

Ив. Ф. ГРИГОРЬЕВ и Е. И. ДОЛОМАНОВА

**НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО КРИСТАЛЛОХИМИИ И ТИПОМОРФНЫМ
ОСОБЕННОСТЯМ КАССИТЕРИТА РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА**

В 1945 г., под руководством академика С. С. Смирнова, нами было начато исследование минералогии касситерита из месторождений различных формаций. В связи с указанной темой, мы детально изучили типоморфные свойства касситерита разного генезиса не только районов СССР, но и заграничных месторождений, и получили большой сравнительный материал. Учитывая более широкое и самостоятельное значение полученных результатов по касситериту, чем это необходимо по теме, мы решили опубликовать в этой статье новые данные по кристаллохимии и типоморфным особенностям касситерита разного генезиса.

Изучение зависимости между физическими и химическими свойствами касситерита и его генезисом началось сравнительно недавно, с 1914 г. До этого времени производилось только морфологическое изучение касситерита без учета его происхождения. После 1914 г. исследователи как у нас, так и за границей пытались найти зависимость между кристаллографической формой касситерита и его генезисом. Было составлено много классификаций, но практически это не дало никаких положительных результатов, так как оказалось, что разные по температуре образования месторождения содержат одинаковые или очень сходные по формам и практически неразличимые кристаллы касситерита, или в одном и том же месторождении присутствуют различные по форме кристаллы касситерита. Только касситерит из пегматитовых жил легко выделялся по своей форме от касситеритов других типов месторождений. Но если учесть, что кристаллы касситерита в этом типе месторождений очень редки, то и это не имеет большого практического значения. Исследования химического состава касситерита хотя и позволили выделить некоторые характерные примеси в касситеритах, но из-за не точности подбора материала генетическое их значение не было выявлено достаточно точно.

Только после того, как академик С. С. Смирнов дал классификацию оловянных месторождений, проблема изучения типоморфных особенностей касситерита получила свое правильное направление.

На основании большого практического опыта известно, что наиболее ценными в промышленном отношении коренными месторождениями олова являются касситеритово-сульфидные, менее интересными касситеритово-кварцевые и редко промышленными бывают оловоносные пегматитовые жилы. Промышленное же значение россыпных месторождений олова обратное, т. е. наиболее интересными являются россыпи, связанные с разрушением касситеритово-кварцевых жил и в некоторых районах жил

оловоносных пегматитов. Вот почему все исследователи стремились найти простые критерии для распознавания касситерита из разных типов месторождений по окатим-либо характерным его признакам. Но, как известно, физические и оптические исследования касситерита не дали ничего положительного в этом отношении. Наиболее детальным и полным изучением типоморфных свойств касситерита в Советском Союзе в течение нескольких лет занимались А. М. Болдырева (1941), Г. Л. Вазбуцкий (1941), Я. Д. Готман (1941) и др. Результаты исследования Я. Д. Готмана и А. М. Болдыревой сходны, наблюдения их верны и большинство выводов совершенно справедливы, за исключением рассуждений о вхождении элементов-примесей в решетку касситерита, о причинах окраски и ее распределении в кристаллах касситерита и о генетическом значении элементов-примесей. Г. Л. Вазбуцкий при детальном изучении касситерита главное внимание обратил на выяснение возникновения «вторичных» окрасок и аномалии оптических свойств в касситеритах. В своей работе он утверждает, что первозданный касситерит всегда темный и на разных этапах минералообразования в результате воздействия на него элементов-вытяжек он обесцвечивается (элементы-красители вытягиваются из касситерита элементами-вытяжками). Эти его выводы искажают действительность, так как в природе ничего подобного не наблюдается. Он выделяет два типа окраски касситеритов — первичную и вторичную. Первичной он считает черную непрозрачную окраску и, может быть, темнокоричневую, а все более светлые окраски, в том числе и бесцветная, есть результат более позднего, вторичного, изменения первичной темной окраски, благодаря химическому воздействию на касситерит таких агентов, как F, B, Cl, S, O, H₂O, которые имеют большое химическое сродство с хромофорами, входящими в состав касситерита, и выносят их из кристалла касситерита уже после его образования. Этот вынос красящих веществ превосходит, по Г. Л. Вазбуцкому (1941), во все стадии процесса минералообразования, от «гипогенного до супергенного» включительно. Он считает, что каждый последующий этап минерализации все более и более обесцвечивал и изменял окраску касситерита, и «образовывались сплошные бесцветные поля взамен тонкополосчатого касситерита». Но «уточнить, к каким этапам гипогенного процесса относится изменение окраски, не представляется возможным, так как не намечается какой-либо определенной связи участков касситерита измененной окраски с обрастанием или пересечением жилками более поздних минералов — бесцветной слюды, кварца, хлорита и магнетита».

Если бы этот процесс в действительности существовал, то связь между фазами минерализации и изменением окраски касситерита была бы очевидной и не сомнительной, особенно в тех случаях, когда просмотрен такой обширный материал, которым располагал Г. Л. Вазбуцкий.

Кроме того, Г. Л. Вазбуцкий отмечает, что когда касситерит бывает «первично окрашен, то он двусосный, вторичное осветление ведет к уменьшению угла $2V$, а обесцвечивание почти всегда приводит к превращению двусосных участков в одноосные и при постепенном изменении окраски различных зон угол $2V$ меняется также постепенно». Двусосные кристаллы касситерита, по Г. Вазбуцкому и Добрэ, ромбической сингонии, так как погасают одновременно с одноосными.

Такое изменение оптических свойств касситерита в зависимости от окраски указывает на влияние примесей на кристаллооптические свойства касситерита, т. е. чем больше примесей в касситерите, тем больше становится угол $2V$, а если их нет, то никаких оптических аномалий не наблюдается.

Установленная же Я. Д. Готманом двуосность бесцветных кристаллов касситерита, очевидно, объясняется вхождением в кристалл касситерита не красящих примесей, которые нарушают общую стройность кристалла и вызывают оптические аномалии. Чем меньше количество примесей, тем меньше внутренняя деформация кристалла. Г. Л. Вазбуцкий также наблюдал включения рудных минералов — магнетита, пирита и гематита — в касситерите. Изучение электромагнитных свойств различно окрашенного касситерита позволило ему установить, что «смоляно-черный

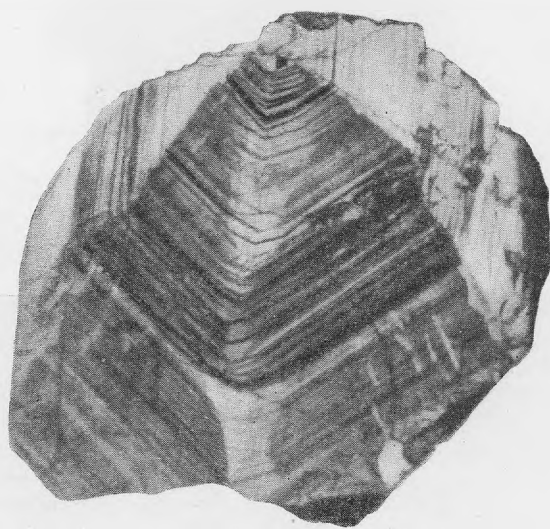


Рис. 1. Пирамиды роста кристалла касситерита имеют неровные границы. Отдельные грани то зарастают, то появляются снова. Минералы-примеси (темные зоны) неравномерно распределены по зонам и по разным граням.
Ув. 2.

