ						
	8207	Кварц, стадия I, оловорудная	0,18	0,16	75,8	70,4
	2297	Флюорит, стадия IV	0,025	2,28	13,1	3,9

1	2	3	4	5	6	7
СМИРНОВСКОЕ						
Сульфидно-касситеритовая	57	Кварц дорудный с вольфрамитом и мусковитом	0,30	0,10	120	70,2
	83	Кварц-оловянно-полиметаллические жилы	0,20	0,64	15	1,2

В первой работе (табл. 33) анализировались водные вытяжки из кварца Pb-Zn-Cu-Ag-месторождения и флюорита из флюоритового месторождения. Были обнаружены концентрации Cu, Mn, Zn достигающие 0,2-0,6 г/л.

В работе Пачнера и Холланда анализировались образцы, в которых, по предположению авторов, растворы включений были "почти полностью насыщены по отношению к халькопириту и сфалериту в момент захвата их при кристаллизации". Результаты этих определений (табл. 34) показывают, что ими обнаружены заметные концентрации (в мг/л): 50 - 360 Mn, 11 - 260 Zn, и 1 - 11 Cu.

Определение рудности гидротермальных растворов, базирующееся на прямом определении концентрации металлов и сульфидной серы в растворах включений в кварце, стало возможным в связи с появлением в последнее время высокочувствительных методов анализа, таких как амальгамная полярография с накоплением, которая позволяет анализировать малые объемы разбавленных растворов на большой круг элементов (Pb, Zn, Cu, Bi, Cd, Au, Ag) с необходимой точностью (Маркова, Синякова, 1966).

Первые результаты, полученные по водным вытяжкам из включений в кварце сульфидно-касситеритовых и полиметаллических месторождений (Сушевская, Синякова, Маркова, 1970), показали, что концентрация Pb, Ag, Cu в гидротермальных растворах до их осаждения в рудных зонах составляет 10^{-1} - 10^{-3} г/л, что значительно выше значений концентраций после выпадения основной массы рудного вещества, равной 10^{-3} - 10^{-5} г/л (табл. 35).

Поскольку осаждение металла в виде сульфида определяется соотношением свободной концентрации металла (Me) и концентрации сульфидной серы (ΣS), на основании данных табл. 35, а также данных по температуре, анионному составу минералообразующих растворов и константам устойчивости возможных комплексов был проведен расчет условий осаждения галенита (Сушевская и др., 1971).

Была вычислена растворимость PbS в гидротермальных растворах при 200-300°C, а затем из этих данных и величин P_{PbS} определены концентрации суммарной сульфидной серы, необходимые для осаждения галенита: $(1-4) \cdot 10^{-2}$ моль/л для 300°C и $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л для 200°C.

Таблица 33

Концентрация Cu, Mn, Zn в растворах включений (Csamanske, Roedder, 1963)

Металл	Концентрация в водной вытяжке, мг/мл	Концентрация в растворе включений, мг/л
Образец кварца		
Cu	1,4	60
Zn	10,1	410
Mn	15,3	620
Образец флюорита		
Cu	0,71	150
Zn	1,6	330
Mn	2,8	570

Таблица 34

Концентрация Mn, Cu, Zn в растворах включений (Puchner, Holland, 1966)

Образец	Концентрация в растворе включений (мг/л) по данным водной вытяжки			
	Na	Mn	Cu	Zn
Кварц (1)	74000	51	1,0	11,0
" (2)	7300	160	6,0	290,0
" (3)	18200	47	11,0	220,0
" (4)	15900	360	6,0	260,0

Таблица 35

Концентрация Pb, Cu и Ag в растворах включений в кварце (в г/л)

№ образца	Место взятия			
		Cu	Pb	Ag
925	Безрудная зона, Левосилинская, Мяо-Чан	0,008	0,041	Не опр.
625	Олово-полиметаллическая зона Северная, Мяо-Чан	0,021	0,022	0,003
1388	Олово-медная зона Ягодная, Мяо-Чан	0,176	0,014	0,00005
57	Дорудный кварц из олово-полиметаллического месторождения Смирчовского, Приморье	0,050	0,006	0,002
206	Полиметаллическое Эльбрусское месторождение, Кавказ	0,005	0,003	0,188

Проверочные определения концентрации суммарной сульфидной серы по водным вытяжкам из включений для тех же проб показали, что Σ сульф для 300°C равна $2-9 \cdot 10^{-4}$ моль/л, т.е. меньше необходимой для осаждения Pb, а для 200° найденная величина $8,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л достаточна и даже выше необходимого уровня. Таким образом, проведенные расчеты хорошо согласуются с полученными величинами концентраций в гидротермальных растворах некоторых рудных элементов. Все это позволяет считать, что наиболее вероятным нижним пределом концентраций рудных элементов в гидротермальных растворах являются концентрации порядка 10^{-2} моль/л.

Основными анионами оловоносных гидротермальных растворов являются хлор и бикарбонат-ион. В растворах, формирующих кварц-касситеритовые месторождения, концентрация хлора колеблется от 1,14 до 8,28 г/л, составляя в среднем 4,6 г/л. Концентрация бикарбонат-иона колеблется от 8,87 до 14,03 г/л, составляя в среднем 12,0 г/л. Соотношение HCO_3/Cl соответственно изменяется от 0,83 до 1,11, составляя в среднем 0,94.

В гидротермальных растворах, формирующих сульфидно-касситеритовые месторождения, концентрация хлора часто более высока и колеблется от 2,37 до 62,12 г/л, составляя в среднем 21,12 г/л. Концентрация бикарбонат-иона также изменяется в более широком диапазоне концентраций: 1,38 - 11,81 г/л, составляя в среднем 18,84 г/л.

Интересно, что две группы изученных сульфидно-касситеритовых месторождений (Мяо-Чанская и Приморская) существенно отличаются по анионному составу сформировавших их растворов. Если в Мяо-Чанских месторождениях соотношение HCO_3/Cl в среднем близко к 2, то в Приморских месторождениях оно выше 20, и во многих пробах определяется только HCO_3 , а хлор не устанавливается.

Весьма показательно изменение этого соотношения и в процессе эволюции гидротермальных растворов при рудообразовании (табл. 36).

В Мяо-Чанском районе безрудные минерализованные зоны характеризуются соотношением HCO_3/Cl , равным в среднем 0,26. На оловорудных месторождениях в момент отложения касситерита это отношение превышает 3,0, а затем после отложения касситерита снижается до 0,4.

В Приморских месторождениях наблюдается та же закономерная картина изменения величины отношения HCO_3/Cl в растворах в процессе рудообразования, но на более высоких общих уровнях благодаря более значительному содержанию в растворах HCO_3 -иона. Здесь в момент отложения касситерита это отношение равно 7, а затем в послекасситеритовый этап снижается до 2,5. К моменту отложения сульфидов это отношение опять быстро возрастает вплоть до возникновения практически чисто углекислых растворов.

Меняется в процессе рудообразования и соотношение в растворе CO_2 свободной и CO_2 связанной в бикарбонат-ион. Для Мяо-Чанского района в момент отложения касситерита это отношение равно примерно 4, а затем увеличивается до 8. К моменту отложения сульфидов и

Таблица 36

I Изменение соотношения $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ в процессе рудообразования

Дорудный кварц		Одновременно с Cst		После Cst	
№ образца	$\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$	№ образца	$\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$	№ образца	$\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$
		Мяо-Чан			
71	0,03	100	2,50	30	0,50
1107	0,02	65	0,30	12	0,30
		202	4,00	66	0,30
		262	1,50	229	1,00
		214	1,50	89	0,50
		105	2,00	13	0,70
		106	10,00	221	0,40
Среднее	0,025	-	3	-	0,5
		Приморье			
57	0,5	8129	4,9	47	2,5
		8041	3,7	1856	1,3
		A	6,0	1857	0,25
		8207	6,5	1858	1,6
		264	10,0		
Среднее	-	-	6,2	-	2,5

II Изменение соотношения CO_2 своб./ CO_2 карб. в процессе рудообразования

Дорудный кварц		Одновременно с Cst		После Cst	
№ образца	CO_2 своб./ CO_2 карб.	№ образца	CO_2 своб./ CO_2 карб.	№ образца	CO_2 своб./ CO_2 карб.
90	7,8	214	5,2	66	10,0
41	4,0	105	3,0	30	6,5
		106	4,2		
Среднее	5,9		4,1		8,2

карбонатов, это отношение, вероятно, вновь понижается, поскольку по Приморской группе месторождений (хотя и по единичным определениям) в момент отложения сульфидов оно даже ниже, чем при отложении касситерита, составляя соответственно 1,1 и 0,8.

Таблица 37

Концентрация фтора и величина отношения Cl/F
в растворах включений изученных месторождений

Месторождение, зона	№ пробы	F, г/л	Cl/F	Месторождение, зона	№ пробы	F, г/л	Cl/F
Дорудное	36	4,18	15,4	Лунная	214	4,43	2,9
	554	1,84	21,8	Авральная	595	1,90	3,0
	65	0,84	12,7		600	1,30	7,5
Главная	65	2,11	1,7		ВД	1,12	-
	66	0,86	3,5	Хрустальное	8041	1,64	2,0
	202	0,84	1,8		8129	2,22	3,2
	229	2,09	5,6		1856	1,55	0,9
	262	2,00	1,6		1857	2,72	0,8
	469	1,07	3,1		1858	3,30	0,4
	472	2,06	3,4	Лифудзин	264	1,63	2,1
	97	1,42	8,6		3207	4,53	0,5
Ягодная	397	1,90	7,7	Смирновское	57	1,39	7,5
	458	0,27	30,0		83	2,85	2,3
	1387	0,84	13,0		27	2,32	1,8
	1388	0,32	73,8		35	3,23	1,2
Красивая	1107	4,41	5,4	Спокойное	322	3,38	1,3
	1408	1,42	9,7		70W	3,17	0,7
	177	1,90	15,6		322W	2,31	1,5
Северная	625	2,25	11,6		ДQ	13,78	-
	1541	2,53	13,1		ДW	1,31	0,9
Озерная	91	3,04	8,0	Циновец	1865	4,14	0,8
Придорожная	197-1	0,86	11,4		1868	4,72	0,5
	197-2	0,72	6,9		1855W	6,91	-
	77	1,46	8,3		1867W	5,13	-
Левосилинская	925	1,90	6,9				

Прочерк означает, что хлор-ион не обнаружен.

Оловоносные гидротермальные растворы характеризуются также высокими содержаниями фтора (табл. 37). В гидротермальных растворах кварц-касситеритовых месторождений (Спокойное, Циновец) фтор является одним из главных анионов, а иногда и преобладающим. Концентрация фтора в этих растворах колеблется от 1,3 до 13,8 г/л, а отношение Cl/F от 0,5 до 1,5. Обнаружение столь высоких концентраций фтора в гидротермальных растворах, формирующих кварц-касситеритовые месторождения, не является неожиданным, так как для этого типа

Таблица 38

Изменение содержания фтора в процессе рудообразования

Район	Одновременно с Cst		После отложения Cst		
	№ пробы	содержание F, г/л	№ пробы	содержание F, г/л	
Мяо-Чан	65	2,11	66	0,86	
	262	2,00	229	2,09	
	1107	4,41	97	1,42	
	1408	1,42	393	1,90	
	1541	2,53	458	0,27	
	197-1		0,86	1387	0,84
				177	1,90
				625	2,24
197- II				0,72	
Среднее		2,54		1,29	
Приморье	8041	1,64	1856	1,55	
	8129	2,22	1857	2,72	
	264	1,63	ВД	1,12	
	1858	3,30			
Среднее		2,20		1,80	
		2,37		1,55	

месторождений весьма характерно присутствие собственно фтористых минералов — топаза и флюорита.

Несколько неожиданным оказалось обнаружение достаточно высоких содержаний фтора в гидротермальных растворах, формирующих сульфидно-касситеритовые месторождения, для которых менее характерна собственно фтористая минерализация. В этих растворах устанавливается колебание содержаний фтора от 0,8 до 4,5 г/л, вариации отношения Cl/F от 0,4 до 15,6, и лишь на одной из рудных зон (Ягодная) в двух образцах это отношение возрастает до 30-74, хотя и в этих пробах содержание в растворе фтора равно 0,3 г/л. Если же проследить изменение концентрации фтора в растворе в процессе рудообразования на Мяо-Чанских месторождениях (табл. 38), то в кварцах одновременных с касситеритом в среднем обнаруживается 2,54 г/л F, а в более поздних только 1,30 г/л. По единичным определениям содержание фтора в дорудных кварцах ориентировочно оценивается примерно в 1,8 г/л.

В безрудных зонах этого района отмечено низкое содержание фтора, равное 1,60 г/л.

В Приморских месторождениях также отмечается высокая концентрация фтора в растворах во время отложения касситерита (около 2,20 г/л), а затем снижение концентрации до 1,80 г/л F. Таким образом, во всех оловоносных гидротермальных растворах отмечается повышенное содержание фтора, максимум которого приурочен к моменту отложения касситерита.

Концентрация углекислоты и величина pH

Известно, что соотношение различных форм углекислоты в водно-солевых растворах (карбонатное равновесие) в значительной степени определяет pH растворов. В сочетании с величинами констант диссоциации угольной кислоты и ионного произведения воды аналитические данные по концентрациям CO_2 и HCO_3^- в растворе позволяют рассчитать значения pH при температурах формирования изучаемых минералов.

Эти расчеты основаны на полученных в последнее время Б.В.Рыженко и Н.И.Хитаровым экспериментальных величинах по константам диссоциации угольной кислоты в интервале температур 100–218°, которые в сочетании с данными по ионному произведению воды позволяют количественно охарактеризовать ионные равновесия в системе $\text{Me}_2\text{CO}_3-\text{MeHCO}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ и рассчитывать концентрации и активности HCO_3^- , H^+ и CO_3^{2-} -ионов (Рыженко, 1963). В растворе бикарбоната концентрация ионов водорода определяется соотношением:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_1 [\text{CO}_2 \text{ раст.}]}{[\text{HCO}_3^-]}, \text{ где}$$

K_1 – первая константа диссоциации угольной кислоты,
 $[\text{CO}_2]$ – концентрация растворенной угольной кислоты,
 $[\text{HCO}_3^-]$ – концентрация бикарбонат-иона.

Поскольку в растворах выключений, кроме бикарбонатов, обычно присутствуют хлориты, фториды, сульфаты Na, K, Ca, необходимо определить их влияние на реакции карбонатного равновесия. В работах Б.В.Рыженко (1965) показано, что присутствие солей подобного типа непосредственно не влияет на равновесие гидролиза Me_2CO_3 и MeHCO_3 , а учитывается через коэффициенты активности ионов OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , величина которых зависит от общей ионной силы раствора.

Таким образом, расчетное уравнение приобретает вид:

$$[\text{H}] = \frac{K_1 [\text{CO}_2 \text{ раст.}]}{[\text{HCO}_3^-] Y_1},$$

Y_1 – коэффициент активности одновалентного аниона, рассчитываемый по формуле Дебая и Хюккеля.

$$\lg Y = - \frac{A z_1 z_2 \sqrt{\mu}}{1 + B a \sqrt{\mu}}, \text{ где}$$

$$A = \frac{e^3 (8 \pi N)^{1/2}}{2,303 (\text{ДТК})^{3/2}} \quad \text{и} \quad B = \frac{(8 \pi e^2 N)^{1/2}}{\text{ДТК} \cdot 1000} .$$

D – величина диэлектрической проницаемости,

A – среднее расстояние сближения ионов без образования ионных ассоциатов, принятое равным $3-5 \cdot 10^7$ см, $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ – ионная сила растворов, z_i – заряд ионов, C_i – концентрация растворов, моль/л.

Таким образом, для расчета pH раствора включений при температурах до 300°C , до которых проэкстраполированы данные по константам диссоциации угольной кислоты, нужно иметь аналитические величины концентраций бикарбонат-иона и растворенной CO_2 , а также знать ионную силу растворов и температуру формирования минерала, в котором анализируются включения. Концентрация бикарбонат-иона устанавливается в анализе водных вытяжек из включений, ионная сила рассчитывается по данным полного анализа состава растворов включений, температурный интервал определяется по данным декрепитации и гомогенизации включений, величина же "растворенной" уголекислоты определяется расчетным путем. Аналитически определяется "суммарная" уголекислота включений, которая складывается из CO_2 газовой фазы включений, CO_2 самостоятельной жидкой фазы, если таковая во включениях имеется, и CO_2 бикарбонат-иона раствора. При нагревании в печи до 700° происходит растрескивание включений, выделение "свободных" форм CO_2 и разложение бикарбоната по реакции: $2\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ с освобождением одной молекулы CO_2 на каждые два бикарбонат-иона. Поскольку при температурах кристаллизации минералов среда была также гомогенной и вся определенная нами уголекислота находилась в растворенном состоянии, можно считать, что разность "суммарной" уголекислоты и половины уголекислоты бикарбонатной и есть величина CO_2 растворенной.

