

## ГЕНЕЗИС И СОСТАВ РУДООБРАЗУЮЩИХ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ БОРАТОВ, ИХ АНАЛОГОВ И МОДИФИКАЦИЙ

© 2003 г. С. М. Александров

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН*

119991 ГСП-1 Москва, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию 14.06.2001 г.

Рассмотрены генетическая позиция и химический состав эндогенных руд, слагаемых орто- и диборатами, на магнезиально-скарновых месторождениях гипабиссальной и абиссальной фаций. Их залежи приурочены как к непосредственным контактам интрузий и доломитов, так и слагают крутопадающие метасоматические залежи в доломитах вне непосредственных контактов с интрузиями. Бораты магния являются наиболее ранними по отношению к магнезиально-железистым боратам серии людвигита–вонсенита и другим, образующимся с их замещением (сахайту, ссайбелииту и др.). Состав боратных руд предопределяется петрохимией замещаемых ими пород и физико-химическими условиями их образования. Показано, что за исключением суанита (и ссайбелиита), характерных для всех фаций глубинности, иные бораты: порообразующий котоит и более редкие (джимбоит, такедаит, норденшильдин, тусионит, курчатовит) и поздние (сахайт и боркарит) – являются абиссофобными минералами. Приведены данные о моделировании гидротермального процесса замещения карбонатов рудообразующими боратами. Дана характеристика процессов последовательного замещения котоитовых мраморов, суанита и курчатовита магнезиально-железистыми боратами, карбонатоборатами и ссайбелиитом. Показано рудообразующее значение магнезиальных и кальциево-магниевого боратов на месторождениях бора магнезиально-скарновой формации России, Китая и других стран.

Метасоматические месторождения бора характеризуются широким распространением руд людвигитового состава в магнезиальных скарнах по доломитам и данбуриг-датолитовых руд в известковых скарнах [1–3]. Установлено, что на многих месторождениях людвигита его образованию предшествовало замещение доломитовых мраморов и скарнов магнезиальными боратами: котоитом и суанитом [1, 4–6], слагающими или слагавшими крупные по запасам бора рудные тела.

На месторождениях Северо-Востока России и Забайкалья, в рудном районе Суан, Северная Корея, в Трансильвании, Румыния, в Китае и на ряде проявлений США боратные руды представлены котоитовыми мраморами или, как это имеет место в России и КНР, суанитом. Кроме того, изучение гипабиссального месторождения Солонго, Бурятия [7], а затем и в рудных зонах хр. Черского выявило распространение магнезиально-кальциевого дибората – курчатовита, образованного при известково-скарновом замещении ранних магнезиальных боратов.

Пополняются данные о марганцевых (джимбоите) [8] и кальциевых (такедаите) [9] аналогах котоита и об их оловосодержащей модификации – норденшильдине [10–13] на скарново-рудных месторождениях. Настоящее изучение геохимической позиции и состава руд, слагаемых боратами

магния или содержащих их модификации и аналог, проведено на основе новых данных об их генезисе, морфологии рудных залежей и о составе руд на скарновых месторождениях бора.

Эндогенные минералы бора представлены двумя видами соединений: диборатами  $M_2^{2+}[B_2O_5]$ , где  $M^{2+}$  соответствует либо только магнию (в суаните  $Mg_2[B_2O_5]$ ), либо сумме магния, кальция и марганца (в курчатовите  $Ca(Mg, Mn^{2+})[B_2O_5]$ ), и ортоборатами  $M_3^{2+}[BO_3]_2$ , к которым принадлежат котоит  $Mg_3[BO_3]_2$ , джимбоит  $Mn_3[BO_3]_2$ , такедаит  $Ca_3[BO_3]_2$ , норденшильдин  $CaSn[BO_3]_2$  и тусионит  $(Mn^{2+}, Fe^{2+})Sn[BO_3]_2$ . Эти бораты генетически связаны с ранним постмагматическим рудоотложением в скарнах магнезиального, марганцевого и известкового состава. Это не исключает локального образования котоита и людвигита при метасоматическом изменении пород высокой магнезиальности, но иного генезиса, например, в дунитах горы Джумбо в шт. Вашингтон, США, интродуцированных диоритами. Норденшильдин и тусионит обнаружены не только в грейзенизированных скарнах, но и в десилицированных сиенитах Норвегии (норденшильдин) и в миароловых пегматитах Юго-Западного Памира (тусионит).