касситерит является электромагнитным и при очень малой магнитной восприимчивости имеет довольно большой остаточный магнетизм. Более светлые участки тех же кристаллов не электромагнитны и все другие разновидности тоже». Он объясняет магнитные свойства включениями магнетита. Но нам кажется более вероятным, что эти включения относятся к вольфраму, исходя из двух фактов: 1) магнетит обладает наибольшей магнитной восприимчивостью по сравнению со всеми другими минералами, а остаточным магнетизмом обладают все изверженные породы, а следовательно, и входящие в них минералы; 2) химический анализ упомянутого касситерита дает содержание WO_3 в количестве, немного меньшем, чем Fe_2O_3 .

Таким образом, выделение Г. Л. Вазбуцким «первичной» и «вторичной» окрасок касситерита и механизм этого образования не соответствуют действительности. Да он и сам часто сомневается в интерпретации наблюдаемых им фактов. «Вторичная», бесцветная, окраска касситерита в действительности является первичной, т. е. характерной для химически чистого соединения SnO_2 , и только примеси, и именно красящие примеси, создают все разнообразие окрасок касситерита, а соединения и элементы,

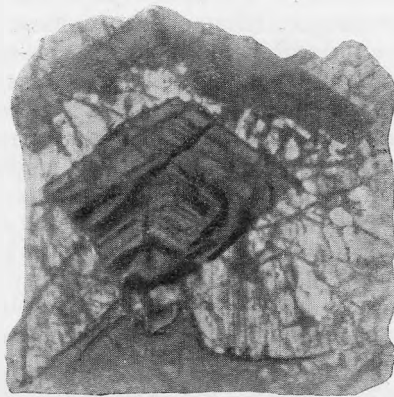


Рис. 2. Структура «песочных часов» в касситерите. Ув. 20.

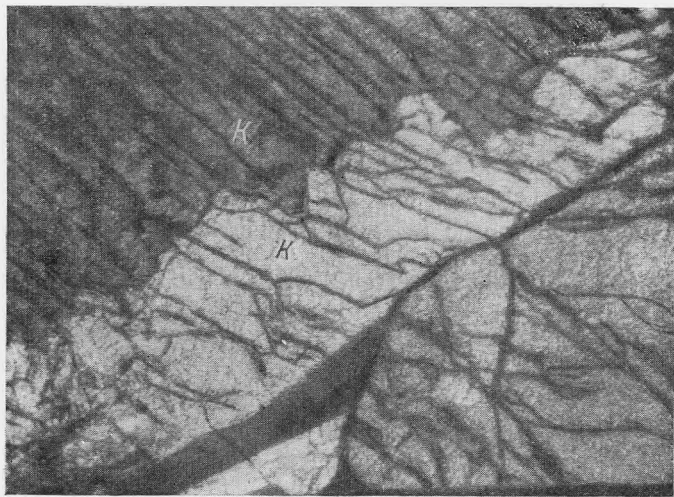


Рис. 3. Ступенчатая граница срастания двух граней кристаллов касситерита (*k*). Ув. 150; ник. +.

не являющиеся хромофорами, не влияют на окраску касситерита. Это с полной убедительностью можно проследить по многочисленным спектральным и химическим анализам различно окрашенных касситеритов из разных месторождений Советского Союза и зарубежных стран. Они наглядно показывают, что касситериты, содержащие только Si, Al, Ca, Mg, которые не вызывают окраску, остаются бесцветными, несмотря ни на какую деформацию решетки кристалла касситерита, но уже небольшая примесь Fe придает касситериту слегка желтоватый оттенок. Таким образом, всякая цветная окраска касситерита зависит от примесей. Но примеси не «выносятся» и не «привносятся», как это понимает Г. Л. Вазбуцкий, они входят в касситерит при росте его кристаллов, так как в природе процесс образования того или иного кристалла не идет изолированно от других, поэтому

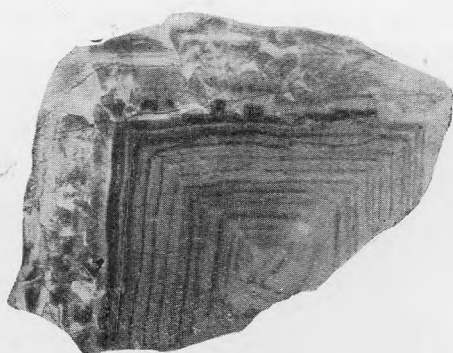


Рис. 4. Тонкозональный кристалл касситерита. Разрез, перпендикулярный оси Z . Ув. 4.

На разрезе видно, что грани a появившиеся в начале роста кристалла касситерита, позже зарастают. Большая часть кристалла касситерита кристаллизовалась в благоприятных неизменяющихся условиях, поэтому зоны роста более или менее ровные и примеси распределены в них равномерно. Внешняя часть кристалла то растворялась, то кристаллизовалась вновь и примеси в ней распределены неравномерно.

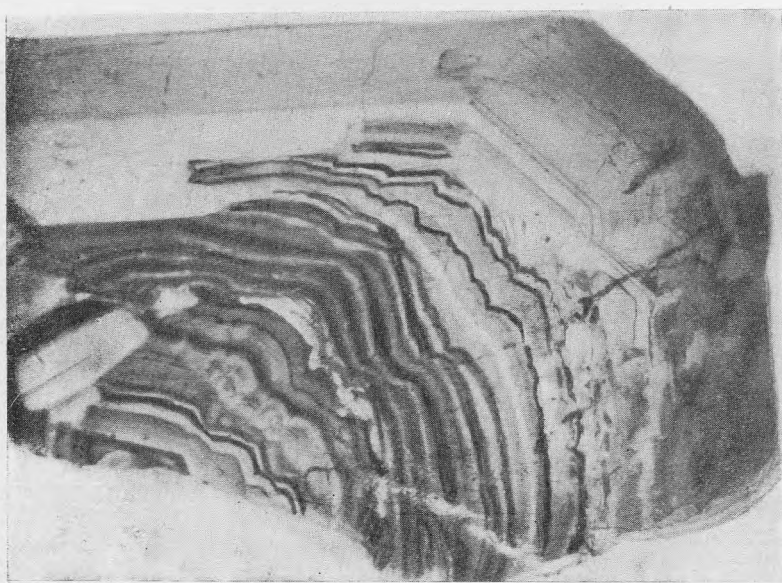


Рис. 5. На гранях призмы кристалла касситерита видны деформации граней роста, их растворение, зарастание и появление вновь (срезы, параллельные оси Z). Ув. 1,5.