Полученные данные (табл. 39) свидетельствуют о том, что во всех случаях концентрация уголекислоты весьма значительна, поскольку минимальные из найденных значений составляют 0,7 моля/л, т.е. около 30 г/л. В среднем для месторождений Мяо-Чана характерна концентрация уголекислоты порядка 1–2 моля/л, но иногда она повышается до 3–5 моль/л.

Очень высокие содержания CO_2 , достигающие почти 9 моль/л (400 г/л или 40%-ный раствор CO_2), обнаруженные в образцах из месторождения Спокойное, очевидно, приближаются к верхнему пределу возможной концентрации уголекислоты в гидротермальных растворах (Сушевская, Иванова, 1967). Это подтверждается экспериментальными данными Такенучи и Кеннеди (Takenouchi, Kennedy, 1965) по раство-

Таблица 39

Концентрация углекислоты и величины pH растворов включений, рассчитанные по данным анализа состава включений в кварцах.

№ пробы	Месторождение, зона	Ионная сила	H ₂ O, вес. %	HCO ₃ ⁻ , моль/л	Суммарная CO ₂		CO ₂ раст., моль/л	pH
					вес. % кварца	моль/л		
12	Мяо-Чан, Главная		0,28	0,19	0,09	1,06	0,96	7,12
65	То же		0,18	0,19	0,012	2,78	2,68	6,70
66	"	0,4	0,14	0,06	0,018	2,92	2,89	6,37
100	"		0,31	0,26	0,044	3,10	2,97	7,00
469	"		0,32	Сл.	0,011	0,78	0,78	8,16
71	Левосилинская		0,13	0,59	0,013	2,27	1,97	7,41
91	Озерная		0,20	0,28	0,026	2,95	2,81	6,91
92	"		0,20	1,08	0,016	1,82	1,28	7,83
106	Ягодная		0,45	0,10	0,016	0,81	0,76	7,05
197	Придорожная	1,1	0,21	0,33	0,016	1,73	1,57	5,25
214	Лунная		0,06	1,08	0,018	6,82	6,28	7,14
600	Авральяная		0,19	Сл.	0,033	3,95	3,95	7,33
1388	Ягодная		0,47	0,03	0,032	1,55	1,53	6,23
1541	Северная		0,15	0,06	0,038	5,75	5,72	5,95
8041	Хрустальное		0,29	0,63	0,042	3,29	2,97	8,08
57	Смирновское	1,1	0,30	0,32	0,014	1,06	0,90	8,30
1856	Хрустальное		0,27	0,10	0,033	2,78	2,73	6,00
1857	"	0,3	0,28	0,03	0,52	4,22	4,20	5,30
1858	"		0,15	0,11	0,055	8,33	8,27	5,56
1	Спокойное		0,09	0,33	0,035	8,84	8,68	6,58
9	"		0,25	0,05	0,025	2,27	2,25	6,35
19	"		0,37	0,16	0,023	1,41	1,33	7,08
27	"	0,6	0,09	0,20	0,025	6,31	6,21	6,51
35	"		0,10	0,23	0,030	6,81	6,54	6,54
75	"		0,14	0,17	0,023	3,76	3,68	6,69
322	"		0,09	0,21	0,022	5,56	5,46	6,58

Таблица 40

Значения констант диссоциации угольной кислоты и pH воды для различных температур

T, °C	25	250	300	350	Литературный источник
$pK_1 \text{H}_2\text{CO}_3$	6,37	7,88	8,58	9,34*	Рыженко, 1963
pK_W	14,00	11,68	11,88	12,22	
pH	7,00	5,84	5,94	6,11	Наумов, Рыженко, Ходаковский, 1971

* Рассчитано по уравнению температурной зависимости.

римости CO_2 в растворах NaCl при повышенных температурах и давлениях. Так, по данным этих авторов, при температуре 350° и давлении 1000 бар в 6%-ном растворе NaCl, максимально может раствориться 34 вес. % CO_2 .

При вычислении величины pH полагали, что коэффициент активности CO_2 в растворе близок к 1, что справедливо для концентраций CO_2 , значительно превышающих 1 моль/л.

Ионная сила растворов рассчитывалась как среднее для групп образцов, близких по составу и общей минерализации поскольку изменение ионной силы на одну-две десятые ее значения сказывается лишь в сотых долях величины pH.

Для образцов месторождений Мяо-Чана и Забайкалья как наиболее вероятная средняя температура кристаллизации кварца продуктивного комплекса принята температура 300°С, для раннего кварца Хрустального 350°С, для позднего (IV) 250°С.

Соответствующие величины первой константы диссоциации угольной кислоты и ионного произведения воды при этих температурах приведены в табл. 40.

Рассчитанные данные по величине pH приведены в табл. 41.

Рассмотрение полученных результатов показывает, что для минералообразующих растворов месторождений Мяо-Чана величины pH при 300°С колеблются в пределах 5,95–8,16. Большая часть значений находится в слабощелочной области, около pH 7,0. Поскольку pH нейтральной среды при этой температуре равно 5,94, следовательно, рудообразование на данных месторождениях происходило из нейтральных или слабощелочных растворов.

Месторождение Хрустальное в отличие от остальных представлено двумя группами образцов кварца – раннего "касситеритового" и позднего "постсульфидного". Величины pH_{350} , найденные по включениям в кварце, высоки – 8,08 и 8,30, сдвиг в щелочную область примерно на – 2 – 2,5 единицы (pH нейтральной среды 6,11).

Таблица 41

Изменение величины рН в процессе рудообразования

Дорудный кварц		Одновременно с Cst		После Cst	
№ образца	рН	№ образца	рН	№ образца	рН
		Мяо-Чан			
	7,4	65	6,7	66	6,4
71	6,9	100	7,0	1388	6,2
80		106	7,1	1541	6,0
		197	7,3		
		214	7,1		
Среднее	7,2(8,5)*		7,0(8,1)*		6,2(7,3)*
		Приморье			
57	8,3	8041	8,1	1856	6,0
				1857	5,3
				1858	5,6
Среднее	8,3(9,3)*		8,1(9,0)*		5,6(6,5)*
Среднее по обоим районам	(8,6)*		(8,5)*		(7,0)*

* Величины рН приведены к нормальной температуре, поскольку рН нейтральной среды для $T = 350^{\circ}$ равно 5,8, для 300° - 5,9, для 250° - 6,1.

Поздние растворы, по нашим данным, характеризуются нейтральной реакцией: рН₂₅₀ колеблется - от 5,30 до 6,00 при рН нейтральной среды 5,84.

Значительно меньший разброс величин рН₃₀₀ обнаружен для растворов месторождения Спокойное 6,35 - 7,08. В целом отмечается снижение рН примерно на 1/2 по сравнению с данными по Мяо-Чану, обусловленное повышенной концентрацией углекислоты при обычной концентрации HCO_3^- -иона.

Полученные результаты по изменению рН растворов в ходе рудоотложения представляют большой интерес, но, к сожалению, недостаточно многочисленны и относятся лишь к сульфидно-касситеритовым месторождениям. Они свидетельствуют о привносе олова щелочными растворами, понижении их щелочности к моменту отложения касситерита и нейтральной слабощелочной реакции растворов при рудоотложении.

Таким образом, отложение касситерита в гидротермальных оловорудных месторождениях происходит из натриево-калиевых фтор-хлоридно-бикарбонатных растворов. При формировании кварц-касситеритовых месторождений гидротермальные растворы преимущественно натриевые, с постепенным возрастанием в них доли калия при взаимодействии растворов с гранитами. При формировании сульфидно-касситеритовых месторождений гидротермальные растворы существенно калиевые, с постепенным возрастанием в них относительной доли натрия при взаимодействии с гранитоидами повышенной основности и вулканогенно-осадочными вмещающими породами. Перенос олова осуществляется щелочными гидротермальными растворами с переходом в слабощелочные-нейтральные в момент отложения касситерита. При отложении касситерита в гидротермальных растворах отмечается заметное возрастание концентрации фтора и бикарбонат-ионов.

ФОРМЫ ПЕРЕНОСА ОЛОВА
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ,
УСЛОВИЯ ЕГО МИГРАЦИИ
И ОТЛОЖЕНИЯ

Изложенные выше петрографические и минералогические наблюдения, а также экспериментальные данные по мобилизации олова гидротермальными растворами из пород и физико-химической характеристике оловоносных растворов позволяют более строго, опираясь на количественные, численные значения, подойти к оценке возможных форм переноса олова в гидротермальных растворах, более обоснованно судить об условиях его миграции и отложения.

Как уже отмечалось в предыдущей главе, эти данные четко свидетельствуют о щелочном характере оловоносных гидротермальных растворов и указывают на перенос ими олова в интервале значений $\text{pH} = 8-10$ и выше, тогда как осаждение олова из растворов обычно происходит в интервале $\text{pH} = 7-8^1$.

Полученные данные также указывают на преимущественно натровый состав гидротермальных растворов, формирующих кварц-касситеритовые месторождения, и преимущественно калиевый — при формировании сульфидно-касситеритовых месторождений.

Наконец, эти данные свидетельствуют о наличии фтора, как характерной особенности рудообразующих растворов при формировании оловянных месторождений и о возрастании концентрации в растворах ионов фтора и углекислоты при отложении касситерита.

М.Ф.Стрелкин (1938) и позднее И.Г.Ченцов (1941) высказали предположение о том, что олово может переноситься гидротермальными растворами в виде станнатного иона SnO_3^{2-} , который по данным Б.В.Некрасова (1954), присутствует в водных растворах в виде $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$.

Нельзя не упомянуть также об опытах В.Г.Тронева и А.Л.Хреновой (1946), которые изучали растворимость касситерита в растворах NaOH при температуре 300°C и давлении ~ 100 атм. Ими было отмечено, что состав кристаллов, осажденных после растворения SnO_2 в растворе NaOH , близко отвечал соединению $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

С другой стороны, Ф.Г.Смит (1950) экспериментально показал, что из раствора станната натрия при уменьшении его щелочности за счет связывания натрия кварцем кристаллизуется касситерит. Все это как будто свидетельствует в пользу возможности переноса олова гидротермальными растворами в виде станнатов щелочей, т.е. в форме $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ -иона.

Однако проведенное для проверки этого предположения экспериментальное изучение растворимости касситерита в воде и водных растворах NaOH (Клинцева, Барсуков, 1973) показало, что реально наблюдаемая картина является более сложной.

¹Приведенных к нормальной температуре.

Результаты определения растворимости SnO_2 в воде и водных растворах HNO_3 и NaOH при 25°C представлены в табл. 42 и 43 и на рис. 32.

Таблица 42

Растворимость SnO_2 в растворах NaOH

$[\text{OH}^-]$, моль/л	$[\text{Sn}^{4+}]$, $n \cdot 10^{-5}$, моль/л	K_1 , $n \cdot 10^{-5}$	$[\text{OH}^-]$, моль/л	$[\text{Sn}^{4+}]$, $n \cdot 10^{-5}$, моль/л	K_1 , $n \cdot 10^{-5}$	$[\text{OH}^-]$, моль/л	$[\text{Sn}^{4+}]$, $n \cdot 10^{-5}$, моль/л	K_1 , $n \cdot 10^{-5}$
0,2	3,4	1,70	1,2	17,1	1,49	1,8	27,3	1,71
0,5	7,9	1,64	1,3	19,5	1,65	2,1	25,2	1,41
0,8	13,0	1,73	1,4	21,5	1,70	2,2	30,0	1,61
1,0	16,0	1,64	1,6	25,2	1,67	2,5	28,9	2,38

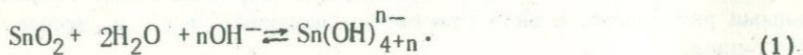
Среднее $(1,61 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$

Таблица 43

Растворимость SnO_2 в воде, слабокислых и слабощелочных растворах

pH	$[\text{Sn}^{4+}]$, γ /мл	$[\text{Sn}^{4+}]$, $n \cdot 10^{-7}$, моль/л	pH	$[\text{Sn}^{4+}]$, γ /мл	$[\text{Sn}^{4+}]$, $n \cdot 10^{-7}$, моль/л	pH	$[\text{Sn}^{4+}]$, γ /мл	$[\text{Sn}^{4+}]$, $n \cdot 10^{-7}$, моль/л
2,0	0,030	2,8	7,0	0,021	2,0	10,0	0,045	4,1
5,7	0,066	5,6	9,0	0,026	2,4	11,4	0,046	4,2

Как видно из табл. 42, с увеличением концентрации растворов NaOH от 0,2 до 2,5N растворимость касситерита возрастает. Процесс растворения можно описать следующей реакцией:



Термодинамическая константа этой реакции равна:

$$K_1 = \frac{a_{\text{Sn}(\text{OH})_{4+n}^{n-}}}{a_{\text{OH}^-}^n \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{m_{\text{Sn}(\text{OH})_{4+n}^{n-}} \cdot \gamma_{\text{Sn}(\text{OH})_{4+n}^{n-}}}{m_{\text{OH}^-}^n \cdot \gamma_{\text{OH}^-}^n \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

где $a_{\text{Sn}(\text{OH})_{4+n}^{n-}}$, a_{OH^-} , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ активности соответственно гидрокси- комплекса олова, гидроксил-иона и воды; $\gamma_{\text{Sn}(\text{OH})_{4+n}^{n-}}$ и γ_{OH^-} - их коэффициенты активности; $m_{\text{Sn}(\text{OH})_{4+n}^{n-}}$, m_{OH^-} - концентрации гидрокси- комплекса олова и гидроксил-иона. В первом приближении можно полагать, что

$$\frac{\gamma_{\text{Sn}(\text{OH})_{4+n}^{n-}}}{\gamma^n \text{OH}^-} = 1.$$

Тогда

$$K_1^{\circ} = \frac{m_{\text{Sn}(\text{OH})_{4+n}^{n-}}}{m_{\text{OH}^-}^n \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}.$$

Логарифмируя это выражение, получим

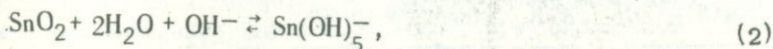
$$\lg K_1^{\circ} = \lg m_{\text{Sn}(\text{OH})_{4+n}^{n-}} - n \lg m_{\text{OH}^-} - 2 \lg a_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\text{или } \lg m_{\text{Sn}(\text{OH})_{4+n}^{n-}} - 2 \lg a_{\text{H}_2\text{O}} = \lg K_1^{\circ} + n \lg m_{\text{OH}^-}.$$

Графическое изображение зависимости величины $\lg m_{\text{Sn}(\text{OH})_{4+n}^{n-}} - 2 \lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ от соответствующих им значений $\lg m_{\text{OH}^-}$ позволяет определить количество присоединенных ионов гидроксила. Как видно из рис. 32, величина $\lg m_{\text{Sn}(\text{OH})_{4+n}^{n-}} - 2 \lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ в данной серии опытов

является линейной функцией логарифма концентрации гидроксил-иона и величина n , равная тангенсу угла наклона прямой, практически не отличается от единицы. Хорошее согласие экспериментальных данных с теоретическим значением наклона прямой свидетельствует также о том, что коэффициенты активности ионов $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$ и OH^- значительно не отличаются один от другого.

Таким образом, растворение касситерита в растворах NaOH от 0,2 до 2,5N при 25°C идет с образованием отрицательно заряженного гидрокси- комплекса олова $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$



и константа равновесия K_1 этой реакции, вычисленная по данным табл. 42, составит в среднем $(1,61 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$, $\text{pK} = 4,79 \pm 0,03$.