Исследования бороносности магнезиально-скарновых ореолов в разных регионах мира позволи-

ли выявить характерные черты генезиса эндогенных боратов магния, наиболее крупные месторождения которых в настоящее время известны в России, Китае, Северной Корее и Румынии [1, 3, 10–16]. Отдельные их проявления отмечены в штатах Аляска, Вашингтон, Юта, Невада и Калифорния в США, на юге КНР и на месторождении Гбаргей в Афганистане [16].

Изучение месторождений эндогенного бора и экспериментальное моделирование процесса образования боратов [1, 2, 15, 16] выявили существование двух структурных модификаций суанита (моноклинного и триклинного) и курчатовита (ромбического и моноклинного) [7, 17], а также наличие в природе марганцевого и кальциевого аналогов котоита [8, 9]. Кроме того, установлена типоморфность норденшильдина для руд магнезиально-скарновых месторождений олова, испытывавших известково-скарновые и грейзеновые преобразования [10–13]. Многие из обсуждаемых месторождений являлись непосредственными объектами наших исследований.

### ГЕНЕТИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ ОРТОБОРАТОВ

Состав ортоборатов магния, марганца и кальция определяется составом замещаемых ими карбонатных пород и метасоматитов в контактовых ореолах гранитных интрузий. Все они являются постмагматическими новообразованиями в мраморах и кальцифирах, обрамляющих скарны, и по времени отложения предшествуют иной боратной минерализации. Количество боратов в мраморах определяется наличием в них незамещенного доломита (магнезита или периклаза, родохрозита или кальцита).

Котоит в качестве рудообразующего минерала установлен Т. Ватанабе [4, 5] на золото-медных месторождениях горно-рудного района Суан, Северная Корея, и в Бейца Бихор, Румыния; им же в котоитовых мраморах Кореи впервые найден и суанит [6]. Эти бораты приурочены к доломитам, обрамляющим крутопадающие (восстающие) тела и скарны в непосредственном контакте с гранитоидами, внедрившихся в доломитовые толщи.

В отличие от котоита, джимбоита и такедаита, их оловосодержащие аналоги – норденшильдин и тусионит на месторождениях (горы Ир и Брукс на Аляске, по руч. Моральному на Титовском месторождении в Якутии и Дадин, провинция Хунань в КНР) являются продуктами изменения ранее образованных магнезиально-железистых боратов серии гулсита – пайгеита, замещаемыми вонсени-том и магнетитом в процессе грейзенизации скарнов [12, 13, 16]. Это не исключает возможности самостоятельного образования мономинеральных

масс норденшильдина в сопредельных гулсит-, пайгеит- и флюорит-гранат-везувиан-пироксеновых метасоматитах горы Брукс на Аляске и тусионита во флюоритизированных пироксеновых скарнах с тремолитом, касситеритом и сульфидами на месторождении Идеал на Селенняхском кряже, Якутия [11, 13, 16].