и природные кристаллы никогда не бывают однородными, а всегда содержат в том или ином количестве примеси тех минералов или элементов, вместе с которыми они находились в расплаве или растворе.

Сложные вопросы роста кристаллов и распределение в них примесей, а равно связанное с этим изменение физических, электрических и оптических свойств кристаллов, в той или иной степени разрешены экспериментальными работами многих советских и зарубежных ученых.

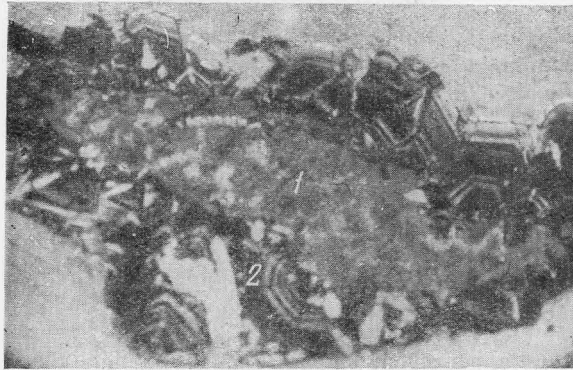


Рис. 6. Обломок грейзенизированного гранита (1) обрастает зональным касситеритом (2). Зоны касситерита без примесей — бесцветные, с примесями — окрашены в коричневатобурый цвет. Натур. вел.

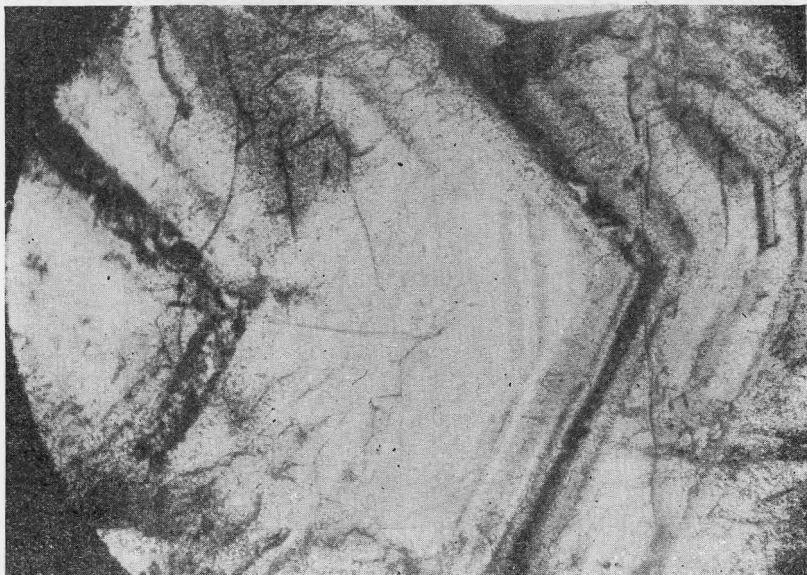


Рис. 7. Зональный касситерит. Черные зоны касситерита с большим количеством колумбита и вольфрамита. Серые зоны касситерита с небольшим количеством колумбита и вольфрамита. Рост граней касситерита прекращается, когда на них нарастают мелкие кристаллы вольфрамита и колумбита. Ув. 30; без анализатора.

Образование всякого минерала начинается с возникновения зародышевого кристалла. При постоянных условиях роста кристалла, грани его соответственно увеличиваются и перемещаются параллельно самим себе. В пространстве растущая грань образует в теле кристалла «пирамиду» нарастания этой грани, обращенную вершиной к центру роста кристалла (рис. 1). При этом кристаллы призматического габитуса приобретают

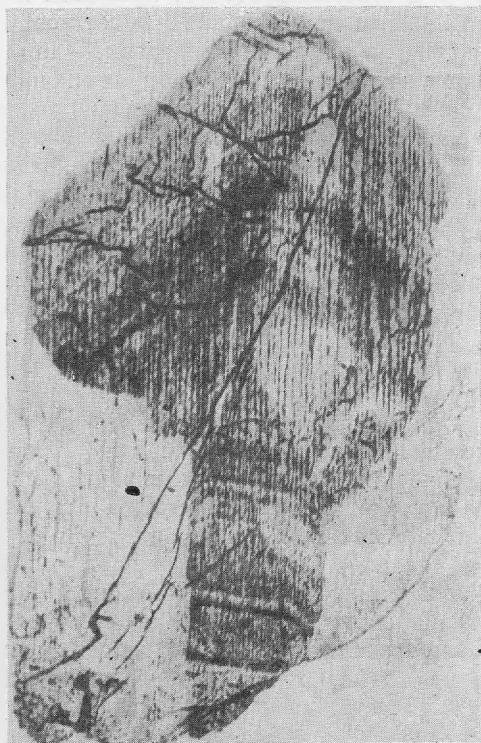


Рис. 8. Тонковональный кристалл касситерита. Разрез параллельный оси Z . Ув. 6,5.

структуру «песочных часов», отлично видную на ориентированных срезах кристаллов (рис. 2). Граница раздела между пирамидами нарастания, благодаря колебаниям скорости роста граней, имеет ступенчатый вид. Ширина этих ступеней отвечает толщине однородного выросшего на грань слоя (рис. 1, 2, 3). Вследствие неполного структурного соответствия кристаллической решетки, в присутствии примесей, на границе между пирамидами нарастания возникают внутренние напряжения в кристалле и приводят к уменьшению механической прочности кристалла.

В природе грани кристаллов часто изогнуты, изломаны, вследствие прерыва процесса кристаллизации процессом растворения (рис. 4, 5) или механической деформацией. Нередко можно наблюдать случаи, когда условия роста кристаллов касситерита, очевидно, нарушались и прерывались, и росший в одном направлении и имеющий небольшое количество примесей кристалл касситерита обрастает касситеритом с другой оптической ориентировкой и с большим количеством примесей. Присутствие

красящих примесей дает возможность ближе познакомиться с историей образования кристаллов и теми изменениями, какие они претерпевают за время роста.

Изучая касситериты из разных месторождений, заметили, что все они, кроме бесцветных, независимо от типа месторождения, содержат то или иное количество примеси рудных и нерудных минералов, располагающихся по зонам роста кристаллов касситерита (рис. 6, 7). Кроме того, была отмечена приуроченность некоторых примесей к определенным граням касситерита и большая концентрация некоторых примесей на одних гранях — а (100), е (101), и меньшая на других — m (110), s (111). В другом типе кристаллов примеси концентрируются на гранях пирамиды е (101) и s (111), а грани призмы m (110) и а (100) не содержат их.