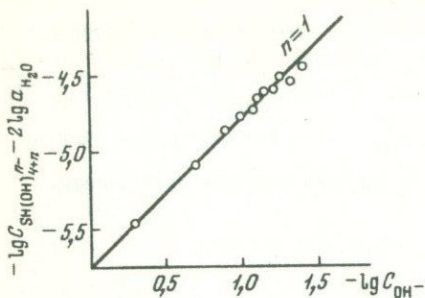
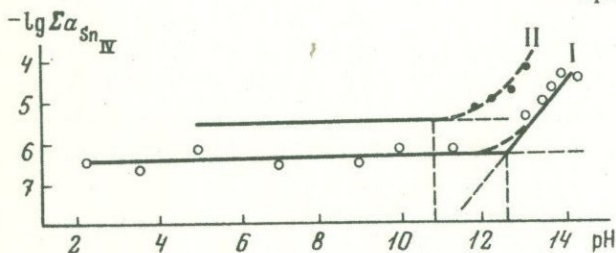


Рис. 32. Растворимость SnO_2 в растворах NaOH

Рис. 33. Зависимость растворимости SnO_2 от pH раствора

I - при 25°C , II - при 20°C



Определение растворимости касситерита в воде, в слабкокислых (HNO_3) и в слабощелочных (NaOH) растворах (табл. 43, рис. 33) показывает, что растворимость SnO_2 в интервале pH от 2 до 11 почти не зависит от pH и составляет в среднем $(4,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-7}$ моль/л. Независимость растворимости SnO_2 от pH указывает на образование в этом интервале pH нейтрального гидроксокомплекса олова:



Поскольку активность $\text{SnO}_2(\text{k})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, а также коэффициент активности $\text{Sn}(\text{OH})_4$ практически равны единице, то

$$K_2^{\circ} = m_{\text{Sn}(\text{OH})_4^{\circ}} = (4,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-7}, \quad \text{p}K = 6,44 \pm 0,25.$$

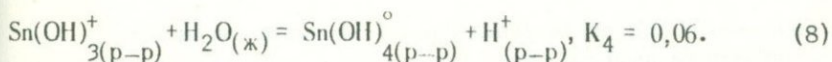
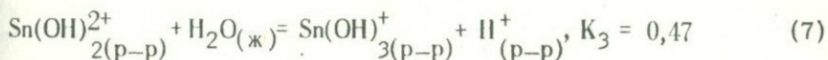
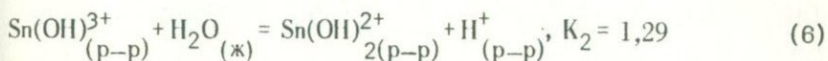
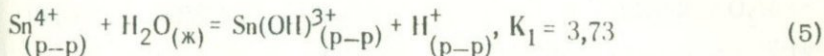
Сочетая константы равновесия реакций (2) и (3) и принимая $K_w = 10^{-14}$, определяем, что для реакции



$$K_3^{\circ} = \frac{a_{\text{Sn}(\text{OH})_5^{-}} a_{\text{H}^{+}}}{a_{\text{Sn}(\text{OH})_4^{\circ}}} = \frac{K_1^{\circ} K_w}{K_2^{\circ}} = \frac{1 \cdot 10^{-4,8} \cdot 10^{-14}}{10^{-6,4}} = 1 \cdot 10^{-12,4}$$

Отсюда видно, что $a_{\text{Sn}(\text{OH})_5^{--}} = a_{\text{Sn}(\text{OH})_4^0}$ при pH 12,4 т.е. комплексное соединение $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$ становится преобладающим лишь при pH выше 12,4.

В работе В.А.Назаренко, В.И.Антонович, Е.М.Невской (1971) определены константы гидроксокомплексов олова (IV) фотометрическим методом с использованием в качестве конкурирующего лиганда салицил-флуорона при ионной силе 1,0 и $t = 25^\circ\text{C}$:



Отсюда следует, что положительно заряженные гидроксокомплексы олова образуются при pH ниже двух.

Для характеристик соотношений гидроксокомплексов олова при нулевой ионной силе необходимо ввести поправки в соответствующие константы на коэффициенты активности ионов.

Зависимость константы равновесия реакции в водных растворах от ионной силы хорошо описывается уравнением Васильева:

$$\lg K_c = \lg K_0 + \frac{\Delta Z^2 A \sqrt{\mu}}{1 + 1,6 \sqrt{\mu}} + b \mu, \quad (9)$$

где $\lg K_c$ - концентрационная константа равновесия, $\lg K_0$ - термодинамическая константа равновесия ($\mu = 0$), A - постоянная, зависящая от температуры (при 25°C $A = 0,5098$), ΔZ^2 - алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, b - эмпирическая константа. Для вычисления значения b необходимо знать величины констант равновесия хотя бы для двух различных значений ионной силы раствора. Экспериментальные данные о константах гидролиза катионов олова при других значениях ионной силы, кроме $\mu = 1$, отсутствуют. Однако химическое сходство Sn и Ge дает возможность в первом приближении считать, что коэффициенты b в уравнении (5) одинаковы для реакций гидролиза катионов олова и германия. Концентрационные константы последовательного гидролиза катионов германия (IV) определены В.А.Назаренко и Г.Ф.Флянтиковой (1968) в растворах с ионной силой 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 тем же методом, что и для Sn. Термодинамические значения кон-

Таблица 44

Термодинамические константы реакций образования гидрокомплексов германия и олова и значение величин b

Реакция общего типа	$pK_o(\mu=0)$ германия	b	$pK_o(\mu=0)$ олова
$Me^{4+} + H_2O = Me(OH)^{3+} + H^+$	-0,48	1,2506	-0,49
$Me(OH)^{3+} + H_2O = Me(OH)_2^{2+} + H^+$	+0,26	1,0862	+0,19
$Me(OH)_2^{2+} + H_2O = Me(OH)_3^+ + H^+$	+0,52	0,9451	+0,88
$Me(OH)_3^+ + H_2O = Me(OH)_4^o + H^+$	+0,72	0,8150	+2,03

Таблица 45

Зависимость pK от температуры по экспериментальным и расчетным данным

$t, ^\circ C$	$Sp_{\text{эксп}} \cdot \text{моль/л}$		$pK_{\text{эксп}}$	pK рассчитано по уравнению (10)
	вода	0,1N HNO_3		
25	$(3,63 \pm 0,54) \cdot 10^{-7}$	-	$6,44 \pm 0,25$	6,46
50	-	-	-	6,27
100	$(9,20 \pm 0,08) \cdot 10^{-7}$	$(1,10 \pm 0,20) \cdot 10^{-7}$	$6,04 \pm 0,01$	5,96
150	-	-	-	5,72
200	$(3,20 \pm 0,18) \cdot 10^{-6}$	$(3,03 \pm 0,06) \cdot 10^{-6}$	$5,49 \pm 0,04$	5,53
250	-	-	-	5,39
300	$(5,67 \pm 0,23) \cdot 10^{-6}$	-	$5,25 \pm 0,20$	5,26
350	-	-	-	5,16
400	$8,43 \cdot 10 \cdot 10^{-6}$	-	5,07	5,07

стант гидролиза катионов Ge и соответствующие им значения b , а также рассчитанные термодинамические константы соответствующих реакций последовательного гидролиза катионов олова приведены в табл. 44.

Полученные таким образом константы реакций позволили рассчитать распределение гидросокомплексов четырехвалентного олова в водных растворах при $\mu = 0$ и $t = 25^\circ C$ (рис. 34).

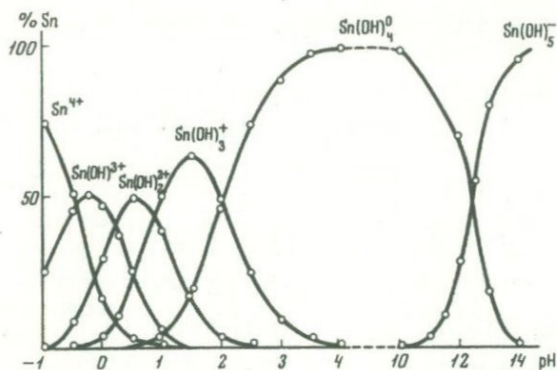


Рис. 34. Распределение гидрокомплексов олова (IV) в зависимости от pH при 25°C

Из рис. 34 видно, что в сильнокислых растворах (pH < 2) олово находится преимущественно в виде соединения $\text{Sn}(\text{OH})_3^+$, а в сильнощелочных (pH > 12,4) в виде соединения $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$. В интервале же значений pH от 4 до 10 при 25°C единственной формой существования олова в этих растворах является нейтральное соединение $\text{Sn}(\text{OH})_4^0$.

Изучение растворимости касситерита в воде при 100, 200, 300 и 400°C показывает заметное увеличение его растворимости с ростом температуры (табл. 45).

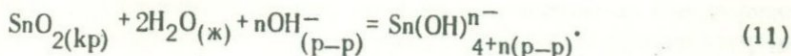
Данные по растворимости касситерита в чистой воде при повышенных температурах характеризуют минимальные концентрации олова в гидротермальных растворах, необходимые для образования касситерита при соответствующей температуре.

Температурная зависимость константы равновесия реакции растворения SnO_2 в воде описывается уравнением:

$$\lg K = -\frac{746,4}{T} - 3,959. \quad (10)$$

В табл. 45, помимо экспериментально полученных значений $\text{pK}_{\text{эксп}}$, приведены и $\text{pK}_{\text{расч}}$, полученные по этому уравнению.

Экспериментальное изучение растворимости SnO_2 в растворах NaOH при 200°C проводилось в интервале концентраций NaOH от 0,05N до 0,5N. Результаты опытов показывают значительное увеличение растворимости SnO_2 при 200°C по сравнению с растворимостью в воде при этой же температуре (табл. 46). Это свидетельствует об идущем в растворе процессе комплексообразования:

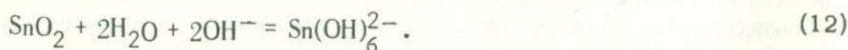


Растворимость SnO_2 в растворах NaOH при 200°C

m_{NaOH}	$\Sigma m_{\text{Sn IV}}$ · моль/л	$m_{\text{Sn}(\text{OH})_{4+n}^{-n}}$ · моль/л	pKс
0,05	$(5,46 \pm 0,42) 10^{-6}$	$(2,26 \pm 0,90) 10^{-6}$	$3,02 \pm 0,26$
0,08	$(1,00 \pm 0,12) 10^{-5}$	$(6,80 \pm 0,80) 10^{-6}$	$2,97 \pm 0,08$
0,10	$(1,50 \pm 0,03) 10^{-5}$	$(1,18 \pm 0,08) 10^{-5}$	$2,92 \pm 0,04$
0,15	$(5,40 \pm 0,42) 10^{-5}$	$(5,08 \pm 0,43) 10^{-5}$	$2,64 \pm 0,06$
0,20	$(7,90 \pm 0,52) 10^{-5}$	$(7,58 \pm 0,53) 10^{-5}$	$2,72 \pm 0,04$
0,30	$(2,60 \pm 0,23) 10^{-4}$	$(2,57 \pm 0,23) 10^{-4}$	$2,55 \pm 0,06$
0,40	$(5,60 \pm 0,34) 10^{-4}$	$(5,67 \pm 0,34) 10^{-4}$	$2,44 \pm 0,04$
0,50	$(1,10 \pm 0,10) 10^{-3}$	$(1,10 \pm 0,10) 10^{-3}$	$2,34 \pm 0,06$

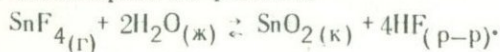
Состав комплексов определялся с помощью графика зависимости величины $\lg \Sigma m_{\text{Sn IV}} - \lg m_{\text{Sn}(\text{OH})_4^0}$ от логарифма концентрации NaOH

(рис. 35). Полученная прямолинейная зависимость показывает, что в 0,05 – 0,5N растворах NaOH преобладает один комплекс. Тангенс угла наклона прямой равен 2, что дает основание описать растворимость SnO_2 в этих растворах в виде реакции:



Термодинамическая константа реакции, полученная экспериментально и рассчитанная по уравнению Васильева, равна $1,33 \cdot 10^{-4}$ ($\text{pK}_{473,15}^\circ = 3,87$). В отличие от 25°C , когда в интервале концентраций NaOH от 0,2 до 2,5N касситерит растворяется с образованием главным образом иона $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$, при 200°C в этих же условиях преобладает ион $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$. Таким образом, с повышением температуры область преобладания иона $\text{Sn}(\text{OH})_5^-$ сокращается и смещается к более низким значениям pH.

Взаимосвязь привноса олова и фтора при образовании оловянных месторождений уже давно отмечалась многими исследователями. Собственно эта связь и послужила основанием для весьма популярной в недалеком прошлом гипотезы Добре, о привносе олова при формировании оловянных месторождений в виде соединения SnF_4 , которое, реагируя с водой в трещинах вмещающих пород, гидролизуетсся с образованием касситерита по реакции:



При этом предполагалось, что гипотеза Дobre подтверждается сопровождающим выделением касситерита, разложением полевых шпатов плавиковой кислотой с образованием топаза, фторсодержащих слюд, флюорита и кварца. Но экспериментальные работы по синтезу кварца, фторсодержащего мусковита и флюорита показали, что эти минералы могут образовываться и из щелочных гидротермальных растворов. Более того, наблюдаемые на кварц-касситеритовых месторождениях случаи перехода кальцитовых прожилков во флюоритовые, выделения гипогенного кальцита по спайности фторсодержащего мусковита и в самих кварцевых жидках, повсеместно отмечаемая тесная связь образования кварц-касситеритовых месторождений олова с предшествующей альбитизацией и мусковитизацией гранитоидов и, наконец, экспериментальное определение pH в газовой-жидких включениях в кварце из этих месторождений указывают на щелочной характер рудоносных растворов. Реакция Дobre может иметь место только в том случае, если перенос олова осуществляется в условиях сухой безводной газовой среды, что не соответствует реально наблюдаемой действительности. Все это однозначно указывает на невозможность привноса олова при формировании оловянных месторождений в виде соединения SnF_4 .

В то же время из химии олова известно, что одним из очень характерных свойств галогенида SnF_4 , является его сильно выраженная склонность к реакциям присоединения фторидов щелочей, с образованием солей галогеноводородной комплексной кислоты, типа Na_2SnF_6 . Близость размеров и идентичность зарядов фтора и гидроксила определяют их легкую взаимозаменяемость в соединениях. Все это позволило (Барсуков, 1953) высказать предположение о привносе олова при формировании оловянных месторождений щелочными гидротермальными растворами в виде комплексного иона $\text{Sn}(\text{OH},\text{F})_6^{2-}$.

Экспериментальные исследования (Курильчикова, Барсуков, 1970) показали, что растворимость $\text{Sn}(\text{OH})_4$ в интервале температур 100–300°C значительно возрастает с увеличением в растворе концентрации NaF и KF, что указывает на образование в этих условиях гидроксофторидных комплексов олова типа $\text{Sn}(\text{OH})_n\text{F}_m^{4-n-m}$ и подтверждает высказанное предположение о переносе олова гидротермальными растворами в виде фтор-гидроксильного комплексного соединения. Изучение растворимости SnO_2 при 25°C в растворах NaF в интервале концентраций 0,01–0,05 N также показало, что она заметно превышает растворимость SnO_2 в чистой воде при той же температуре (Клишова, Барсуков, Шемарькина, 1973). Это также свидетельствует об образовании комплексных соединений олова с фтором. Величины растворимости касситерита в растворах NaF (при pH=1) для 25°C приведены в табл. 47. Как видно из рис. 36, зависимость концентрации олова в растворе от концентрации NaF графически выражается прямой линией, что показывает на существование в растворе комплекса одного состава. Тангенс угла наклона прямой, равный единице, указывает на число координированных атомов фтора. Аналогичная зависимость при этих условиях была получена Клейнер и Василенко, которые при 20°C изучали растворимость свежесозданной гидроокиси олова в том же интервале концентраций NaF. По этим данным в изучаемом растворе образуется нейтральный гидроксофторидный комплекс олова:

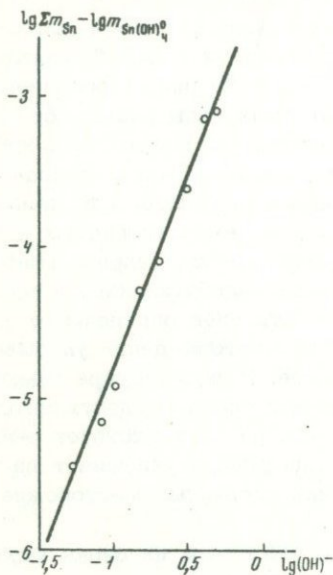


Рис. 35. Растворимость SnO_2 в растворах NaOH при 200°C

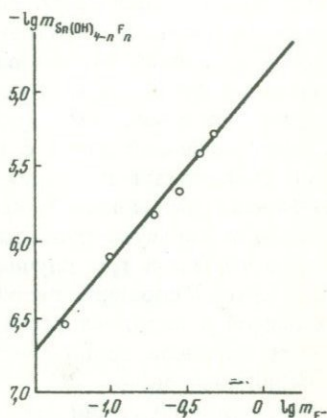
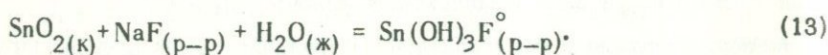


Рис. 36. Растворимость SnO_2 в растворах NaF при $\text{pH} = 1$ и $t = 25^\circ\text{C}$



Константа равновесия реакции (13) была вычислена по уравнению:

$$K = \frac{m_{\text{Sn}(\text{OH})_3\text{F}}}{m_{\text{NaF}}} = \frac{\Sigma m_{\text{SnIV}} - m_{\text{Sn}(\text{OH})_4^{\circ}}}{m_{\text{NaF}}},$$

где Σm_{SnIV} — общая концентрация олова в растворе, $m_{\text{Sn}(\text{OH})_4^{\circ}}$ — растворимость SnO_2 в чистой воде. Так как в реакции (13) принимают участие нейтральные молекулы, то термодинамическая константа равновесия этой реакции практически будет равна концентрационной, с численным значением $(7,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$ (табл. 47).