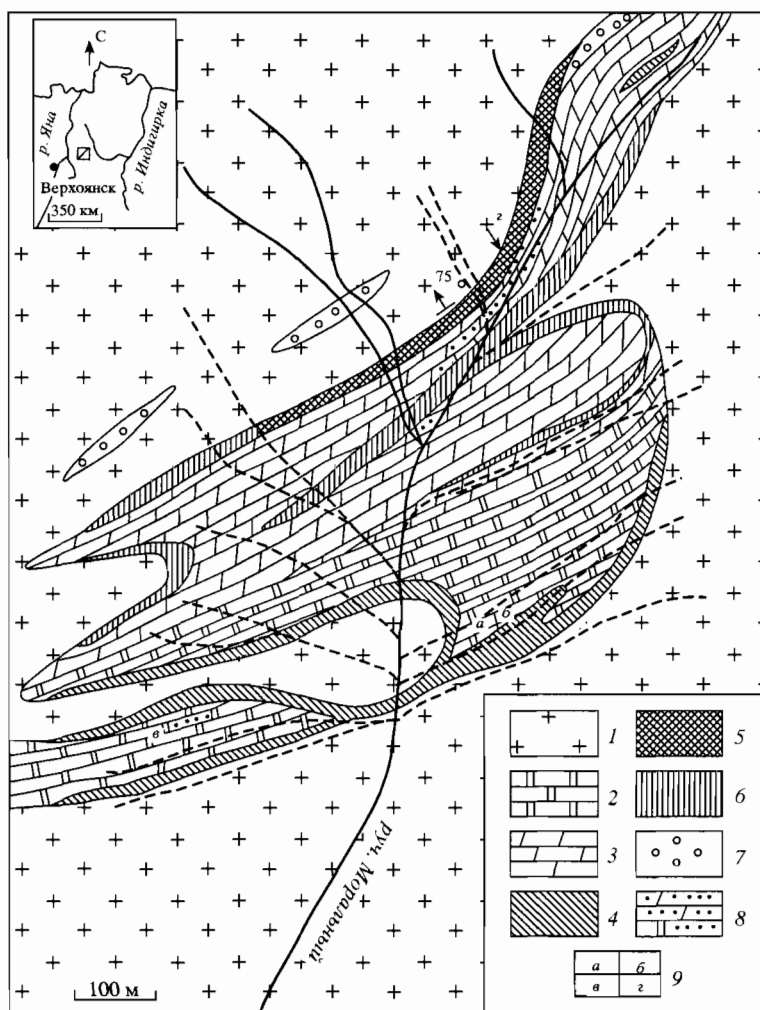
### ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И СОСТАВ КОТОИТОВЫХ РУД

Котоит, кристаллическая структура которого состоит из изолированных треугольников  $[\text{BO}_3]^{3-}$  в окружении октаэдров  $\text{MgO}$  [18], распространен в мраморах и кальцифирах гипабиссальных магнезиально-скарновых месторождений бора Северной Кореи, Северо-Востока, Дальнего Востока и других регионов России и в Румынии [2, 14, 16, 19]. Он также обнаружен в Японии [20], Афганистане [2], Забайкалье [21], Карелии [22, 23], Центральной Азии [24], КНР [25, 26] и в США [11, 12, 27].

Им слагаются рудные концентрации бора в мраморах и кальцифирах по периферии как приконтактных, так и жильно-штокверковых скарновых тел в ореолах гранитных плутонов, нередко удаленных на сотни метров от контакта с последними. Каждый из этих видов скарновых тел имеет характерные отличительные признаки, отраженные в минеральных ассоциациях боратов. Общим геохимическим фактором, благоприятным для образования залежей магнезиальных боратов, является более раннее поступление бора по сравнению с железом, привносимых гидротермальными растворами в рудовмещающие породы.

В контактовых ореолах интрузий сочетаются разные виды ассоциаций котоита (рис. 1). Почти повсеместно проявлено его развитие по доломитам. В зоне периклазовых мраморов котоит замещает периклаз, ассоциирует с кальцитом и, реже, с малофтористым флюоборитом. В сопредельных кальцифирах, обрамляющих шпинельсодержащие пироксеновые и форстеритовые скарны, котоит близко сингенетичен с клиногумитом (по форстериту) и нередко сопровождается флюоборитом при ограниченном распространении флогопита и клинохлора. На изученных месторождениях в таких кальцифирах наблюдается как сингенетичный, так и ранний суанит. При наличии шпинели в мраморах котоит преобразуется в алюмомагнезиолюдвигит. В присутствии раннего магнетита, как и при более позднем поступлении железа, котоит замещается магнезиолюдвигитом, а суанит – людвигитом умеренной магнезиальности.