Поэтому материал для исследований пришлось отбирать селективно в отношении цвета и применительно к стадиям минералообразования. Одновременно пришлось искать методы для определения минерального вида указанных примесей, так как размер наибольших из них определяется микронами и редко достигает сотых долей миллиметра; размер наименьших, очевидно, настолько мал, что невидим под микроскопом и только одинаковая окраска, вызываемая ими в обоих случаях, помогает установить присутствие примесей даже там, где они не видны из-за малого своего размера (рис. 8).

Исследования рудных минералов обычными методами минераграфии не увенчались успехом, так как размеры их весьма малы и они не травмились обычно употребляемыми реактивами. При изучении данных спектральных и химических анализов различных касситеритов, возникло предположение, что в касситеритах присутствуют вольфрамит и колумбит.

Чтобы доказать присутствие в о л ь ф р а м и т а, пришлось подвергнуть аншлифы из касситерита химической обработке, в результате которой на микровростках вольфрамитовых пластинок получилась пленка CaWO_4 .

Обработанный таким образом аншлиф был облучен катодными лучами и было установлено присутствие CaWO_4 во многих участках аншлифа.

При облучении катодными лучами в некоторых местах касситерита было замечено яркое свечение в виде призмочек и точек, различимых только в бинокулярную лупу. Подобным свечением, как известно, обладают циркон, апатит и волластонит. В нашем случае это обусловлено было цирконом и кварцем. Включения этих минералов были обнаружены также при изучении шлифов из касситерита под микроскопом.

Присутствие к о л у м б и т а было доказано иным путем. Исходя из факта, что он более тугоплавок, чем касситерит, мы решили выделить колумбит из касситерита, восстановив касситерит до металлического олова при высоких температурах электрической печи в токе водорода.

Удаление большей части олова из раствора после разложения касситерита производилось упариванием досуха с HCl (уд. вес 1,12) в присутствии бромистоводородной кислоты. Такая обработка была повторена 5—6 раз. В полученном осадке осталось несколько миллиграммов олова, повидимому, вследствие образования оксихлорида олова. В сухом виде осадок представлял собой серовато-белую чрезвычайно мелкозернистую порошковатую массу с мельчайшими кристалликами черного минерала. Этот черный минерал был отобран нами на спектральный анализ. Были также проанализированы весь осадок в целом и фильтрат после удаления осадка. Оказалось, что фильтрат не содержит ни Nb, ни Ta, а черный минерал по своему составу является колумбитом. Рентгеноструктурный анализ этого минерала (табл. 1), произведенный в Лаборатории Института кристаллографии АН СССР Е. Н. Беловой, также подтвердил принадлеж-

Таблица 1

Рентгено структурный анализ колумбита, выделенного из черного касситерита (обр. № 1217)

Интенсивность линий	γ°	d	Интенсивность линий	γ°	d
Слабая	15°	3,733	Средняя	38°21'	1,537
Средняя	16°36'	3,310	Оч. слабая	39°48'	1,489
Сильная	18°39'	2,971	Слабая	40°42'	1,463
Средняя	21°57'	2,535	»	41°03'	1,453
»	23°42'	2,360	Оч. слабая	43°03'	1,400
Оч. слабая	27°12'	2,180	»	43°48'	1,381
Средняя	30°06'	1,895	Слабая	50°21'	1,240
Слабая	31°09'	1,837	»	54°27'	1,221
»	32°33'	1,766	Средняя	53°15'	1,194
Оч. сильная	33°39'	1,734	Слабая	57°39'	1,134
Слабая	34°51'	1,664	»	59°00'	1,117
Оч. слабая	36°33'	1,596	»	60°33'	1,00

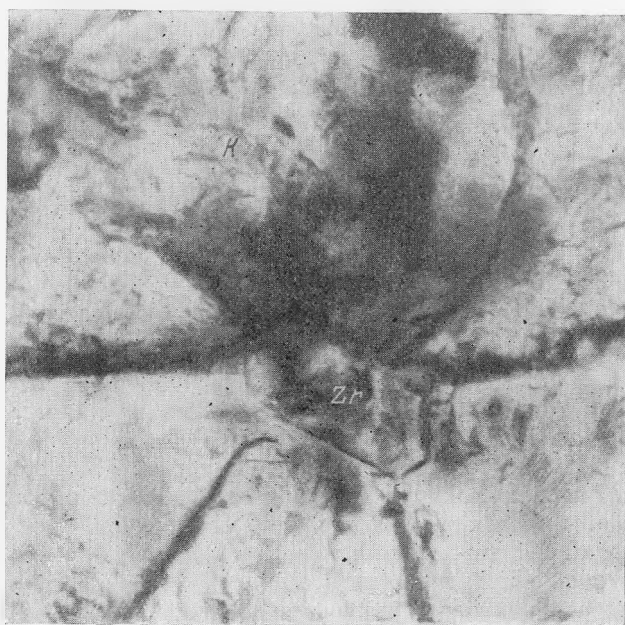


Рис. 9. Включения циркона (Zr) в кристалле касситерита (k). Ув. 1500; без анализатора.

ность его к группе колумбита, по всей вероятности, к тетрагональной его разновидности (Н. В. Белов, 1947). Таким образом, полностью доказано, что Nb и Ta, а также связанные с ними Fe и Mn, не являются изоморфной примесью элементов в решетке касситерита, вследствие сходства их ионных радиусов, как предполагали другие исследователи, а целиком входят в минерал колумбит, нарастающий на зонах роста кристаллов касситерита.

В 1949 г. Ньюхаус и Нолл (Newhaus, Noll, 1949) опубликовали результаты своих исследований окраски и кристаллохимии касситерита из африканских, австралийских и европейских месторождений. На основании спектрального и рентгеноструктурного анализов они пришли к выводу, что выделенный ими из касситерита осадок представляет собой минерал изоморфного ряда моссита — тапиолита — ильменорутила — стрюверита, которые также изоструктурны и с касситеритом и обуславливают различную окраску последнего. Предположения и выводы авторов согласуются с нашими выводами о том, что главные элементы-примеси входят в касситерит не в виде изоморфных элементов-примесей, а в виде изоструктурных минералов-примесей и они обуславливают окраску касситерита.

Присутствие циркона (рис. 9) в разных касситеритах нам удалось доказать оптическим путем при сильных увеличениях, причем циркон ориентирован совершенно так же в кристалле касситерита, как и колумбит (рис. 13).

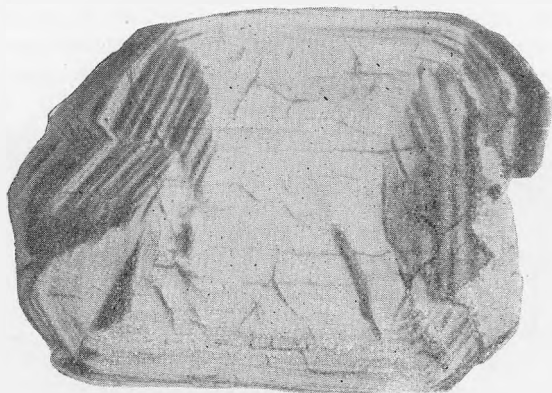


Рис. 10. Хромофоры-примеси располагаются на гранях пирамиды кристалла касситерита. Разрез, параллельный оси Z . Ув. 2,5.