При 200°C также наблюдается увеличение растворимости SnO_2 с возрастанием концентрации фтора в растворах как в кислой, так и в щелочной области. В кислой области в растворении SnO_2 участвуют недиссоциированные молекулы HF , так как их активность в этом интервале pH является наиболее высокой.

Таблица 47

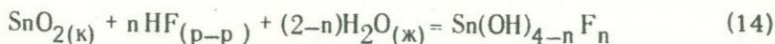
Растворимость SnO_2 в растворах NaF при $\text{pH} = 1, t = 25^\circ\text{C}$

$m_{\text{NaF}},$ моль/л	$m_{\text{SnIV}},$ моль/л	$m_{\text{Sn(OH)}_{4-n}\text{F}_n}$	K_p
0,03	$(5,05 \pm 0,43) \cdot 10^{-7}$	$(1,32 \pm 0,50) \cdot 10^{-7}$	$(4,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
0,05	$(7,45 \pm 0,51) \cdot 10^{-7}$	$(2,82 \pm 0,74) \cdot 10^{-7}$	$(5,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
0,10	$(1,16 \pm 0,21) \cdot 10^{-6}$	$(7,93 \pm 0,58) \cdot 10^{-6}$	$(7,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$
0,20	$(1,92 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$	$(1,56 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$	$(7,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
0,30	$(2,56 \pm 0,69) \cdot 10^{-6}$	$(2,20 \pm 0,71) \cdot 10^{-6}$	$(7,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
0,40	$(4,22 \pm 0,63) \cdot 10^{-6}$	$(3,86 \pm 0,65) \cdot 10^{-6}$	$(9,60 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$
0,50	$(5,73 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$	$(5,37 \pm 0,22) \cdot 10^{-6}$	$(10,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$

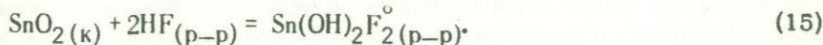
$$\text{Ср. } (7,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pK} = 5,1 \pm 0,1$$

Как видно из рис. 37, величина n в уравнении реакции растворения касситерита:

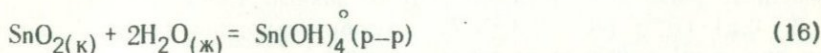


равна 2. Следовательно, в одном и том же интервале концентраций pH в отличие от измерений при 25°C при 200°C образуется нейтральный комплекс $\text{Sn(OH)}_2\text{F}_2^\circ$, а не $\text{Sn(OH)}_3\text{F}^\circ$:

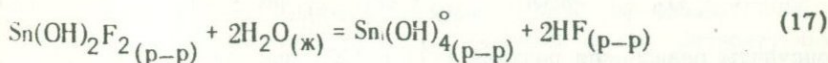


Величина константы равновесия реакции (15) составляет $(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$; $\text{pK} = 3,6$.

Так как при 200°C для реакции



pK равно 5,49 (Клинцова, Барсуков, 1973), то для реакции



$\text{pK} = 11,52$.

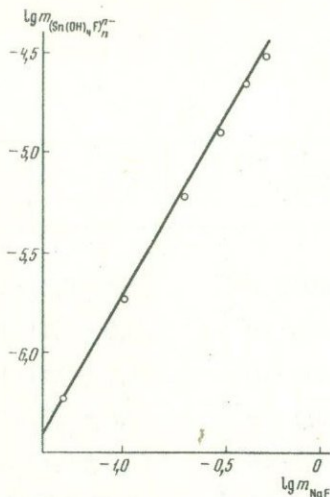


Рис. 37. Растворимость SnO_2 в растворе HF при $\text{pH}=1$ и $t = 200^\circ\text{C}$

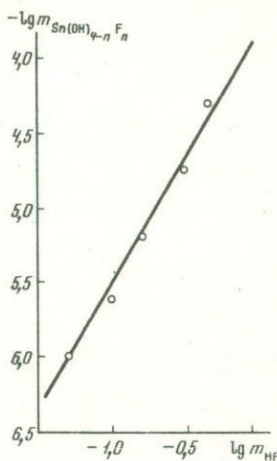
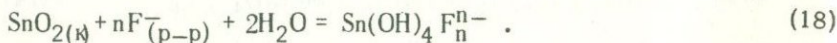
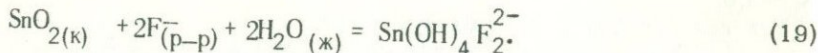


Рис. 38. Растворимость SnO_2 в растворах NaF при 200°C

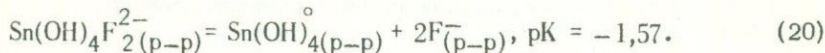
Специальные эксперименты по изучению растворимости SnO_2 в растворах NaF при 200°C показали, что с увеличением концентрации фтора, возрастает и концентрация олова (табл. 48). Так как в этих условиях активность иона F^- является наиболее высокой, то можно сделать вывод, что в щелочной области в реакции растворения SnO_2 в растворах NaF участвуют ионы фтора:



Состав образующихся комплексов определялся с помощью построения графика в координатах $\lg m_{\text{Sn}(\text{OH})_4\text{F}_n^{n-}} - \lg m_{\text{NaF}}$. Прямолинейная зависимость логарифма концентрации олова в растворе от логарифма концентрации NaF (рис. 38) свидетельствует об образовании комплексных ионов одного состава. Как видно из рис. 38, тангенс угла наклона прямой равен 2, значит реакцию (18) можно записать в следующем виде:



Константа равновесия реакции (19) по данным табл. 48 равна $(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$; $\text{pK} = 3,8 \pm 0,5$. Следовательно, для реакции разрушения гидроксофторидного комплекса олова:



Константы равновесия реакций (17) и (20) при 200°C были использованы при построении графика, показывающего области преобладания

Растворимость SnO_2 в растворах NaF при 200°C

m_{NaF}	m_{SnIV} , моль/л	$m_{\text{Sn}(\text{OH})_4 \text{ F}_{4-n}^-}$, моль/л	K_p
0,05	$(3,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(0,60 \pm 0,53) \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
0,10	$(5,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(1,50 \pm 0,21) \cdot 10^{-6}$	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
0,20	$(9,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(6,10 \pm 0,27) \cdot 10^{-6}$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
0,30	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(1,28 \pm 0,30) \cdot 10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
0,40	$(2,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$(2,28 \pm 0,50) \cdot 10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
0,50	$(3,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$(3,00 \pm 0,30) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$

$$\text{Ср. } (1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$$

$$pK = 3,8 \pm 0,5$$

гидроксофторидных комплексов олова в зависимости от pH раствора и общей концентрации фтора в растворе (рис. 39). Из этого графика видно, что гидроксофторидные комплексы олова начинают играть существенную роль в растворах при концентрации Σa_{F^-} , больших 0,1 М, что как раз соответствует минимальным концентрациям фтора в природных гидротермальных растворах, определенным по газово-жидким включениям в сульфидно-касситеритовых месторождениях (Барсуков, Сушевская, 1973).

Таким образом, экспериментальные исследования подтвердили высказанное ранее предположение о вероятности переноса олова фторсодержащими щелочными растворами в виде различных фтор-гидроксильных комплексов. Причем этот вывод справедлив как для растворов, формирующих кварц-касситеритовые месторождения, где повышенные содержания фтора в растворах не вызывают сомнений, так и для образующих сульфидно-касситеритовые месторождения, где концентрации фтора, хотя и значительно меньше, но вполне достаточны для образования фторгидроксильных комплексов олова.

Как было отмечено выше, постоянным компонентом оловоносных гидротермальных растворов, по крайней мере при формировании сульфидно-касситеритовых месторождений, кроме фтора, является также углекислота, возрастание концентрации которой в растворе, совпадающее во времени с отложением касситерита, позволяет предполагать ее возможное участие вместе с фтором в переносе олова. Литературные данные о влиянии карбонатных и бикарбонатных ионов на формы нахождения и содержание олова в растворах, особенно при повышенных

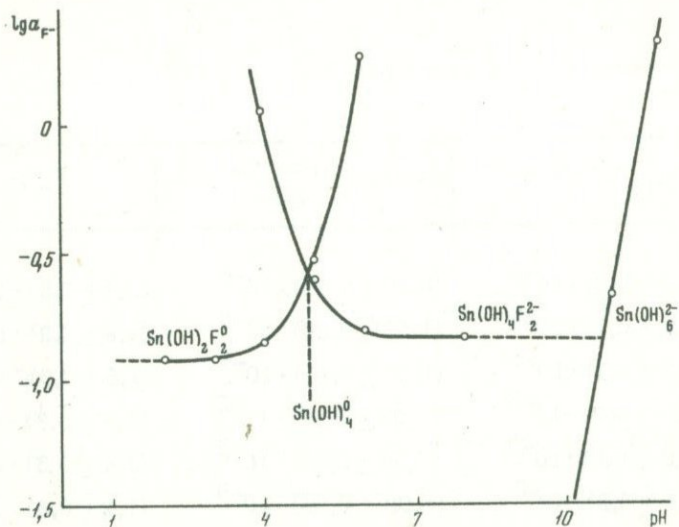
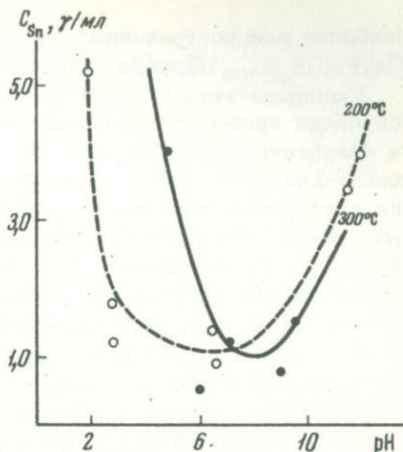


Рис. 39. Распределение гидроксофторидных комплексов олова (IV) в зависимости от pH и общей концентрации фтора в растворе

температурах, весьма ограничены. Имеются сведения о том, что растворы щелочных гидроксостаннатов разлагаются углекислотой с выпадением в осадок гидратированной двуокиси олова (Тронеv, Хренова, 1946). Наряду с этим, изучая растворимость касситерита в перегретом водяном паре при температуре 500°C и давлении 1 кбар, Г.В.Мори (Marey, 1957) показал, что в присутствии 7% CO_2 растворимость касситерита составляет $5 \cdot 10^{-3}$ вес.%, тогда как без нее всего $2 \cdot 10^{-4}$ вес.%. Все это требует специального изучения возможности комплексобразования олова во фторсодержащих карбонатно-бикарбонатных растворах.

Предварительные эксперименты по изучению растворимости SnO_2 в индивидуальных и смешанных растворах Na_2CO_3 , NaOH и NaF подтверждают образование в щелочных условиях смешанных фтор-гидроксил-карбонатных комплексов олова. При 25°C в растворе, содержащем Na_2CO_3 и NaF (0,2 M Na_2CO_3 и 0,3 M NaF), начиная с $\text{pH} = 8$ и выше наблюдается увеличение растворимости SnO_2 , достигающее максимума при $\text{pH} \sim 10$ и затем снижающееся при $\text{pH} \sim 12$, что повторяет характер расчетных кривых для карбонат-гидроксильных комплексов олова (Курильчикова, Барсуков, 1971). При 100°C в индивидуальных растворах Na_2CO_3 и NaF растворимость SnO_2 определяется величиной $6,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л Sn, а в растворах NaOH - $9,1 \cdot 10^{-6}$ моль/л Sn. В смешанных же растворах ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$) при pH, равном 9,5 и 11,5, растворимость SnO_2 заметно выше и составляет $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л Sn. Проведенных опытов еще недостаточно, чтобы полностью охарактеризовать фтор-гидроксил-карбонатные комплексы олова, т.е. рассчитать их состав и константы устойчивости, но полученные данные уже позволяют предполагать существование этого комплексного соединения.

Рис. 40. Растворимость SnO_2 в системе $\text{NaF} (\pm \text{HF} \text{ или } \text{NaOH}) - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при постоянной концентрации фтора (приведенные к $0,2\text{N NaF}$) при 200 и 300°C



Осаждение олова из гидротермальных растворов в виде касситерита, очевидно, происходит в результате гидролиза и распада переносящих его фтор-гидроксильных комплексов, при понижении щелочности растворов до слабощелочных, близких к нейтральным (pH 7-8). Об этом свидетельствует и характер растворимости SnO_2 во фторсодержащих растворах (при постоянной концентрации фтора) в зависимости от величины pH (рис. 40). На приведенном графике как при 200 , так и при 300°C отмечается четкий минимум растворимости SnO_2 , а из диаграммы, представленной на рис. 39, видно, что в нейтральной области фторгидроксильные комплексы олова становятся неустойчивы и гидролизуются с образованием гидроокиси $\text{Sn}(\text{OH})_4$, растворимость которой резко ниже, чем растворимость переносящих его комплексных соединений. Дегидратация гидроокиси олова приводит к образованию касситерита: $\text{Sn}(\text{OH})_4 = \text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Скорость и полнота дегидратации гидроокиси олова зависят от температуры раствора и времени протекания реакции.

По данным рентгенографического анализа осадки, выпадающие из станнатных растворов при разных температурах, отличаются между собой. При температуре 300°C выпавшие мелкие прозрачные кристаллы оказались касситеритом. При 100°C из раствора выделились желтоватые тонковолокнистые кристаллы, которые по дебаеграмме оказались близкими к варламовиту, т.е. $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Следовательно, за время опыта (24 часа) реакция дегидратации гидроокиси олова, по-видимому, идет до конца только при температуре выше 200°C . Замечено также, что скорость разрушения гидроксостаннатных комплексов олова в слабощелочных растворах заметно возрастает при наличии в растворе CO_2 и HCO_3^- -ионов. Описанная схема осаждения олова в виде касситерита справедлива как для кварц-касситеритовых, так и сульфидно-касситеритовых месторождений, в которых основная масса олова также находится в виде касситерита. Однако в сульфидно-касситеритовых месторождениях известен целый ряд сульфидных минералов олова, которые обычно образуются в более позднюю сульфидную стадию образования месторождений и тесно ассоциируют с халькопиритом и сфалеритом.

Наиболее распространенный сульфидный минерал олова – станнин ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$). Другие сульфостаннаты встречаются редко.

Экспериментальные работы по изучению условий образования сульфидов олова крайне ограничены, но они могут быть охарактеризованы на основании термодинамических расчетов. Отсутствие термодинамических констант станнина не позволяет рассчитать константу равновесия касситерит–станнин. Но эти условия в известной степени могут быть охарактеризованы расчетом констант равновесия касситерит (SnO_2) – герценбергит (SnS), (Сушевская, Ходаковский, 1969). Полученные Т.М.Сушевской и И.Л.Ходаковским расчетные кривые, представленные на рис. 41, разделяют поля устойчивости SnO_2 и SnS при разных значениях температуры и pH. При всех температурах (25–300°C) равновесные кривые проходят в области нейтральных значений pH через минимум, который с повышением температуры несколько сдвигается в слабощелочную область. При этом до температуры 200°C отмечается опускание этого минимума, а выше 200°C – подъем в область высоких концентраций сульфидной серы. Как отмечают авторы, в гидротермальных растворах концентрация $S_{\text{сульф}}$ вряд ли может превышать 10 молей/л ($[\text{pS}] \leq 1$), что, с одной стороны, следует из экспериментальных данных по растворимости H_2S в воде, а с другой стороны – из наблюдений над включениями в минералах, в которых до сих пор жидкий сероводород не обнаружен.