Котоит на последующих фазах гидротермального процесса неустойчив и, кроме магнезиолюдвигита, замещается поздними боратами магния и



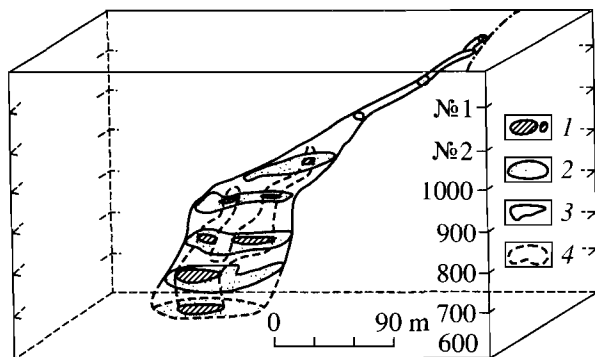
**Рис. 1.** План скарново-рудных залежей, замещающих блок карбонатных пород в гранитах Верхне-Тирехтяхского плутона (уч. Моральный, Титовское месторождение), хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия.

1 – биотитовые граниты нижнемеловые, 2 – доломитовые мраморы, 3 – доломитсодержащие известковые мраморы и мергели, 4 – людвигитовые руды с реликтовым суанитом, обрамленные котоитовым и периклазовым мрамором, 5 – пайгейтовые руды, 6 – магнетит-вонсенитовые руды с реликтовым пайгейтом, пироксеном, везувияном и гранатом, 7 – метаморфогенные скарноиды актинолит-тремолитовые, 8 – скарноиды и кальцифиры, замещаемые харкеритом, 9 – места первых находок в России: а – котоита, б – сахаита, в – харкерита, з – пайгейта.

кальция. Так на месторождениях Полярной Якутии наблюдается почти повсеместное развитие по котоитовым мраморам сахаита и, реже, боркарита, предшествующее изменению котоита в ссайбелиит и/или брусит. При этом характерно появление только одного из этих минералов в пределах кристаллов замещаемого бората, тогда как другой замещает сопредельные магниезильные карбонаты [1, 2, 14, 16]. Этому процессу, вероятно, сингенетична бруситизация периклаза с образованием характерных кочанообразных псевдоморфоз, внешний облик которых сохраняется даже при замещении периклазовых мраморов сахаитом. Кристаллы котоита в мраморах слагают дендритоподобные сростки при единой пространственной ориентации его индивидов, что опреде-

ляет одновременное угасание групп его кристаллов в прозрачных шлифах. Это было отмечено Т. Ватанабе [4] и подтверждено при изучении руд многих других месторождений бора. Объемные дендриты, слагаемые сростками ромбических призм котоита, воспроизведены и при экспериментальном моделировании процесса его образования [1].

Следует отметить, что котоитовые мраморы и замещающие их сахаитовые породы практически не содержат наложенной сульфидной минерализации, представленной редкой вкрапленностью пирротина и сфалерита. В сопредельных людвигитовых и пайгейтовых рудах и в пироксеновых скарнах экзоконтакта, как это имеет место на Титовском месторождении, концентрации сульфи-