В касситерите присутствуют и мельчайшие кристаллы рутила, обнаруженные нами под микроскопом в прозрачных шлифах.

Переходя далее к окраске касситерита, необходимо отметить, что существует несколько взглядов на происхождение окраски:

1. Хромофоры являются изоморфной примесью.
2. Хромофоры являются тонкодиспергированной примесью, размещенной между атомами при кристаллизации.
3. Окраска зависит от механической примеси, различной под микроскопом (Вазбуцкий, 1941).
4. Окраска зависит от деформации решетки, которую производят в ней примеси (Готман, 1941).

Наши наблюдения показывают, что окраска кристаллов касситерита является аллохроматической и зависит от окрашенных минералов-примесей.

Касситериты из грейзенизированных пегматитовых жил обычно окрашены в черный цвет и часто в отдельных местах просвечивают бурым и красным цветом.

Под микроскопом они окрашены в вишнево-бурый цвет и резко плеохроируют, меняя интенсивность окраски, а иногда и цвет ее. Наличие ориентированно поглощенной примеси создает в кристалле

плеохроизм. Размеры минералов-примесей разнообразны, поэтому в одних случаях мы видим и сами минералы и окраску вокруг них, в других случаях—только окраску (рис. 4, 10).

Во многих случаях удается наблюдать, что некоторые минералы-примеси служат центрами окрашивания.

Вблизи них окраска более интенсивная (вишнево-красного цвета), чем вдали от них, и она ослабевает постепенно по мере удаления от минерала-примеси. Расположение окраски вокруг рудных минералов-примесей напоминает собой «плеохроичные дворники», но в отличие от них окраска не распределяется во все стороны с одинаковой степенью интенсивности, а располагается неправильными «пятнами», часто вытянутыми в одном или нескольких направлениях.

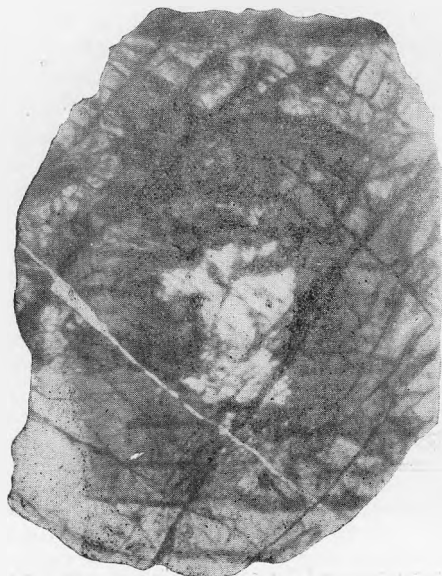


Рис. 11. Количество примесей больше во внешних зонах кристаллов касситерита, чем во внутренних. Разрез, перпендикулярный оси Z. Ув. 4.

Такая окраска свойственна также касситеритам из жил касситеритово-кварцевой формации, но не наблюдается в касситеритах из касситеритово-сульфидных жил.

В других, более редких случаях, мы наблюдаем обесцвеченный ореол вокруг кристалла рудного минерала-примеси, а окраску на некотором расстоянии от него. Это явление можно объяснить тем, что некоторые минералы при кристаллизации жадно вытягивают из окружающего их раствора все необходимое для своего построения, и свободный от примеси касситерит кристаллизуется бесцветным вокруг них.

Наибольшее разнообразие окрасок наблюдается в касситеритах из кварцево-касситеритовых жил: черная, серая, коричневая разной интенсивности, оранжевая, лимонножелтая, розовая, зеленая, белая, редки бесцветные участки и зоны. При этом часто бывает так, что одни пирамиды роста окрашены в один цвет, а другие — в другой, или на одной и той же пирамиде роста в отдельных ее зонах наблюдаются две и реже три окраски, но распределены они обычно неравномерно: одна преобла-

дает в одной части, другая — в другой, или же присутствуют совместно и накладываются друг на друга. Наиболее широко распространена коричневая окраска кристаллов касситерита.

Черная окраска кристаллов касситерита обусловлена большим или меньшим количеством рудных минералов-примесей, и в том случае, когда их много и они относительно крупные, кристаллы касситерита не просвечивают, а когда количество их невелико и распределяются они неравномерно, касситерит обычно просвечивает в тех местах, где их мало или они отсутствуют.

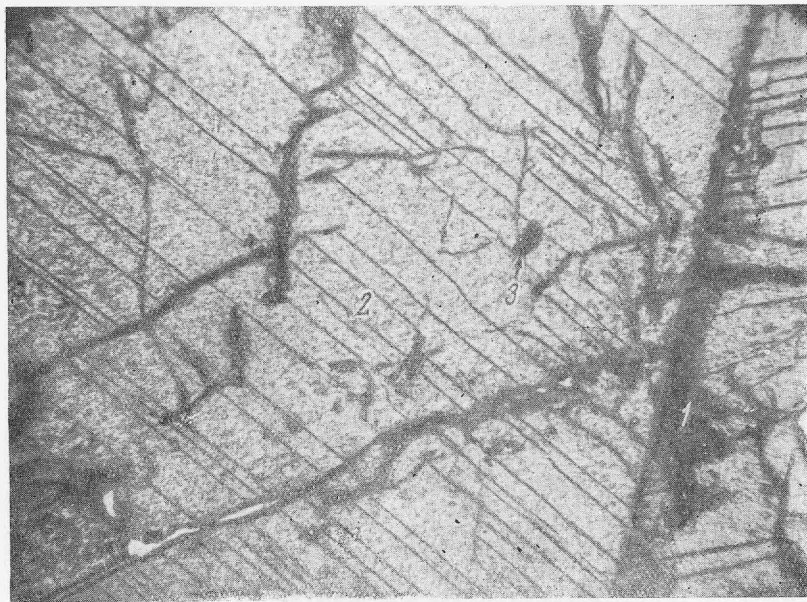


Рис. 12. Видиальные грани (1) вдоль двойникового шва касситерита (2). Рудный минерал (3). Ув. 10; без анализатора.

Серая окраска касситерита обычно обусловлена присутствием тонкодисперсного вольфрамит, отдельные кристаллы которого неразличимы под микроскопом. Плеохроизма в таких участках не наблюдается.

Вишнево-бурая (или красная) окраска свойственна касситеритам из пегматитовых жил, часто отдельными участками она наблюдается и в касситеритах из кварцево-касситеритовых жил и отсутствует в касситеритах из сульфидно-касситеритовых жил. Учтя химический состав минералов-примесей в кристаллах касситерита этого типа, можно более уверенно связывать вишнево-бурую окраску с присутствием колумбита.