На основании этого можно полагать, что область кристаллизации герценбергита (SnS) выше $\lg[S_{\text{сульф}}] > 1$ нереальна. В ограниченной таким образом области кристаллизация SnS должна происходить в интервале температур 100–200°C из нейтральных слабощелочных растворов при минимально необходимой концентрации $S_{\text{сульф}}$, равной ~ 1 моль/л. Как следует из приведенных на рис. 41 сечений, величина равновесной концентрации $S_{\text{сульф}}$ находится в прямой зависимости от концентрации сульфат-иона в растворе. При концентрациях $S_{\text{сульф}}$ ниже 1 моль/л (при $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-8}$ моль/л) и 2,3 моль/л (при $[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-6}$ моль/л) кристаллизуется касситерит при всех значениях pH, а образование SnS маловероятно.

Полученные расчетным путем данные относительно условий образования оловянной минерализации подтверждаются и экспериментальными исследованиями, показавшими, что образование SnS при температуре 200–350°C происходит из растворов с начальной концентрацией сульфидной серы порядка нескольких молей на литр.

Таким образом, в гидротермальных касситерит–сульфидных месторождениях герценбергит (SnS) и, по-видимому, тиллит (PbSnS_2) кристаллизуются в интервале температур 100–200°C из нейтральных и слабощелочных растворов с повышенной концентрацией сульфидной серы (от 1 моля/л и выше). Есть основания предполагать, что кристаллизация станнина возможна в более широком поле, т.е. для более низких концентраций сульфидной серы и более широкого интервала pH.

Касситерит кристаллизуется при любых температурах из растворов с низким содержанием сульфидной серы, а из растворов с высоким содержанием серы при температурах выше 250°C.

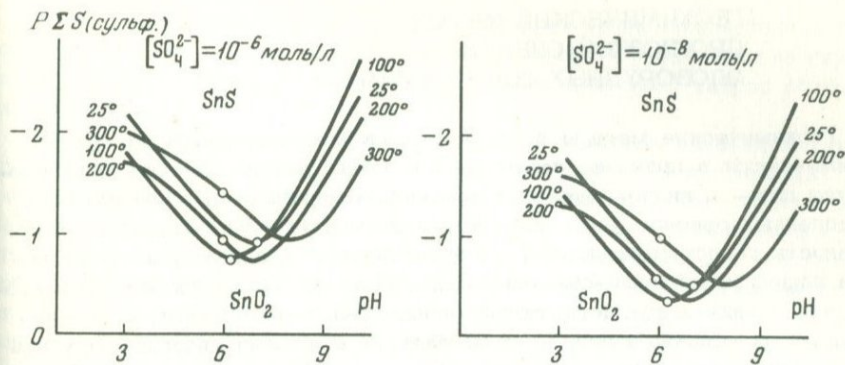


Рис. 41. Диаграмма полей устойчивости SnO_2 и SnS (Сушевская, Ходаковский, 1969)

Кружочки - точки нейтральной среды

Изложенные данные делают более понятными закономерности распространения олова в гидротермальных месторождениях. Постоянное преобладание касситерита не только в бессульфидных кварц-касситеритовых, но и в сульфидно-касситеритовых месторождениях. Лишь незначительная часть олова связывается в сульфидные соединения, для появления которых необходима повышенная концентрация в растворе сульфидной серы, снижение температуры растворов ниже 250°C и pH до близонейтральных значений.

Таким образом, наиболее вероятными формами переноса олова гидротермальными растворами при формировании оловорудных месторождений являются фтор-гидроксильные комплексы олова.

Переносящие олово комплексные соединения устойчивы в щелочных гидротермальных растворах при значениях $\text{pH} > 8$.

При понижении щелочности растворов до слабощелочных-нейтральных происходит гидролиз и разрушение переносящих олово комплексных соединений с выпадением гидроксида олова и выделением в раствор фтора.

Последующая дегидратация гидроксида олова, которой способствует повышенная температура, приводит к образованию касситерита.

Сульфиды же олова начинают образовываться в слабощелочных близонейтральных растворах при понижении температуры растворов ниже 250°C и повышении концентрации сульфидной серы выше 1 моль/л.

ГЕОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРОГНОЗНОЙ ОЦЕНКИ ОЛОВОРУДНЫХ ЗОН НА ГЛУБИНУ

Геохимические методы поисков рудных месторождений уже давно применяются в практике геологоразведочных работ. Широкое использование лито- и гидрохимических методов, вертикальной зональности и эндогенных ореолов рассеяния позволило значительно повысить эффективность геологоразведочных работ и сыграло большую роль в развитии нашей минерально-сырьевой базы. В то же время указанные методы, как и любые другие, имеют и определенные недостатки, ограничивающие их использование в одних случаях и не позволяющие получать однозначные решения - в других. Например, Л.Н.Овчинников, С.В.Григорян и А.А.Гармаш (1967), рассматривая возможности и перспективы использования эндогенных ореолов рассеяния рудных элементов, расположили их в ряд по способности к образованию первичных ореолов над рудными телами. Первое наиболее благоприятное место в этом ряду занимает Hg, а последнее Sn, рядом с которым можно было бы поместить также W, Be и некоторые другие элементы, что подтверждается практикой геологоразведочных работ на оловорудных месторождениях Дальнего Востока.

В результате поисковых работ в Хабаровском крае и Приморье выявлены многие сотни оловорудных зон большой протяженности, сложенные кварц-турмалиновыми или кварц-хлоритовыми породами. Большинство этих зон на поверхности не обнаруживает промышленных содержаний олова, поэтому вопрос об оценке рудных зон на глубину и уверенном обнаружении слепых рудных тел стал первоочередным. От решения этих вопросов во многом зависит дальнейшее развитие оловорудной сырьевой базы, темпы ее освоения и экономическая эффективность работ.

С целью решения этой задачи были изучены первичные ореолы рассеяния вокруг рудных тел целого ряда рудных элементов. Но полученные данные не позволили наметить каких-либо определенных закономерностей, которые могли бы быть использованы даже для качественного решения поставленной задачи. Да это и понятно, поскольку связи с оловом сопутствующих ему других рудных элементов лишь парагенетические, и взаимной зависимости их концентраций нет.

На некоторых сульфидно-касситеритовых месторождениях Хабаровского края и Приморья проявляется вертикальная зональность, которая выражается в преимущественном развитии сульфидного, полиметаллического оруденения над оловянным. Однако использование вертикальной зональности для оценки рудных зон на глубину может быть весьма ограниченным, поскольку преимущественное развитие сульфидного оруденения встречается в рудных зонах не только гипсометрически выше оловянного оруденения, но и вместе с ним, а иногда и ниже его. Наличие полиметаллического оруденения при отсутствии оловянного в этих рудных зонах можно рассматривать лишь как косвенный признак вероятности встречи оловянного оруденения на глубине, не дающий определенного ответа и ничего не говорящий о масштабах интересующего нас

оловянного оруденения. Отсутствие же в рудных зонах полиметаллов никоим образом не говорит об отсутствии оловянного оруденения на глубине, и в этом случае (а их подавляющее большинство) вопрос остается открытым.

Использование для прогнозов на глубину вторичных литохимических ореолов рассеяния вокруг рудных тел на сульфидно-касситеритовых месторождениях также не позволяет получить определенные данные о масштабе нижележащего оруденения, так как для этого используется отношение содержания S_n в руде и ореоле к содержанию другого рудного элемента (обычно берется Pb), которое меняется в зависимости от степени вскрытия месторождения и характера проявленной на нем вертикальной зональности. Поэтому оценить запасы реперного элемента в не вскрытой руде достаточно точно невозможно, следовательно, нельзя подсчитать достоверные запасы и олова.

Более определенные результаты получаются при использовании гидрохимических ореолов. Но необходимость проведения длительных режимных наблюдений, а также то, что получаемые результаты характеризуют состав рудных зон только выше уровня грунтовых вод (т.е. практически зону окисления рудных зон) ограничивает возможности этого метода.

Таким образом, использование перечисленных общепринятых путей решения задачи прогнозной оценки рудных зон на глубину и обнаружения слепых рудных тел на сульфидно-касситеритовых месторождениях практически не обеспечивает решения этой проблемы. В то же время, проведенные на сульфидно-касситеритовых месторождениях обширные геохимические исследования вооружили нас новыми более определенными данными по физико-химической характеристике условий образования этих месторождений, которые были изложены выше.

Как было показано, отложение из гидротермальных растворов касситерита сопряжено с увеличением в растворе количества свободных ионов фтора, а следовательно, и активности фтор-иона.

В то же время, как известно, формирование оловянных месторождений обычно сопровождается образованием околожильных пород кварц-серицитового или кварц-серицит-хлоритового состава, в которых фтор изоморфно входит в состав новообразованного серицита и хлорита, причем его содержание в них зависит от концентрации свободных ионов фтора в воздействующем на породу растворе. Из изложенного следует, что между распределением фтора в минерализованных оловорудных зонах, наличием и масштабом нижележащего оловянного оруденения должна существовать определенная зависимость, что указывает на перспективность изучения анионных первичных ореолов рассеяния, особенно если эти анионы являются переносчиками рудных элементов.

Поведение микрокомпонента в равновесной гетерогенной системе может быть описано с помощью закона Берглю-Юнгфлейша-Нернста (Рябчиков, 1965; Хлопин, 1938), которые установили, что поскольку коэффициенты активности микрокомпонентов не зависят от их концентрации, то при постоянной температуре по мере разбавления раствора отношение его концентраций в равновесно сосуществующих фазах стремится к постоянному значению, именуемому коэффициентом распределе-

ния. Это означает, что изменение концентрации микрокомпонента в одной из фаз равновесной гетерогенной системы при прочих равных условиях должно вызывать прямо пропорциональное изменение его концентрации в другой.

Применимость закона Берто-Юнгфлейша-Нернста к анализу распределения микрокомпонента между водным раствором и находящейся в равновесии с ней кристаллической фазой, в которую микрокомпонент входит изоморфно, была впервые экспериментально доказана В.Г.Хлопниным (1938).

И.Д.Рябчиковым (1965) выведено уравнение, характеризующее распределение элемента-примеси в процессе кристаллизации водного раствора в условиях открытой системы, где обмен веществом происходит только через раствор, при отсутствии каких-либо реакций с участием микрокомпонента. Если в обмене микрокомпонентом участвует одна кристаллическая фаза, то это уравнение имеет вид:

$$K_i = \frac{m}{C^L M^C} = \frac{M^L}{M^C}, \text{ где.} \quad (21)$$

m - масса микрокомпонента в системе;

M^C - масса кристаллов, коллекторов микрокомпонента;

M^L - масса раствора, из которого происходит кристаллизация;

C^L - концентрация микрокомпонента в растворе;

K_i - коэффициент распределения микрокомпонента между раствором и кристаллической фазой.

Использование этого уравнения при изучении поведения фтора в процессе формирования оловорудных тел затрудняется тем, что для этого необходимо знание масс фаз, участвующих в процессе. Но если рассматривать поперечный разрез минерализованной зоны как сечение, для которого справедливы все законы распределения микрокомпонента, действующие в системе в целом, то можно исходить из следующих предположений:

m - масса микрокомпонента в системе, пропорциональна массе микрокомпонента в жильном выполнении рудной зоны и в окружающих вмещающих породах (в ореоле), т.е.

$$m = P(F_{Op} \cdot m_{Op} + F_p \cdot m_p), \text{ где}$$

F_{Op} и F_p - средневзвешенные содержания фтора в ореоле и жильном выполнении соответственно, а m_{Op} и m_p - мощность ореола и жильного выполнения.

C^L - остаточная концентрация микрокомпонента в растворе пропорциональна концентрации фтора в жильном выполнении, т.е. $C = B \cdot F_p$.

M^L - масса раствора, из которой происходит кристаллизация, в нашем случае будет пропорциональна мощности жильного выполнения, т.е. $M = D \cdot m_p$.

M^C - масса кристаллов, коллекторов фтора. Так как в пределах наших приближений коэффициент распределения между различными минералами будет одинаков, все фторсодержащие минералы окружающих

ных пород (серицит, хлорит, гидрослюда) могут рассматриваться как единая кристаллическая фаза, содержащая фтор в изоморфной форме (хотя, строго говоря, каждый минерал околожильных пород является отдельной фазой системы). Тогда величина M^C может быть выражена через мощность ореола, т.е. $M^C = E \cdot m_{op}$. Подставляя все эти значения в уравнение И.Д.Рябчикова (1965) и объединяя коэффициенты пропорциональности, получим:

$$K_i = A \frac{F_{op}}{F_p} + B \frac{m_p}{m_{op}} \quad (22)$$

Это уравнение свидетельствует о том, что поведение фтора в процессе рудообразования может описываться отношением средних содержаний фтора в околожильных породах и жильном выполнении с учетом соотношения мощностей жильного выполнения и ореола. Первое отношение (F_{op}/F_p) играет главную роль, поскольку оно непосредственно отражает распределение фтора между жильным выполнением и околожильными породами, возникающее в процессе рудоотложения. Второе отношение (m_p/m_{op}) отображает роль геологической обстановки и определяется скорее всего объемами раствора и кристаллической фазы, участвовавших в процессе рудообразования. Поиски связи между масштабом оруденения и поведением фтора в процессе рудоотложения, вероятно, нужно начинать с анализа закономерностей изменения первого отношения (F_{op}/F_p) в зависимости от величины нижележащего оруденения. В нашем случае, конечно, распределение фтора между околожильными породами и жильным выполнением является неравновесным, хотя в течение процесса рудоотложения и стремится к равновесному. Другими словами, мы фактически будем оперировать эффективными коэффициентами распределения, которые всегда ближе к единице, чем равновесные, причем чем дальше от состояния равновесия находится система, тем ближе к единице величина эффективного коэффициента распределения. В ходе процесса рудообразования дальше всего от состояния равновесия будут находиться начальные этапы рудоотложения в корнях рудных тел и ближе всего к состоянию равновесия — в конце рудоотложения, т.е. в районе верхней границы рудного тела. Можно ожидать, что скорость изменения эффективного коэффициента распределения по вертикали будет связана с количеством появляющихся в растворе свободных ионов фтора, что в свою очередь определяется масштабом рудоотложения.

Действительно, в подрудных частях рудных зон или безрудных зонах уровень содержания фтора в околожильных породах лишь незначительно превосходит или практически одинаков с уровнем содержания фтора в жильном выполнении или даже ниже его.

Но по мере продвижения вверх, как было установлено анализом проб, взятых на поперечных разрезах, секущих рудное тело (рис. 42), уровень содержания фтора в околожильных породах все в большей степени начинает превосходить таковой в жильном выполнении, и величина

отношения $K_p = \frac{F_{op}}{F_p}$ все более отклоняется от 1, причем это отклоне-

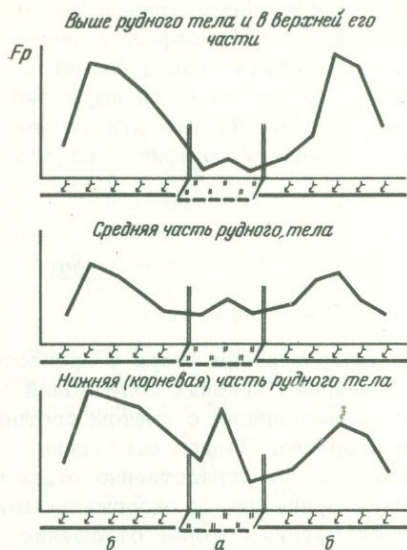


Рис. 42. Распределение фтора в поперечных сечениях рудных тел

- а - рудное тело
- б - измененные вмещающие породы

ние происходит тем резче, чем больше нижележащие запасы олова. На рис. 43 нанесены точки, отвечающие 10 опорным разрезам в коор-

динатах $K_p^I - Q_{\text{лин}}$, где $K_p^I = \frac{1}{K_p}$ и $Q_{\text{лин}}$ - нижележащие запасы олова на 1 м простираения рудного тела, выраженные в тоннах. Прямолинейный коэффициент корреляции $r = 0,9$ показывает наличие линейной зависимости этих величин, выражающейся уравнением $Q_{\text{лин}} = 68,5 - 59,3 K_p^I$.

Разница в уровне содержания фтора в околожильных породах и жильном выполнении, зафиксированная на верхней границе рудного тела, примерно сохраняется и выше его по крайней мере на протяжении 250 - 300 м, так как изменение по вертикали абсолютного уровня содержания фтора в околожильных породах (зоны метасоматоза) и в жильном выполнении почти симбатно. Этот эффект и положен в основу предлагаемого метода прогноза рудных зон на глубину.