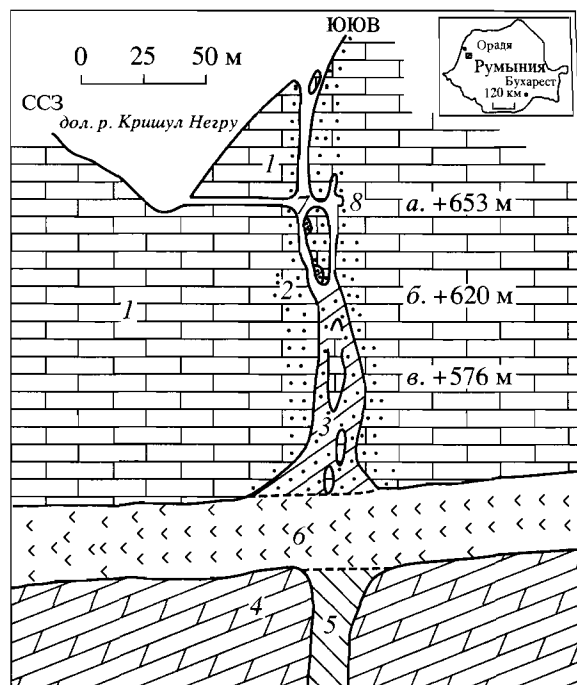
**Рис. 2.** Блок-диаграмма крутопадающего (восстающего) Северного скарново-рудного тела месторождения Хол Кол, Суан, Северная Корея, в ореоле Суанского массива гранитоидов (по Т. Ватанабе [5]).

1 – диопсидовый скарн с золото-висмутно-медным оруденением, 2 – обрамляющие их котоитовые кальцифиры и мраморы, 3 – вмещающие доломиты, 4 – отработанная часть рудных тел. Указаны высотные отметки горизонтов (в м).

дов несколько возрастают при преимущественном присутствии в них пирротина и подчиненном количестве халькопирита и арсенопирита.

В крутопадающих (восстающих), нередко ветвящихся скарновых залежах, корни которых сопредельны с интрузивом, а осевая часть слагается диопсидовым скарном, котоит развит в кальцифирах и мраморах, замещающая доломит (рис. 2). В строении таких метасоматических тел, образованных при минимально-достаточных температурах скарнового процесса, зоны монофорстеритовых ( $\pm$ шпинель) скарнов и периклазовых мраморов отсутствует, а метасоматическая колонка имеет примитивное строение [16, 18]. Усложнение зональности в основании столбообразных скарново-рудных тел выражено в развитии по доломитам периклазовых мраморов и в перераспределении магния из тыловых скарновых зон, замещаемых магматическим расплавом и не усвояемого им, во внешние. Как следствие этого, в зональности ореола возникает зона форстеритовых скарнов между зонами пироксенового скарна и кальцифиров. Кроме того, в последних становится возможным новообразование доломита по их кальцитовой составляющей, что, например, имеет место на месторождении Хол Кол в Северной Корее [1, 4–6, 16].

Котоитовые мраморы этого месторождения лишь частично замещены магнезиолюдвигитом, редко содержат боркарнит и практически не ссаибелитизированы. Сопредельные с кальцифирами или форстеритовой зоной диопсидовые скарны, замещаемые гранатом, являются рудовмещающими для промышленного сульфидного золото-медного и висмутного оруденения в рудном районе Суан. Это наблюдается и на золото-медном месторождении Танчон на северо-востоке Северной Ко-



**Рис. 3.** Фрагмент геологического разреза рудного поля Бейца Бихор, Румыния. Скарново-рудные тела приурочены к доломитовой толще и отделены от интрузии банатитов свитой известняков (по С. Стоичу [28]).

1 – доломиты, 2 – котоитовые мраморы и кальцифиры, 3 – скарны магнезиальные (пироксеновые) с сульфидным оруденением, 4 – известковые мраморы, 5 – скарны известковые, 6 – зона дробления, 7 – древние и 8 – современные горные выработки, а–в – высотные отметки. На схеме указано местоположение месторождения.

реи, где также известно наличие котоита в мраморах (Ким Мин Себ, личное сообщение, 1970 г.).