Розовая окраска обусловлена, очевидно, более или менее равномерным распределением тонкодисперсного колумбита по зонам роста кристалла касситерита, так как тон окраски тот же, но интенсивность слабее.

Бутылочно-зеленая окраска касситерита, очевидно, зависит от присутствия тонкодисперсной примеси манганомоссита. Она очень редкая и наблюдается в касситеритах из пегматитовых жил.

Коричневая окраска имеет много оттенков. Она, вероятно,

вызывается присутствием минералов изоморфного ряда ильменорутила — манганомоссита. Коричневая окраска наблюдается в касситеритах из касситеритово-кварцевых жил.

Л и м о н н о ж е л т а я окраска широко распространена в касситерите из касситеритово-сульфидного типа жил и редко в касситерите касситеритово-кварцевой формации. Проанализированный нами лимонножелтый касситерит с различных месторождений не содержит ни колумбита, ни вольфрамита, но в значительном количестве в нем присутствует гематит.

Б е л ы й и б е с ц в е т н ы й к а с с и т е р и т почти не содержит примесей, вызывающих окраску, и химические анализы показывают содержание SnO_2 в них до 99%.

И з м е р е н и я к о э ф ф и ц и е н т а п о г л о щ е н и я света различно окрашенных зон касситерита показали также, что окраска касситерита не связана с хромофором-элементом.

Пестроту окраски (пятнистость) создают так называемые паразитические пирамиды нарастания вицинальных граней (второстепенная скульптура граней), которые имеют совершенно иную способность поглощать примеси, чем сама основная грань. Эти паразитические грани могут возникнуть при перерыве кристаллизации и также исчезнуть. Сущность этого явления еще не вполне выяснена. Наиболее часто вицинальные грани наблюдаются вдоль двойниковых швов кристалла (рис. 12). Случайные срезы описанных кристаллов касситерита дают все те «неправильные» и «извилистые» пятна окраски, о которых упоминают исследователи, изучавшие касситериты.

Утверждение другими исследователями (Вазбуцкий, 1941), что «пятнистая» окраска касситерита не имеет никакой закономерности расположения в кристаллах, происходит, очевидно, в результате недоучета условий роста касситерита и случайности среза кристалла при шлифовании. Ориентированные срезы вполне убеждают нас в том, что окраска связана с примесями посторонних минералов в касситерите и распределяется по зонам роста кристалла и по вицинальным граням.

Зонарное распределение окраски по кристаллографическим направлениям кристалла особенно хорошо видно при включении линзы Лазо, так как яркий пучок света «уничтожает» высокий рельеф касситерита, и тогда отчетливо видны, в некоторых случаях, включения и характер их расположения (рис. 13, 14, 15).

Исследование касситерита показало, что минералы-примеси располагаются в зонах роста обычно неравномерно и ориентированы в них различным образом (рис. 14). Когда кристаллы колумбита и вольфрамита имеют идиоморфные очертания, то можно видеть, что они нарастают на определенные грани кристалла касситерита также вполне определенными гранями: гранями пинакоида с (001) на грани а (100) касситерита и гранями призмы на грани m (110) (рис. 13, 14, 16). Такое нарастание происходит потому, что наблюдается геометрическое сходство структур отдельных граней и параметры их плоских сеток близки. Это явление известно как «псевдоизоморфизм». Часто также можно видеть, что одни грани кристаллов касситерита окрашены сильнее, чем другие, или окраска их отличается по цвету. В последнем случае происходит избирательное поглощение минералов-примесей гранями кристалла касситерита, и если эти минералы-примеси являются красителями, мы видим секториальное распределение окраски (рис. 1, 2, 5). Распределение минералов-примесей в последующих слоях, нарастающих на кристалл, зависит от условий кристаллизации. Относительное содержание минералов-примесей в кристалле, вероятно, пропорционально отношению концентраций обоих

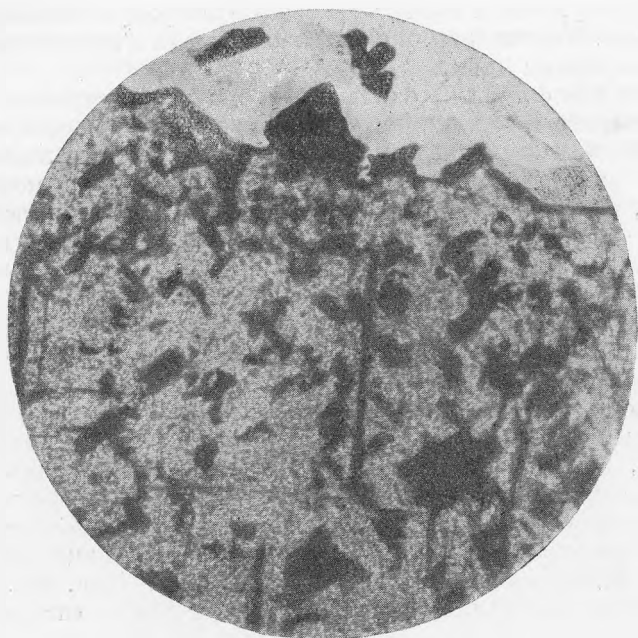


Рис. 13. Закономерное расположение кристаллов колумбита (черное) по границам роста касситерита (серое).
Ув. 100; без анализатора.



Рис. 14. Нарастание кристаллов колумбита (черное) различными гранями на различные же грани кристалла касситерита (k). Ув. 90; без анализатора.



Рис. 15. Между рудными минералами (черное) в зонах касситерита часто остаются промежутки, заполненные кварцем (белое). Ув. 10; без анализатора.

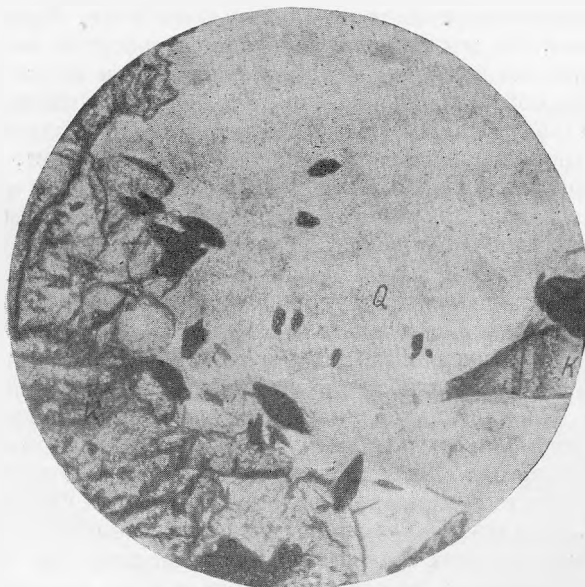


Рис. 16. Нарастание кристаллов рудного минерала (черное) на касситерит (*k*) и обрастание их касситеритом; *Q* — кварц. Ув. 100; без анализатора.