Прогнозной оценке могут подвергаться любые линейно-вытянутые зоны минерализации, будь то собственно жильные тела или минерализованные зоны дробления, которые отвечают условию четкого разграничения жильного выполнения (кварцевые, кварц-турмалиновые, кварц-хлоритовые и др. породы) от околожильных вмещающих пород.

Для получения представительных данных необходимо проводить опробование горных выработок вкрест простираения рудных зон с интервалом по простираению между разрезами 160 м. Для производства анализов на фтор могут использоваться дубликаты обычных бороздовых проб (метровая борозда), но более надежные данные получаются, если бороздовые пробы будут не метровые, а полуметровые, причем опробование может проводиться "малой бороздой", сечением 3×5 см.

Канавы и другие горные выработки, по которым предполагается определение фтора, необходимо добывать до появления на флангах неизменных вмещающих пород, и опробование борздовыми пробами проводится по канаве сплошной борздой без перерывов от неизменной вмещающей породы на одном фланге через измененные породы и рудную зону до неизменных пород на другом фланге.

В обработанных растертых пробах спектральным методом определяется содержание фтора.

Полученные данные вместе с результатами опробования на олово наносятся на графики.

На разрезе по дачным опробования горной выработки (или керна скважины) на олово и геологического описания выделяется интервал, отвечающий жильному выполнению, и интервалы прилегающего к нему ореола (максимумов) фтора в околожильных породах. Причем при опробовании необходимо очень четко разграничивать в разрезе участки жильного выполнения и участки ореолов в околожильных породах, так как неправильное отнесение какой-либо пограничной пробы к тому или иному интервалу может привести к значительной ошибке при подсчете прогнозных запасов олова.

На выделенных интервалах определяется средний уровень содержания фтора по формулам:

$$F_{\text{ор}} = \frac{C_1 l_1 + C_2 l_2 + \dots + C_n l_n}{l_1 + l_2 + \dots + l_n} - C_{\text{ф}},$$

$$F_{\text{р}} = \frac{C_1 l_1 + C_2 l_2 + \dots + C_n l_n}{l_1 + l_2 + \dots + l_n},$$

где: C_n — содержание фтора в пробах, вес. %;

l_n — длина борздовой пробы, м;

$C_{\text{ф}}$ — фоновое содержание фтора во вмещающих рудное тело породах, незатронутых околожильными изменениями (вес. %), хотя они могут быть изменены дорудным метаморфизмом. Трудность выявления в зонах дробления действительного соотношения процессов замещения и выполнения в каждом конкретном случае может привести к некоторой ошибке в оценке прогнозных линейных запасов олова, но она не превышает обычно величины ± 5 т.

Для Мяо-Чанского района фоновые содержания фтора составляют: для амутских порфиритов — 0,02%, для туфов и туфоконгломератов — 0,04%, для песчано-сланцевых пород — 0,06%.

Уровень содержания фтора в околожильных породах ($F'_{\text{ор}}$) подсчитывается в обоих альбандах и берется среднее между ними, что особенно важно при относительно пологом падении рудных тел

$$F_{\text{ор}} = \frac{F'_{\text{ор}} + F''_{\text{ор}}}{2}$$

затем определяются величины коэффициентов $K_p^I = \frac{F_p}{F_{op}}$ и $Q_{лин}$ (линейные запасы олова в т на 1 м простирания рудного тела) по уравнению (23).

Таблица 48

Расчет градуировочного графика зависимости K_p^I от нижележащих линейных запасов олова

№ скважины	F_{op}	F_p	K_p^I	$Q_{выч}$	$Q_{факт}$	Относительная ошибка, %
70	10,0	8,0	0,80	21	17	23
71	9,0	8,6	0,94	13	11	18
115	10,0	10,0	1,00	9	9	0
110	12,0	10,0	0,92	14	25	44
42	9,0	6,0	0,67	29	25	16
131	11,2	0,4	0,04	66	70	6
184	17,0	6,5	0,38	46	56	18
125	8,0	2,0	0,25	54	40	35
73	14,0	12,0	0,86	18	18	0
137a	5,0	5,0	1,00	9	9	0

В табл. 48 приведены рассчитанные по формуле (23) нижележащие линейные запасы олова по 10 разрезам. Как видно, обнаруживается хорошая сходимость рассчитанных и фактически наблюдаемых величин нижележащих линейных запасов олова. Для удобства практического использования выведенной формулы рекомендуется использовать или график зависимости $Q_{лин}$ от K_p^I (рис. 43), или нижеприведенную табл. 49, рассчитанную по формуле (23).

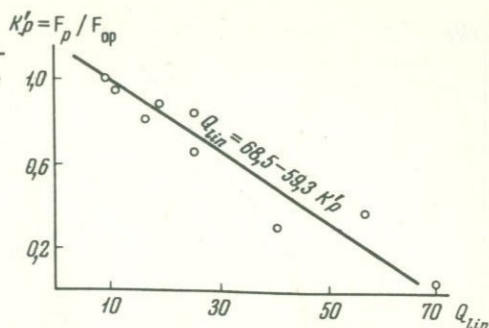
Таблица 49

Табулированные значения величины $Q_{лин}$ в зависимости от полученного значения K_p^I

K_p^I	$Q_{лин}$	K_p^I	$Q_{лин}$	K_p^I	$Q_{лин}$
1,00	9	0,65	30	0,30	51
0,95	12	0,60	33	0,25	54
0,90	15	0,55	36	0,20	57
0,85	18	0,50	39	0,15	60
0,80	21	0,45	42	0,10	63
0,75	24	0,40	45		
0,70	27	0,35	48		

Рис. 43. Зависимость прогнозных линейных запасов олова от

K'_p



Таким образом, нижележащие линейные запасы олова на мощных оловорудных зонах определяются не полным значением эффективного коэффициента распределения фтора, а только первым членом уравнения (22). Анализ влияния второго члена полного уравнения (22) эффективного коэффициента распределения $F(m_p/m_{оп})$ на определение величины прогнозных линейных запасов олова указывает на необходимость его учета при расчете прогнозных запасов на маломощных рудных телах. Минимальная мощность рудных тел, при которой допустим расчет прогнозных запасов, по формуле (23) определяется в 3,5 м. При мощности рудного тела 3,5 – 4 м и более влияние второго члена уравнения (22) столь мало, что им можно пренебречь.

Расчет же линейных запасов олова по указанной формуле (23) для рудных тел, мощность которых лежит в пределах 1,0–3,5 м, без учета влияния соотношения мощностей рудных тел и околожильных пород, приводит к завышению прогнозных данных по сравнению с действительными и тем сильнее, чем меньше мощность рудных тел. Изучение имеющегося достаточно большого фактического материала по целому ряду оловорудных зон Хабаровского края и Приморья показывает, что если в интервале 1,0–3,5 м мощность рудных тел изменяется в 3,5 раза, то мощность околожильных пород при этом изменяется весьма незначительно. Другими словами, с определенной долей условности можно считать, что для рудных тел мощностью от 1,0–3,5 м мощность околожильных пород незначительно колеблется вокруг какого-то среднего значения, которое может быть принято за постоянную величину.

Это позволяет свести задачу выявления влияния второго члена полного уравнения эффективного коэффициента распределения Γ на определение прогнозных запасов олова к отысканию поправочного коэффициента к формуле расчета прогнозных линейных запасов олова (23), зависящего от мощности рудного тела. Для рудных тел, мощность которых находится в интервале 1,0–3,5 м, прогнозные линейные запасы олова ($Q_{лин\ прогн}$) вычисляются путем умножения расчетных данных $Q_{лин}$ на поправочный коэффициент R . Из рис. 44 видно, что поправочный коэффициент R линейно зависит от мощности рудного тела, причем эта зависимость выражается формулой $R = 0,11 + 0,25 m_p$, где m_p – мощность рудного тела в метрах.

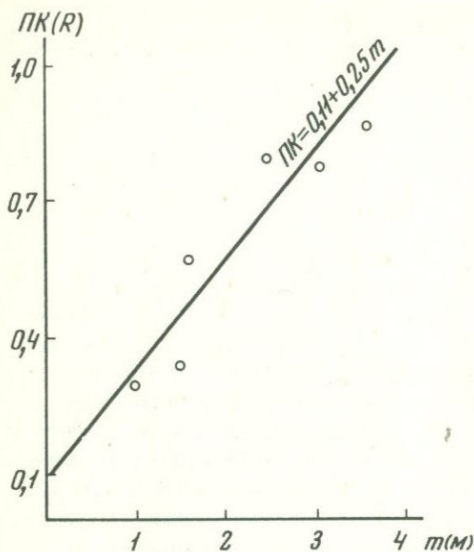


Рис. 44. Зависимость поправочного коэффициента (ПК) от мощности рудного тела

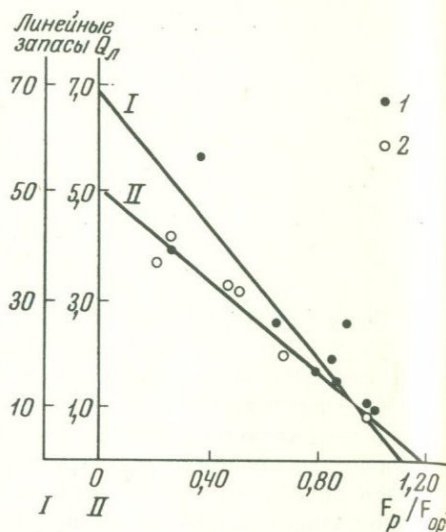


Рис. 45. Зависимость линейных запасов от F_p/F_{op}

1 - для мощностей жил > 4 м (на примере Перевальнинского месторождения); 2 - для мощностей жил < 1 м (на примере Хрустальнинского месторождения); I - $Q = 68,5 - 59,3 F_p/F_{op}$; II - $Q = 5,0 - 4,2 F_p/F_{op}$

Необходимость уменьшения расчетных прогнозных запасов олова с уменьшением мощности жильного выполнения через поправочный коэффициент R связана с невозможностью расшифровки кинетики процесса фиксации фтора околожилными породами. Не исключено, что дальнейшие экспериментальные исследования этих процессов позволят избавиться от различных поправочных коэффициентов, но пока это остается единственным способом учета сложных явлений. С этим же связаны и трудности определения прогнозных запасов на глубину при малых мощностях рудных тел меньше 1,0 м. Совершенно очевидно, что распределение фтора в данном поперечном разрезе рудного тела и околожилных пород будет отражать величину никележащих запасов олова на разную глубину в зависимости от мощности жильного выполнения, т.е. будет иметь разную глубину влияния. Причем также очевидно, что чем меньше мощность жильного выполнения, тем меньше и глубина влияния рассчитываемого коэффициента распределения фтора. Анализ фактического материала показывает, что глубина влияния расчета и мощность

жильного выполнения находятся примерно в соотношении 100 : 1. Это значит, что при мощности меньше 1 м прогноз справедлив не на полную глубину распространения оруденения, а только на глубину влияния расчета $H = 100 \cdot m_p$.

Расчет же линейных запасов олова при мощности жильного выполнения < 1 м проводится по выведенной с учетом глубины влияния K_p^I формуле: $0 = 5,0 - 4,2 \cdot K_p^I$ или соответствующему графику, показанному на рис. 45.

Используя постоянство значения K_p^I у нижней границы рудного тела, всегда равное $\sim 1,0$, была предпринята попытка, исходя из величины K_p^I для данного поперечного сечения рудного тела, определить вертикальную протяженность оруденения, т. е. расстояние до нижней границы рудного тела. Как показывает опыт, при значении $K_p^I < 0,80$ вертикальная протяженность оруденения (H_p) практически всегда определяется в 200–250 м. В интервале же значений K_p^I от 0,80 до 1,00 ее можно оценить по формуле $H_p = 991 - 936 \cdot K_p^I$. Конечно, это весьма грубая ориентировочная оценка вертикальной протяженности оруденения. Дальнейшее накопление фактического материала, вероятно, позволит уточнить зависимость вертикальной протяженности нижележащего оруденения от параметров распределения фтора в поперечном сечении рудных тел, что позволит более определенно оценивать не только величину линейных запасов нижележащего оруденения, но и его вертикальный размах.

В качестве примеров использования предложенного метода прогноза оруденения на глубину можно привести результаты промышленной проверки прогнозов по ряду рудных зон.

На рис. 46 изображен вертикальный разрез одной из изученных рудных зон (зона Б). Там же отмечены прогнозные и фактически определенные после разведки линейные запасы олова по четырем разведочным профилям. В профиле III прогноз определялся по разрезу канавы 955. Здесь прогнозная оценка линейных запасов была определена < 5 т Sn. По результатам разведки – также < 5 т Sn. В профиле I прогноз определялся по результатам опробования канавы 899. В этом профиле линейные запасы олова по прогнозу оценены в 11 т, после разведки подсчитано 10 т. В профиле II по канаве 952 прогнозная оценка линейных запасов олова 5 т, фактически оказалось 4 т. В профиле III по канаве 988 прогнозная оценка в 9 т совпала с фактической. Отмечена на рисунке также прогнозная и реально установленная нижняя граница рудного тела.

На рис. 47 показан вертикальный разрез другой рудной зоны (зона Л). Здесь было изучено распределение фтора по II, V, VI и VII разведочным профилям. В профиле II по канаве 505 нижележащие запасы олова определены по прогнозу в 15 т. В профилях же V, VI и VII по прогнозным данным промышленное оруденения отсутствует. На рис. 47 отмечено также прогнозное определение нижней границы рудного тела. Последующая разведка подтвердила правильность сделанных прогнозов.

На рисунках 48 и 49 показаны еще два примера прогнозной оценки масштаба оруденения на глубину.

В процессе промышленной проверки предложенного метода было проверено 36 прогнозных разведочных профилей, из которых по 25

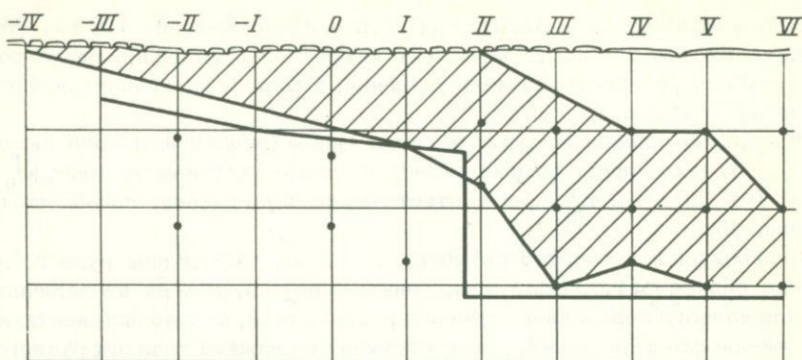


Рис. 46. Прогнозная оценка одной из рудных зон и результаты ее последующей разведки (в т)

Прогноз < 5	11	5	9
Разведка < 5	10	4	9

(~ 70%) результаты разведки подтвердили правильность сделанных прогнозов.

Таким образом, проведенная проверка показала высокую эффективность определенного метода предварительной отбраковки и прогнозной оценки на глубину оловоносных зон и тел, для выбора наиболее благоприятных участков их глубинной разведки.

Вместе с тем нельзя не отметить, что точная количественная оценка прогнозных запасов по профилям часто приводит к неправильному пониманию существа прогнозирования и излишней абсолютизации названных цифр.

Представляется более рациональным давать оценку линейных запасов олова по разведочным профилям не в виде конкретных цифр, а по определенным интервалам запасов, т.е. перейти на полуколичественную интерпретацию результатов. Для выбора наиболее перспективных участков разведки предварительной точной количественной оценки не требуется, тем более, что в процессе разведки часто происходит изменение кондиций.

Видимо целесообразно принять следующую шкалу полуколичественных прогнозов:

1. < 5 т линейных запасов S_n
2. 5 - 10 т " "
3. 10 - 20 т " "
4. > 20 т " "

и для маломощных жил ввести еще две дополнительные градации: ≤ 3 т и $3 - 5$ т S_n .

Дальнейшее развитие предложенного метода, вероятно, позволит расширить сферу его применения и на другие типы оловорудных месторождений. Сам же принцип использования для прогнозной оценки пер-

вичных ореолов анионов, являющихся лигандами-переносчиками рудных компонентов, может быть распространен не только на оловорудные месторождения, но и на некоторые другие типы месторождений W, Be, Ta, Nb и т.д.