Образование суанит-котоитовых и котоитовых руд в метасоматически измененных доломитах, отделенных от ниже расположенной интрузии на сотни метров иными по литологии породами, имеет место в рудном поле Бейца Бихор в Румынии (рис. 3). В этом районе толщи карбонатных пород различны по составу. Интрузивные тела банатитов внедрены в известковые мраморы и не достигают толщи доломитов. Система тектонических нарушений (флюидподводящих каналов) предопределила образование магнезиальных скарнов прогрессивного этапа только в доломитах, тогда как в контактах кальцитовых мраморов с интрузией отмечены сперритовые скарны прогрессивного этапа метасоматизма при преимущественном распространении постмагматических известковых скарнов гранат-пироксенового состава [28].

Восстающие скарновые тела в доломитах рудного поля Бейца Бихор, как и в Корее, имеют примитивную метасоматическую зональность [1, 16, 19]: центральная их часть слагается диопси-

довым скарном, затем следует зона форстеритовых ( $\pm$ шпинель) кальцифиров, переходящая в доломитовые мраморы. В строении тел зона периклазовых мраморов отсутствует.

Количество шпинели в скарнах и кальцифирах незначительно, и нередко она полностью замещена флогопитом или хлоритом. Вкрапленность клиногумита (по форстериту) и клинохлора (по шпинели) характерна для кальцифиров, а в котитовых мраморах возможно присутствие малофтористого флюоборита [1, 16, 23]. Новообразования магнезиолюдвига и людвига немногочисленны, а ссайбелиитизация боратов завершает эндогенный процесс и наиболее интенсивно проявлена в отношении суанита, тогда как котит сохраняется практически неизменным.

Котоитсодержащие мраморы нередко содержат радиально-лучистые обособления суанита, придающие боратым рудам "оолитовую текстуру" (месторождение Наледное в Якутии, Бейца Бихор в Румынии, залежи Гризли Галч, Юта, США и другие). При этом сфероиды суанита в них частично замещены магнезиолюдвигом при сохранении котоита неизменным.

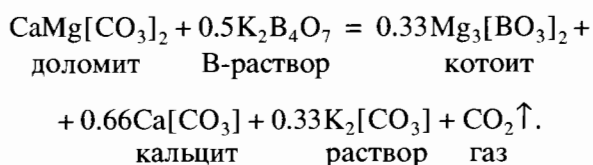
В настоящее время наиболее крупные залежи котитовых мраморов установлены и изучены на месторождениях хребта Тас-Хаяхта (Титовское, Докучанское, Наледное, Керел, Снежное) и Селенняхского кряжа (Эфкачан, Молодежное, Озерное, Пожарское) в Полярной Якутии [1, 2, 12, 16], Бейца Бихор в Румынии [1, 4, 16, 19] и в контактовом ореоле горы Брукс, п-ов Сьюард, Аляска, США [10, 11, 13].

Поздняя сульфидная минерализация в бороносных мраморах и кальцифирах скарновых золото-медных месторождений имеет ограниченное распространение и представлена вкрапленностью пирротина и халькопирита, а на месторождении Хол Кол локально распространены карбонатные породы с обильным самородным золотом. Наибольшие концентрации золото-медно-висмутовых руд локализованы в диопсидовых и наложенных известковых скарнах, которые добывались в Бейца Бихор, Румыния, Хол Кол в Корее и в рудном районе Парк Сити, Юта, США.

Мономинеральные котоитовые руды, в отличие от котоитсодержащих мраморов, относительно редки. Они были обнаружены Е.Н. Граменицким [29] на Гоночанском и других месторождениях хребта Джугджур в Приамурье, изучены автором на Титовском (участок Моральный), Снежном и Наледном (Керелькенском) месторождениях в хр. Тас-Хаяхта и в залежах Эфкачана и Аранаса в Селенняхском кряже Полярной Якутии [16]. Отмечены они и в метасоматическом ореоле штока гранитоидов Альта, Юта, США [27]. Можно полагать, что образование таких руд локально и генетически предопределено пере-

распределением магния из приконтактовых магнезиальных скарнов пироксенового состава, замещаемых наложенными известково-скарновыми ассоциациями (салитом, везувианом, гранатом и волластонитом), в зоны кальцифиров и мраморов [19]. Исследование состава доломитовых толщ на изученных месторождениях не выявило в них прослоев магнезитов, по которым также вероятно развитие монокотоитовых руд.