компонентов в момент отложения каждого слоя кристалла. Отношение меняется в зависимости от изменения физико-химических условий. При медленной кристаллизации наблюдается более равномерное распределение примесей (рис. 8), а при быстрой — менее равномерное. При этом, если примешивающийся компонент начал кристаллизоваться раньше, то во внутренних зонах кристалла-хозяина его будет больше, чем во внешних, вследствие обеднения раствора примесью (рис. 17). Наоборот, если минерал-примесь начал кристаллизоваться к концу формирования кристалла-хозяина, то количество его во внешних зонах будет больше, чем во внутренних (рис. 10, 11). Более или менее закономерное чередование зон, содержащих то больше, то меньше примесей, может быть также объяснено поступлением новых порций раствора, которые периодически приносят к растущему кристаллу различные растворенные компоненты и могут осаждать их на гранях кристалла. При этом различные примеси адсорбируются в разном количестве на разных гранях кристалла, или концентрируются у ребер и вершин кристаллов, где адсорбционная энергия больше (рис. 10), и в дефектах кристаллов касситерита (рис. 10, 18). Минералы-примеси влияют на изменение скорости роста граней и, следовательно, на габитус кристаллов. Поэтому, очевидно, благодаря сходным условиям кристаллизации, кристаллы касситерита из месторождений касситеритово-кварцевой и касситеритово-сульфидной формаций не удалось разделить по габитусу в зависимости от генераций, а кристаллы касситерита из пегматитовых месторождений отличаются по габитусу легко, так как условия кристаллизации их существенно различны. Наши исследования показали, что если рудные растворы заполняют открытые полости и образуют рудные жилы и прожилки, то кристаллы касситерита в них имеют призматический габитус, а если рудные растворы производят метасоматическое замещение пегматитовых жил, гранитов, сланцев и других пород, то кристаллы касситерита имеют бипирамидальный габитус. Кроме того, необходимо учитывать, что мы часто имеем дело с агрегатом мелких кристаллов, которые кристаллизовались одновременно или почти одновременно и поэтому степень совершенства той или иной грани, возможность ее появления и количество граней будут зависеть от того, насколько свободно рос кристалл касситерита, от скорости падения температуры, от количества примесей, а может быть и от их качества. Поэтому в одном и том же месторождении встречаются различно ограненные кристаллы касситерита (рис. 19) и наблюдается отличие по форме кристаллов касситерита во вмещающих породах от кристаллов в рудных жилах. В первом случае касситерит имеет бипирамидальную форму, а во втором — коротко призматическую. В шлифах же нередко можно наблюдать появление и зарастание отдельных граней кристаллов касситерита в процессе роста кристалла при изменении химического состава окружающего раствора (рис. 7).

Весь только что описанный ход кристаллизации и возможные отклонения от него отчетливо можно проследить по ориентированным срезам кристаллов касситерита. Почти на всех исследованных образцах установлены два типа кристаллов касситерита: один темный снаружи и светлый внутри (рис. 11, 18) и другой — светлый снаружи и темный внутри (рис. 17).

Обычно в обоих случаях светлая окраска маскируется темной и макроскопически в кристалле может быть обнаружена не всегда, а на тонких срезах выявляется вполне отчетливо. В большинстве же кристаллов или окрашены одни грани, а другие нет, или одна и та же грань и даже отдельная зона грани кристалла окрашена либо в конце, либо в начале кристаллизации.

При исследовании морфологии касситерита и интерпретации полу-

ченных данных необходимо также иметь в виду температурные условия кристаллизации его. Так, например, данные, полученные Н. П. Ермаковым (1944) и иностранными учеными (Twenhofel, 1947) при исследовании флюорита, указывают на то, что один и тот же кристалл кристаллизуется при разных температурах, и иногда разница температур образования внутренних и внешних зон кристалла бывает значительной. Все это говорит о длительности роста кристаллов во времени и о возможности включений в них разнообразных минералов.

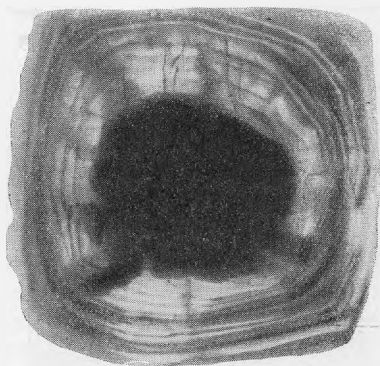


Рис. 17. Рудные минералы (черные) приурочены к внутренним зонам кристалла касситерита. Разрез, перпендикулярный оси Z. Ув. 4.

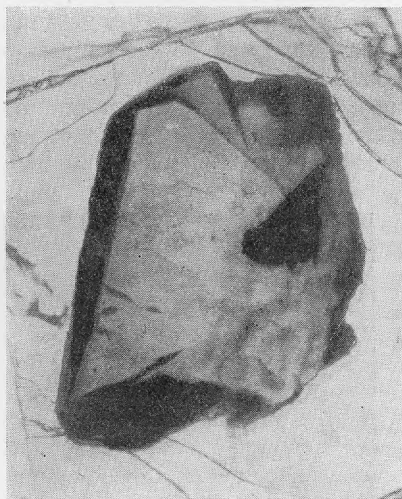


Рис. 18. Количество примесей больше во внешних зонах (черное) кристаллов касситерита, чем во внутренних. Разрез, параллельный оси Z. Ув. 4.

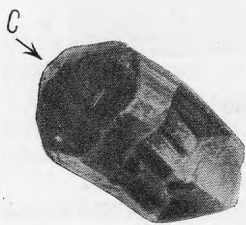


Рис. 19. Коленчатый двойник различно ограниченных кристаллов касситерита (в одном кристалле грань «с» — пинакоид — присутствует, в другом отсутствует). Ув. 2.

Обычно наблюдаемые в кристаллах касситерита разнообразные трещины и пустотки образуются или при тектонических деформациях кристалла или в связи с минералами-примесями, нарастающими на зоны роста кристаллов касситерита. В тех случаях, когда размер таких примесей относительно большой и количество их значительное, количество пустот и трещинок в кристаллах увеличивается.

Некоторые из этих пустот и трещин заполнены чешуйками слюды, кварцем, другие остаются открытыми (рис. 15). С этим же явлением связано и проявление спайности в кристаллах касситерита, которая весьма отчетлива в кристаллах, не содержащих минералов-примесей (рис. 20), или содержащих их в небольшом количестве, и незаметна в кристаллах с большим количеством примесей.

Наличием этих дефектов в касситерите и слабой связью минералов-примесей с касситеритом можно объяснить большую хрупкость кристаллов касситерита, содержащих много примесей, и незакономерное изменение удельного веса различно окрашенного касситерита, которое отмечается всеми исследователями.