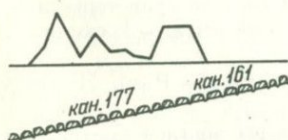
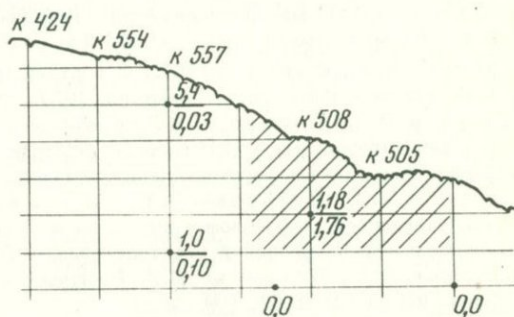
В качестве дополнительного критерия оценки оловоносности минерализованных зон месторождений, вероятно, могут быть также использованы состав и типоморфные особенности рудных и жильных минералов в особенности таких минералов переменного состава, как хлорит и турмалин.

Таким образом, изучение вокруг рудных тел первичных ореолов рассеяния анионов, являющихся переносчиками рудных компонентов при условии их изоморфной фиксации в околорудных породах, позволяет более определенно судить о наличии и масштабе нижележащего оруденения, чем первичные ореолы металлов-спутников, количественные соотношения которых с интересующим нас компонентом различны и менее закономерны.

Рис. 47. Проекция зоны Л₀ на вертикальную плоскость

Прогноз < 5т < 5т < 5т < 15т

Разведка < 5т < 5т < 5т 15т



Разрез по канаве № 177 Разрез по канаве № 161

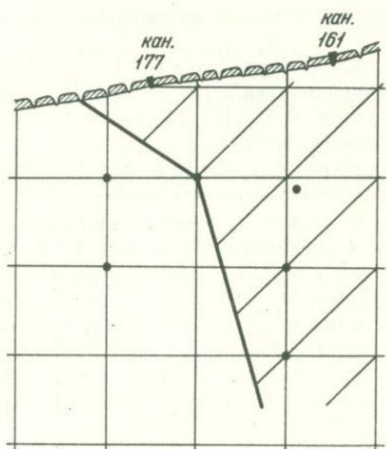
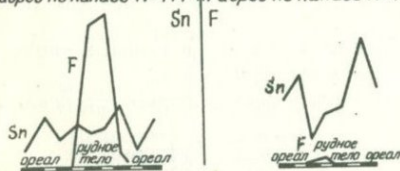


Рис. 48. Распределение продуктивности (в метро-процентах) на поверхности по простиранию рудной зоны и распределение Sn и F в поперечных сечениях рудной зоны

Рис. 49. Контур рудного тела по результатам последующей глубинной разведки

ЛИТЕРАТУРА

- Александров С.М., Барсуков В.Л., Щербина В.В. Геохимия эндогенного бора. Изд-во "Наука", 1968.
- Андреев Ю.П. и др. Медно-пирротиновые месторождения Кизилдере в Дагестане. - Геол. рудных месторожд., 1970, 12, № 5.
- Баклаков М.С. Геологическое строение и перспективная оценка касситерито-колчеданных месторождений Буронского типа и их положение в структуре Центрального Кавказа. Орджоникидзе, 1957.
- Бакулин Ю.И. Минерализованные зоны Комсомольского района. (под ред. Е.А.Радкевич). Изд-во "Наука", 1967.
- Балицкий В.С., Комова В.В. Влияние физико-химических факторов на интенсивность и скорость процесса замещения микроклина альбитом. - Геохимия, 1970, № 3.
- Барсуков В.Л. О формах переноса олова в гидротермальных растворах. - Докл. АН СССР, 1953, 93, № 6.
- Барсуков В.Л. К геохимии олова. ¹ Геохимия, 1957, № 1.
- Барсуков В.Л. О металлогенической специализации гранитоидных интрузий. - В кн. "Химия земной коры", т. II. Изд-во "Наука", 1964.
- Барсуков В.Л., Дмитриев Л.В. О верхней мантии земли как возможном источнике рудного вещества. - Геохимия, 1972, 12.
- Барсуков В.Л., Дурасова Н.А. Металлоносность и металлогеническая специализация интрузивных пород районов развития сульфидно-касситеритовых месторождений (Мю-Чана и Сихотэ-Алиня). - Геохимия, 1966, 2.
- Барсуков В.Л., Дурасова Н.А., Малышева Т.В., Бобр-Сергеев А.А. Исследование формы нахождения олова в биотите и алюмосиликатном стекле методом мессбауэровской спектроскопии. - Геохимия, 1970, 6.
- Барсуков В.Л., Павленко Л.И. Распределение олова в гранитоидных породах. - Докл. АН СССР, 1956, 109, № 3.
- Барсуков В.Л., Сушевская Т.М. Об эволюции состава гидротермальных растворов в процессе образования оловорудных месторождений. - Геохимия, 1973, № 4.
- Бойд Ф.Р., Мак-Грегор И.Д. Ультрасосновые породы. - В сб. "Петрология верхней мантии". Изд-во "Мир", 1968.
- Вахрушев В.А., Цимбалист В.Г. Золото в породах верхней мантии Земли. - Геохимия, 1973, № 6.
- Вдовыкин Г.Н., Дмитриев Л.В. Органическое вещество в ультрасосновых породах Индоокеанского хребта. - Геохимия, 1968, № 10.
- Виноградов А.П. Зонная плавка как метод изучения некоторых радиальных процессов в Земле. - Геохимия, 1962, № 3.
- Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. - Геохимия, 1962, № 7.
- Виноградов А.П. и др. Вольфрам и молибден в изверженных горных породах. - Геохимия, 1958, № 5.
- Виноградов А.П., Удинцев Г.Б., Дмитриев Л.А. и др. Рифтовые зоны океана и их место в мировой системе рифтов. - Изв. АН СССР, серия геогр., 1969, № 10.
- Волынец В.Ф., Сушевская Т.М. Азот в гидротермальном процессе. 1. Аммоний в растворах включений. - Геохимия, 1972, № 1.
- Герасимовский В.И. Геохимия Илимауссаковского щелочного массива. Изд-во "Наука", 1969.
- Герасимовский В.И., Поляков А.И. Вулканические породы рифтовых зон Восточной Африки. - Геохимия, 1970, № 4.
- Германов А.И. О возможном участии подземных вод в гидротермальном рудообразовании. - Изв. АН СССР, серия геол., 1953, № 6.

- Говоров Н.Н., Мишин М.А. и др. Распределение аксессуарных элементов в породах фундамента Приморской металлогенической области. - В сб. "Вопросы геологии, геохимии и металлогении Северо-Западного сектора Тихоокеанского пояса". Владивосток, 1970.
- Горшков Г.С. Симпозиум "Происхождение андезитов". - Бюлл. вулканолог. станций, 1970, 46.
- Грин Д.Х., Рингвуд А.Э. Происхождение базальтовых магм. - В сб. "Петрология верхней мантии". Изд-во "Мир", 1968.
- Грин Д.Х., Рингвуд А.Э. и др. Петрология верхней мантии. - В сб. "Петрология верхней мантии". Изд-во "Мир", 1968.
- Гущенко И.И. Пеплы Северной Камчатки и условия их образования. Изд-во "Наука", 1965.
- Дмитриев Л.В. К вопросу о происхождении ультраосновных пород рифтовых зон Индостанского хребта. - Геохимия, 1969, № 10.
- Дмитриев Л.В. Исследования по проблеме рифтовых зон Мирового океана, т. II. Изд-во "Наука", 1972.
- Дмитриев Л.В., Барсуков В.Л., Дурасова Н.А. Смена парагенезисов как фактор распределения и мобилизации рудного вещества в гранитах. - Геохимия, 1968, № 3.
- Дмитриев Л.В., Шараськин А.Л., Удинцев Г.Б. Рифтовые зоны океана и формирование коры океанического типа. - В сб. "Основные проблемы геохимии и аналитической химии". Изд-во "Наука", 1972.
- Доломанова Е.И., Кигаи В.А., Руб М.Г., Фаворская М.А. Новые данные о связи оруденения с магматизмом в пределах Тихоокеанского рудного пояса. - В сб. "Геология и металлогения советского сектора Тихоокеанского рудного пояса". Изд-во АН СССР, 1963.
- Дурасова Н.А. Некоторые вопросы геохимии олова. - Геохимия, 1967, № 7.
- Дурасова Н.А., Барсуков В.Л. Поведение олова в ликвирующих борсодержащих силикатных расплавах. - Геохимия, 1973, № 8.
- Ермаков Н.П. Исследования минералообразующих растворов. Изд-во Харьковск. ун-та, 1950.
- Заварицкий В.А. Спилито-кератофировая формация окрестностей месторождения Блявы на Урале. - Труды Ин-та геол. наук, серия петрогр., 1946, № 24.
- Знаменский Е.Б., Пополитов Э.И., Легейдо В.А. К геохимии олова в гранитоидах. - В сб. "Геохимия редких элементов в изверженных горных породах". Изд-во "Наука", 1964.
- Иванов В.В. Минералого-геохимические черты и некоторые физико-химические особенности формирования касситерито-силикатно-сульфидных месторождений Северной Якутии. - Геохимия, 1963, № 9.
- Иванов И.П. О природе "альбитизирующих растворов". - В сб. "Экспериментальные исследования в области глубинных процессов". Изд-во АН СССР, 1962.
- Иванова Г.Ф., Бутузова Е.Г. Особенности распределения вольфрама, олова и молибдена в гранитоидах Восточного Забайкалья. - Геохимия, 1968, № 6.
- Индолев Л.Н. Магматизм и связь с ним оруденения в северной части Южно-Верхоянского синклиория. - В сб. "Геология оловорудных и полиметаллических месторождений Якутии". Изд-во "Наука", 1965.
- Кадик А.А., Хитаров И.Н. Влияние давления на массообмен между магматическим расплавом и водой внешней среды. - Геохимия, 1965, № 5.
- Казицын Ю.В. и др. Признаки молибденоносных интрузий Северо-Восточной части Забайкалья. (Материалы по петрологии гранитоидов Забайкалья). Госгеолтехиздат, 1962.
- Каширин К.Ф., Легейдо В.А. Закономерности распределения олова в гранитоидах Конкудеро-Мамаканского комплекса (Северо-Байкальское нагорье). - Геохимия, 1967, № 4.
- Кигаи И.Н. Лифудзинское оловорудное месторождение. Изд-во "Наука", 1966.
- Кинг Ф.Б. Вопросы тектоники Северной Америки. Изд-во МГУ, 1969.

- Клинцова А.П., Барсуков В.Л. Растворимость касситерита в воде и водных растворах NaOH при повышенных температурах. — *Геохимия*, 1973, № 5.
- Клинцова А.П., Барсуков В.Л., Шемарыкина Т.П. Экспериментальное определение констант устойчивости гидроксофторидных комплексов четырехвалентного олова. — *Геохимия*, 1973, № 0.
- Кляхин В.А., Левицкий Ю.Ф. О роли аммония в гидротермальных растворах. — *Геол. и геофиз.*, 1968, № 9.
- Кокорин А.М. Температурные интервалы декрепитации включений в минералах оловорудных месторождений Приамурья. — В сб. "Исследования минералообразующих растворов". Изд-во "Наука", 1966.
- Кокорин А.М., Кокорина Д.К. Некоторые итоги изучения температур образования рудоносного кварца на одном из оловорудных месторождений в Приамурье. (Материалы VIII конфер. молодых специалистов Дальнего Востока). Владивосток, 1965.
- Комаров О.П., Паршин А.В. Гистограммы растрескивания включений в кварце и вольфрамите из редкометального месторождения. — *Труды ВНИИСИМС*, 1966, 9.
- Курильчикова Г.Е., Барсуков В.Л. Устойчивость гидроксоаннатных комплексов и кристаллизация касситерита в гидротермальных условиях (по экспериментальным данным). — *Геохимия*, 1970, № 1.
- Кутотин В.А. Статистическое изучение химизма базальтов. Изд-во "Наука", 1969.
- Левашов Г.Б., Говоров И.Н. и др. Молибден в магматических породах Приамурья. — *Геохимия*, 1972, № 4.
- Леммлейн Г.Г. Дополнение к переводному изд. книги Ф.Г.Смита "Геологическая термометрия по включениям в минералах", ИЛ, 1966.
- Лугов С.Ф. Основные черты геологического строения и металлоносности Чукотки. Госгеотехиздат, 1962.
- Лутц Б.Г. Минеральные превращения в нижних частях земной коры и в верхней мантии. — В сб. "Проблемы строения земной коры и верхней мантии". Изд-во "Наука", 1970, № 7.
- Малых В.С. Перспективы внешних структур Байкальской горной области на олово. — В кн. "Основы научного прогноза и нерудных полезных ископаемых". Л., 1971.
- Маркова И.В., Синякова С.И. Определение микроэлементов в почвах и растениях амальгамной полярографии с накоплением. — *Агрохимия*, 1966, № 12.
- Материков М.П. Генетические группы и формации оловорудных месторождений. — *Сов. геология*, 1964, № 11.
- Назаренко В.А., Антонович В.И., Невская Е.М. Спектрофотометрическое определение констант гидролиза ионов олова (IV). — *Ж.неорг. хим.*, 1971, 16.
- Назаренко В.А., Флянтикова Г.Ф. Катионные гидроксокомплексы четырехвалентного германия в растворах с ионной силой 0-1. *Ж. неорг. хим.*, 1968, 13.
- Наумов В.Б., Балицкий В.С., Хетчиков Л.Н. О соотношении температур образования, гомогенизации и декрепитации газово-жидких включений. — *Докл. АН СССР*, 1966, 171, № 1.
- Наумов В.Б., Иванова Г.Ф. О температурах образования вольфрамитовых месторождений грейзенового типа в Восточном Забайкалье. (Труды I Всес. совещ. по геол., геохимии, мин. и комплексн. использ. вольфрамитовых месторождений). Изд-во "Наука", 1968.
- Наумов В.Б., Малинин С.Д. Новый метод определения давления по газово-жидким включениям. — *Геохимия*, 1968, № 4.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. — *Атомная энергия*, 1971.
- Наумов В.Б., Сущевская Т.М. Температурные условия формирования оловорудных месторождений Мяо-Чана. — В сб. "Исследования природного и технического минералообразования". М., 1966.

- Наумов В.В., Ходаковский И.Л. Температуры образования минералов по данным изучения включений минералообразующих растворов. - В сб. "Минералогическая термометрия и барометрия". Изд-во "Наука", 1968.
- Некрасов Б.В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1954.
- Некрасов И.Я. Геохимия олова и редких элементов Верхояно-Чукотской складчатой области. Изд-во "Наука", 1966.
- Николаев В.А., Доливо-Добровольский В.В. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Госгеолтехиздат, 1961.
- Николаев М.М., Козеренко С.В., Сушевская Т.М. Физико-химические условия формирования касситерита в некоторых месторождениях Приморья (по данным включений). - В сб. "Основные проблемы металлогении Тихоокеанского рудного пояса". Владивосток, 1971.
- Овчинников А.М. К вопросу о ювенильных водах. - Вопросы недр и минер., 1953, № 1.
- Овчинников Л.Н., Григорян С.В., Гармаш А.А. и др. Успехи и проблемы прикладной геохимии. - Изв. АН СССР, серия геол., 1967, № 11.
- О'Нил Т.Ф. Гидротермальные изменения полевых шпатов при температурах 250-400°. - В сб. "Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии". ИЛ, 1950.
- Орвилл П.М. Полевые шпаты. - В сб. "Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии". ИЛ, 1963.
- Осипова Г.А. Некоторые дайки основного состава и их взаимоотношения с оруденением в Кавалеровском районе (Приморье). ("Рудообразование и его связь с магматизмом". Тезисы докладов). Якутск, 1969.
- Палагин А.В., Мартынюк М.В. К вопросу о распределении мезозойских магматических образований в бассейне рек Коппи и Хуту (Сев. Сихотэ-Алинь). (Тезисы докладов на первом Дальневосточном петрографическом совещании). Хабаровск, 1967.
- Патык-Кара И.Г., Гришин М.А. Место хр. Полоусного в структуре Северо-Востока СССР и его новейшая тектоника. - Геотектоника, 1972, № 4.
- Петрова З.И., Легейдо В.А. К геохимии олова в магматическом процессе. - Геохимия, 1965, № 4.
- Пейве А.В. Разломы и их роль в строении и развитии земной коры. - В кн. "Доклады сов. геологов на XXI сессии МГК. Проблема 18". Изд-во АН СССР, 1960.
- Пейве А.В. Разломы и горизонтальные движения земной коры. Изд-во "Наука", 1963.
- Покалов В.Г., Зилов А.Р. О молибденовом оруденении в Удино-Витимской тектонической зоне Забайкалья. - Мин. сырье, 1962, вып. 5.
- Покалов В.Г., Пастухов Е.С. Возраст и генетические особенности Сорского молибденового месторождения. - Сов. геология, 1961, № 7.
- Попов А.А. Синтез мусковита и парагонита при температурах 350-500°. - Геохимия, 1967, № 10.
- Потапьев С.В. и др. К методике полевых сейсмических работ с бомбометанием. - Геол. и геофиз., 1972, № 7.
- Пэк А.А. О динамике ювенильных растворов. Изд-во "Наука", 1968.
- Рабинович А.В. и др. Содержание молибдена в некоторых породах и минералах интрузивных образований Восточного Забайкалья. - Геохимия, 1958, № 2.
- Радкевич Е.А. К вопросу о классификации оловорудных месторождений. - Изв. АН СССР, серия геол., 1956, 6.
- Радкевич Е.А. Металлогенетические индикаторы глубинного строения земной коры и верхней мантии. - Проблемы строения земной коры и верхней мантии, 1970, № 7.
- Радкевич Е.А., Томсон И.Н., Лобанова Г.М. Геология и металлогения титановых рудных районов Приморья. - Труды ИГЕМ, 1962, вып. 58.
- Разин Л.В., Быков В.П. Новые природные твердые растворы в рудах Норильского месторождения. - Записки Всес. мин. об-ва, серия С., 1971, вып. 2.
- Руб М.Г., Макеев Б.В. и др. Гранитоиды Мяо-Чанского района и связанные с ними постмагматические образования. - Труды ИГЕМ, 1962, вып. 62.

- Руб М.Г., Онихимовский В.В. и др. Гранитоиды Мяо-Чанского района и связанные с ними постагматические образования. - Труды ИГЕМ, 1962, вып. 62.
- Рыженко Б.Н. Физико-химические данные по системе $Me_2CO_3 - MeHCO_3 - CO_2 - H_2O$ и некоторые приложения к гидротермальному процессу. - Геохимия, 1963, № 5.
- Рыженко Б.Н. Ионные равновесия в условиях гидротермального процесса. - В сб. "Геохимические исследования при повышенных температурах и давлениях". Изд-во "Наука", 1965.
- Рябов В.К. Опыт применения термовзвучкового метода исследования касситеритов для определения генетических типов оловорудных месторождений. - Сообщ. ДВФ СО АН СССР, 1962, вып. 15.
- Рябов В.К. Температурные условия кристаллизации касситерита в оловорудных месторождениях Дальнего Востока по данным термовзвучкового метода. - Геол. рудных месторожд., 1966, № 3.
- Рябчиков И.Д. Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. Изд-во "Наука", 1965.
- Сахно В.Г., Говоров И.Н., Куренцова Н.А. и др. Геохимические особенности ультраосновных пород рифтовых зон и включений в щелочных базальтоидах. - В сб. "Вопросы геологии, геохимии и металлогении северо-западного сектора Тихоокеанского пояса". Изд-во "Наука", 1970.
- Смирнов В.И. Проблемы эндогенной металлогении. Изд-во "Наука", 1965.
- Смирнов В.И. Глубинные источники рудного вещества эндогенных месторождений. - В сб. "Связь поверхностных структур земной коры с глубинными". Изд-во "Наукова думка", 1971.
- Смирнов Я.Б. Значение геотермических исследований для изучения земной коры и верхней мантии. - В сб. "Проблемы строения земной коры и верхней мантии", 1970, № 7.
- Смит Ф.Г. Перенос и отложение несulfидных жильных минералов. - В сб. "Вопросы физико-химии в минералогии и петрографии". ИЛМ, 1950.
- Смышляев В.Н. Спилито-кератофировая формация северного склона Западного Саяна. - В сб. "Магматические формации Алтае-Саянской складчатой области". Изд-во "Наука", 1965.
- Соболев В.С., Соболев Н.В. Ксенолиты в кимберлитах Северной Якутии и вопросы строения мантии Земли. - Докл. АН СССР, 1964, 158, № 1.
- Соболев Н.В., Кузнецов И.К. Новые данные по минералогии эклогитов из кимберлитовых трубок Якутии. - Докл. АН СССР, 1966, 163, № 2.
- Стрелкин М.Ф. К вопросу об оловоносных пегматитах. - Изв. АН СССР, серия геол., 1938, 3.
- Студеникова З.В. и др. К геохимии вольфрама и молибдена. - В сб. "Докл. соз. геологов на XXI сессии МГК". М., 1960.
- Сущевская Т.М. Возможности и недостатки метода водных вытяжек в анализе включений в минералах. - В сб. "Минералогическая термометрия и барометрия". Изд-во "Наука", 1968.
- Сущевская Т.М. Редкие и рудные элементы в гидротермальных растворах (по данным исследования включений в минералах). - В сб. "Симпозиум по глубинным гидротермам". Петропавловск-Камчатский, 1972.
- Сущевская Т.М., Баранова Н.Н., Маркова И.В., Шибяева Н.П. О концентрации металлов в гидротермальном растворе и условиях отложения галенита. (Хроника совещания экспериментаторов). - Геохимия, 1971, № 10.
- Сущевская Т.М., Барсуков В.Л. О составе включений в кварце некоторых сульфидно-касситеритовых месторождений. - В сб. "Минералогическая термометрия и барометрия". Изд-во "Наука", 1965.
- Сущевская Т.М., Барсуков В.Л., Трусикова Т.А. Состав минералообразующих растворов оловорудных месторождений Мяо-Чана. - Геохимия, 1966, № 8.
- Сущевская Т.М., Иванова Г.Ф. О составе минералообразующих растворов некоторых вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья (по данным газовой-жидких включений). - Геохимия, 1967, № 9.

- Сушевская Т.М., Синякова С.И., Маркова И.В. Экспериментальные данные о концентрации некоторых рудных элементов в гидротермальных растворах. - *Геохимия*, 1970, № 6.
- Сушевская Т.М., Ходаковский И.Л. К условиям образования минералов олова в гидротермальных месторождениях. - *Докл. АН СССР*, 1968, 181, № 6.
- Таусон Л.В. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во "Наука", 1961.
- Таусон Л.В. и др. Закономерности распределения молибдена в мезозойских гранитоидах Северо-Восточного Забайкалья. - *Геохимия*, 1970, № 8.
- Тронева В.Г., Хренова А.Л. О растворении касситерита в щелочных растворах. - *Докл. АН СССР*, 1946, 4, № 7.
- Тугаринов А.И., Павленко А.С., Коваленко В.И. Происхождение апогранитов по геохимическим данным - *Геохимия*, 1968, № 12.
- Фаворская М.А. О геохимических индикаторах глубинной тектоники. - *Сов. геология*, 1971, № 11.
- Фаворская М.И., Томсон И.Н., Баскина В.А. и др. Связь магматизма и эндогенной минерализации с блоковой тектоникой. Изд-во "Недра", 1969.
- Францессон Е.В. Петрология кимберлитов. Изд-во "Недра", 1968.
- Хардер Г. Геохимия бора. Изд-во "Недра", 1965.
- Хитаров Д.Н. Изучение состава и особенностей газово-жидких включений в минералах на современном этапе. - В сб. "Минеральные микровключения. Изд-во "Наука", 1965.
- Хитаров Н.И. и др. Сравнительная характеристика растворимости воды в базальтовых и гранитном расплавах. - *Геохимия*, 1959, № 5.
- Хитаров Н.И., Слуцкий А.Б., Пугин В.А., Ревин Н.И., Солдатов И.А. Высокоглиноземистый базальт, механизм его плавления и кристаллизации на больших и малых глубинах. - *Геохимия*, 1971, № 9.
- Хлопин В.Г. Распределение электролита между твердой кристаллической и жидкой фазами. - *Труды Гос. радиового ин-та*, 1938, 4.
- Ходаковский И.Л. Характеристика гидротермальных растворов по включениям в минералах. - В сб. "Минералогическая термометрия и барометрия". Изд-во "Наука", 1965.
- Ходаковский И.Л., Рыженко Б.Н., Наумов Г.Б. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (температурная зависимость теплоемкости ионов в водных растворах). - *Геохимия*, 1968, № 12.
- Ченцов И.Г. Иمالкинское месторождение касситерита. - *Труды ИГН АН СССР*, 1941, вып. 59.
- Черепанов В.А. Бор в кимберлитах и меймечитах Сибири. - *Докл. АН СССР*, серия геол., 1967, 172, № 3.
- Четвериков С.Д. Руководство к петрохимическим пересчетам. Госгеотехиздат, 1968.
- Чухров Ф.В. Минералогия и зональность Восточного Коунрада. - *Труды ИГЕМ*, 1960, вып. 50.
- Шергина Ю.П. Изучение распределения изотопов бора в минералах и горных породах. М., 1970.
- Шипулин Ф.К. Интрузивные породы Юго-Восточного Приморья и связь с ними оруденения. - *Труды ИГЕМ*, вып. 8, 1957.
- Штемпрок М. Генетические проблемы оловянно-вольфрамо-молибденовых месторождений Восточных рудных гор. - В сб. "Минералогия и геохимия вольфрамитовых месторождений". Изд-во ЛГУ, 1967.
- Шербаков Ю.Г. К расчету состава глубинных зон земли. - *Докл. АН СССР*, 1968, 183, № 6.
- Butler G. R. The geochemistry and mineralogy of rock weathering, the Lizard area, Cornwall. - *Geol. et Cosmoch. Acta*, 1953, 4, N 4.
- Cann J.R. Spolites from the Carlsberg Redge, Indian ocean. - *J. Petrol.*, 1969, 10, N 1.
- Cz a manske G.R., Roedder E., Burns F. Neutron activation analysis of fluid inclusions for copper, manganese and zinc. - *Science*, 1963, 140, N 26.
- Dewey J., Flett J. On some British pillow lawas and the rocks associated with them. - *Geol. Mag.*, 1911, 8.

- Dowson J.B. Basutoland kimberlites. — *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1962, 73, N 5.
- Engel A.E.J., Engel C.G., Havens R.G., Chemical characteristics of the oceanic basalts and the upper mantle. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1965, 76.
- Fordes R.B. The comparative chemical composition of eclogite and basalt. — *J. Geophys. Res.*, 1965, N 6.
- Green T.H., Ringwood A.E. Mineral assemblages in a model mantle composition. — *J. Geophys. Res.*, 1963, 68.
- Green R.H., Ringwood A.E. Origin of the calc-alkaline igneous rocks suite. — *Earth Planet Sci. Lett.*, 1966, 1, N 5.
- Hemley J.I. Some mineralogical equilibria in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. — *Amer. J. Sci.*, 1959, 257.
- Hemley J.I. Some mineralogical equilibria in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. — *Geol. Surv. Prof. Paper*, 424-D, 1961.
- Holmes A.A. A contribution to the petrology of kimberlite and its inclusions. — *Trans. Geol. Soc.*, S. Africa, 39, Johannesburg, 1937.
- Konta J. The crystallisation temperatures of the minerals of Cinnwald. — *Bull. Int. Acad. Tech. Sci.*, 1950, 51.
- Kuno H., Aoki K.J. Chemistry of ultramafic nodules and their bearing on the origin of basaltic magmas. — *Phys. Earth Planet Interiors*, 1970, 3.
- Kushiro J., Aoki K. Origin of some eclogitic inclusions in kimberlite. — *Amer. min.*, 1968, 53, N 7-8.
- Landergren S. Contribution to the geochemistry of boron. — *Ark. Kem. Min. Geol.*, 1945, 19A, N 25.
- Little W.M. Inclusions in cassiterite and associated minerals. — *Econ. geol.*, 1960, 55, N 3.
- Marey G.W. The solubility of solids in gases. — *Econ. Geol.*, 1957, 52, N 3.
- Mason B. Eclogite xenoliths from volcanic breccia at Kakanui New Zealand. — *Contrib. Min. Petrol.*, 1968, 19.
- Miholic S. Tin in some samples of plutonic rocks. — *Bull. Soc. Chim.*, Belgrade, 1949, N 14.
- Melson W.G., T.J.H. Van Andel. Metamorphism in the Mid-Atlantic Ridge, 22 N latitude. — *Marine Geol.*, 1966, N O.
- Nicol A.W., Roy R. Some observations on the system muscovite-paragonite. — *Canad. Geol. Earth Sci.*, 1965, 2.
- Nockolds S.R. Average chemical composition of some igneous rocks. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1954, 65.
- Onishi H., Sandell E.B. Meteoritic and terrestrial abundance of tin. — *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 1957, 12, N 3.
- Puchner H.F., Holland H.D. Studies of the Providencia area, Mexico; III Neutron activation analyses of fluid inclusions from Noche Buena. — *Geol.*, 1966, 61, N 8.
- Read J.J. Petrology of the lower Mesozoic rocks of the Wellington district. — *New Zealand Geol. Surv. Bull.*, 1957, N 57.
- Ringwood A.E. The chemical composition and origin of the Earth in: *Advances in Earth Science*. — M.J.T. Press, Cambridge, Mass, 1966.
- Roy R., Sand L.B., Osborn E. Stability relations of some minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. — *Econ. Geol.*, 1957, 52, N 2.
- Sawkins F.J. Preliminary fluid inclusions studies of the mineralization associated with the Hercynian granites of Southwest England. — *Transactions I. Section B of the Inst. Mining and Metallurgy*, 1966, 75.
- Sundias N. On the spilitic rocks. — *Geol. Mag.*, 1930, 67.
- Seggerson E.P. Eclogite nodules associated with alkaline olivine basalts, Kenya. — *Geol. Rundschau*, 1968, 57, N 3.
- Smith F.G. Laboratory testing of pneumatitic deposits. — *Econ. Geol.*, 1949, 44, N 7.
- Takenouchi S., Kennedy G.C. The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. — *Amer. J. Sci.*, 1965, 263, N 5.

- Thompson G., Melson W.G. Boron contents of serpentinites and metabasalts the oceanic crust implications for the boron cycle in the oceans. – *Earth and Planet. Sci Lett.*, 8, 1970, 8, N 1.
- Vallance T.G. Concerning spilites. – *Proc. Linnean. Soc N.S. Wales*, 1960, 78.
- Wells A.K. The nomenclature of the spilite suite. Pt. 2. The problem of the spilites. – *Geol. Mag.*, 1923, 60.
- White D.E. Metal contents of some geothermal fluids. Symposium – Problems of postmagmatic ore deposition, v. II. Prague, 1965.
- Wyart J. Hydrothermal synthesis of minerals. – *Dis. Faraday Soc.*, 1949, N 5.
- Yedwab Characterisation spectrochimique des granites. – *Bull. Soc. Belg. Geol.*, 1955, 64, f. 3.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Металлоносность гранитоидов и основные черты металлогении олова	5
О проблеме источника рудного вещества гидро- термальных месторождений	53
Геохимическая характеристика оловяносных гидротермальных растворов	74
Формы переноса олова в гидротермальных растворах, условия его миграции и отложения	113
Геохимический метод прогнозной оценки олово- рудных зон на глубину	130
Литература	142

Валерий Леонидович Барсуков

ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОХИМИИ ОЛОВА

Утверждено к печати

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

Редактор издательства М.И.Азизян

Художественный редактор В.Н.Тикунев

Технический редактор Л.М.Сурикова

Подписано к печати 2/Х1-73 г. Формат 60x90 1/16

Бумага № 1 Усл. печ. л. 9,5 п. л. + вкл. Уч. -изд. л 11,82

Т-09869 Тираж 1150 экз. Тип. зак. 660

Цена 1 р. 18 к.

Книга издана офсетным способом

Издательство "Наука", 103717 ГСП
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

1-я типография издательства "Наука".
Ленинград, 199034, 9-я линия, 12

Исправления

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
5	10 сн.	Дурдугуй	Дурулгуй
40	Заголовок табл. 10	(h)	(n)
42	4 сн.	, Zn, Ag,	, Zn, Au, Ag
50	12 сн.	р. Рейкьянес)	хр. Рейкьянес)
98	3 сн.	Zn - 0,3,	Zn - 0,3
108	3 св.	$\cdot 10^7$	$\cdot 10^{-7}$
113	16 сн.	$(OH_6)^{2-}$	$(OH)_6^{2-}$
116	Подпись к рис. 33	20°C	200°C
127	Подпись к рис. 40	- SiO ₂	- SnO ₂
133	Формула (22)	$A \frac{F_{op}}{F_p} + B \frac{m_p}{m_{op}}$	$A \frac{Fe_{op}}{F_p} + B \frac{m_p}{m_{op}}$
139	7 св.	O=	Q=
141	Подпись к рис. 47	<15	15

В.Л. Барсуков. Основные черты геохимии олова

Гр. 18 к.

1051