Как при кристаллохимическом изучении, так и при изучении общего химизма касситеритов материал пришлось отбирать, строго придерживаясь двух принципов: 1) разной окрашенности зон кристаллов и 2) разных стадий минералообразования. Детальное исследование касситерита показало, что почти во всех оловорудных месторождениях обнаруживается по несколько стадий минерализации. Так, например, в пегматитовых жилах, подвергшихся грейзенизации, касситерит, который имеет дипирамидальный габитус, содержит большое количество ниобия и окрашен в черный цвет. В некоторых пегматитовых жилах касситерит образует мелкие прожилки с кварцем, и в этом случае касситерит обладает чертами касситеритово-кварцевого типа: призматическим габитусом, буровато-коричневым цветом, малым содержанием ниобия и наличием вольфрама.



Рис. 20. Отчетливая спайность в бесцветном кристалле касситерита.
Ув. 10.

Пегматитовые жилы являются в обоих случаях только вмещающими породами. Или, например, в некоторых зарубежных оловорудных месторождениях имеются три стадии минерализации: касситеритово-топазовая, касситеритово-кварцевая, касситеритово-сульфидная; касситериты всех трех стадий обладают своими чертами, свойственными этим стадиям минерализации. В некоторых касситеритово-сульфидных месторождениях слабо проявляется касситеритово-кварцевая минерализация, и в этих месторождениях обнаруживаются касситериты двух типов. В скарновых месторождениях касситерит выделялся в разные стадии минерализации — или в касситеритово-кварцевую, или в касситеритово-сульфидную, и при наличии этих обеих стадий касситерит будет двух типов. Скарны здесь являются только вмещающими породами. В работах ряда исследователей нередко также случаи, когда некоторые месторождения приводятся как касситеритово-сульфидные, а изложенные данные по касситериту указывают на принадлежность их к касситеритово-кварцевому типу, и наоборот. Это

происходит, видимо, потому, что касситерит брался для исследования не в строгой связи со стадиями минерализации.

Из спектральных и химических анализов касситеритов разного генезиса можно сделать вывод, что из большого числа химических элементов, входящих в касситерит, только некоторые имеют генетическое или металлогенетическое значение. Большинство же строгой закономерности не отражает.

Первым химическим элементом, имеющим генетическое значение, независимо от района нахождения касситерита, является *ниобий*. Содержание его в касситеритах пегматитовых жил всегда больше, а в касситеритах жил касситеритово-кварцевой минерализации — кварцево-топазовых, кварцево-полевошпатовых, кварцево-турмалиновых и кварцевых жилах — меньше. Отсутствует он в касситеритах жил касситеритово-сульфидной минерализации. Отмечаемое некоторыми исследователями присутствие следов *ниобия* в касситеритах касситеритово-сульфидных месторождений относится к касситериту касситеритово-кварцевой минерализации, имеющейся в этих месторождениях. В тесной связи с *ниобием* находятся железо и марганец, образующие вместе с ним, как мы установили, минерал колумбит, входящий в кристаллы касситерита в виде минерала-примеси.

Вторым химическим элементом, имеющим и генетическое и металлогенетическое значение, является *вольфрам*. С ним также в тесной связи находятся железо и марганец, образующие минерал вольфрамит, входящий также в кристаллы касситерита. Вольфрам присутствует в касситеритах жил касситеритово-кварцевой и касситеритово-сульфидной формаций и отсутствует в касситеритах пегматитовых жил. Но вольфрам в касситеритах указанных формаций отмечается не повсеместно и поэтому его значение ограничено металлогенетическими особенностями районов.

Интересно отметить, что чем больше в касситерите *ниобия* или *вольфрама*, тем всегда больше в нем железа и марганца или одного из них.

Это еще раз подтверждает, что железо, марганец, *ниобий* и *вольфрам* входят в кристаллы касситерита в составе минералов-примесей.

Указанная взаимосвязь этих элементов в касситерите не была обнаружена другими исследователями, а они в своей работе просто исключили железо и марганец из рассмотрения.

Заканчивая на этом краткое описание новых данных по кристаллохимии и о природе окраски касситеритов разного генезиса, необходимо сделать следующие выводы:

1. Главнейшие химические элементы-примеси: *ниобий*, тантал, вольфрам и связанные с ними железо и марганец, а также цирконий, титан и др. входят в кристаллы касситерита не в качестве изоморфных примесей, а в составе минералов-примесей, таких, как колумбит, вольфрамит, циркон, рутил и другие минералы. Эти минералы-примеси располагаются в касситерите закономерно, по зонам роста кристалла, и измеряются микронами и долями микронов.

2. Такие минералы-примеси, как колумбит, вольфрамит и гематит, приурочены только к черным или темноокрашенным зонам касситерита и их нет в его бесцветных кристаллах и зонах. Поэтому касситерит темного цвета бывает электромагнитным. Слабоокрашенные и неокрашенные кристаллы и зоны касситерита являются практически химически чистыми, если в них нет включений кварца и других светлых силикатов.

Другие химические элементы, встречаемые в касситеритах разного генезиса, отражают, как правило, только парагенезис и геохимию отдель-

ного месторождения или геохимию района и имеют непостоянное распространение. Можно выделить сурьму и серебро, которые встречаются только в касситеритах касситеритово-сульфидной минерализации.

3. Бипирамидальные кристаллы касситерита образуются при метасоматическом замещении (грейзенизации) рудными растворами вмещающих пород — пегматитов, гранитов, сланцев и др., т. е. при быстром падении температуры и в стесненных условиях роста.

В заключение авторы выражают свою большую благодарность за помощь в подборе образцов для исследования М. В. Полякову, В. Д. Семенюку, Д. И. Ивлиеву, О. Д. Левицкому и другим лицам.

За ценные советы, консультации и помощь в работе авторы выражают глубокую признательность Н. В. Белову, С. В. Грум-Гржимайло, Г. Г. Леммлейну, Н. М. Меланхолину, М. О. Степан, С. А. Боровику и Л. Н. Индиченко.

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, 1947.
- Болдырева А. М. Зависимость морфологических, физических и химических свойств касситерита от его генезиса. Тр. Инст. геол. наук АН СССР, в. 54, мин.-геохим. сер., 1941.
- Вазбуцкий Г. Л. Природное изменение окраски и некоторых других свойств касситерита. Зап. Всеросс. мин. общ., в. 2, 1941.
- Ермаков Н. П. Определение температур образования гидротермальных минералов исследованием жидких включений. ДАН СССР, нов. сер., т. 45, 1944.
- Newhaus A., Noll W. Zur Kristallchemie des Zinnsteins. Die Naturwiss., Н. 1, 1949.
- Twenhofel W. S. The temperature of crystallization of a fluorite crystal from Luna country New Mexico. Econ. Geol., v. 42, № 1, 1947.