Наблюдаемое замещение доломитов котитовыми мраморами с вовлечением в него реликтового и/или новообразованного доломита в кальцифирах при учете переноса бора слабощелочными растворами в виде гидроксофтороборатов щелочных металлов и иных соединений, что экспериментально изучено Г.Е. Курильчиковой, позволяет представить этот процесс как реакцию:



Это подтверждается сингенетичным образованием калийсодержащих слюд (флогопита) с замещением шпинель-силикатных ассоциаций в сопредельных кальцифирах и высокими содержаниями бора (от 10 до 12%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) в котитовых мраморах изученных месторождений. По этой реакции максимальное содержание бора в котитовых мраморах не превышает 13 мас. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ , а количество котоита в таких рудах составляет 36 об. % .

Котоитовые мраморы внешне мало отличаются от периклаз-брусит-кальцитовых пород и кальцифиров, но значительно превосходят их по плотности [13]. Это их свойство, как и положение мраморов в зональности ореолов и наличие замещающих их эндогенных боратов (магнезиолюдвига, сахаита и ссайбелиита), является надежным поисковым признаком для этого типа борных руд. В зоне гипергенеза продукты замещения котоита (и суанита) повсеместно сохраняют светлые тона, тогда как брусит по периклазу приобретает темно-коричневую до черной окраску.

Состав котоита близок к его формуле –  $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]_2$  при ограниченном изоморфном вхождении в него двухвалентного железа. Так в Якутии наиболее железистые виды котоита отмечены в рудах месторождений Снежное и Эфкачан, содержащих минал  $\text{Fe}_2^{2+}[\text{BO}_3]_2$  в пределах от 2.5 до 8 мол. % (табл. 1). В Шотландии и Румынии котоиты почти не содержат железа (табл. 2). Независимые исследования С. Маринча [30] состава и свойств котоита на месторождениях Байя Роше и других в Банате, Румыния, согласуются с нашими данными. Бораты из ореола горы Брукс на Аляске, США, также магнезиальны, но в мраморах

**Таблица 1.** Состав котоита из месторождений боратных руд хр. Тас-Хаяхта и Селенныхского кряжа, Полярная Якутия, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	0.11	0.00	0.10	0.00	–	0.04	0.00	–	–
SiO <sub>2</sub>	0.08	0.28	0.18	0.33	0.33	0.10	0.23	0.12	0.12	0.13	0.03
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.13	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.01	0.01	0.04	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.05	0.01	0.00	0.01	0.04	0.03	0.02	0.01	0.04	0.05
MgO	62.03	61.20	62.73	60.73	60.09	62.72	62.27	62.53	62.63	61.33	57.07
FeO	0.76	1.91	0.47	2.58	3.22	0.59	1.05	0.51	0.63	2.31	8.25
MnO	0.06	0.24	0.01	0.29	0.30	0.00	0.14	0.17	0.17	0.51	0.25
CaO	0.06	0.15	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.08	0.00	0.14	0.00
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.96	35.86	36.27	35.89	35.75	36.30	36.18	35.24	35.44	35.29	34.29
Σ	98.95	99.75	99.84	99.89	99.82	99.91	99.93	98.86	99.00	99.75	99.96

Кристаллохимическая формула минерала:

Mg	2.98	2.940	2.99	2.920	2.910	2.985	2.975	2.985	2.983	2.925	2.757
Fe <sup>2+</sup>	0.02	0.055	0.01	0.075	0.085	0.015	0.025	0.012	0.014	0.062	0.240
Mn <sup>2+</sup>	0.00	0.005	0.00	0.005	0.005	0.000	0.000	0.003	0.003	0.013	0.003
Ca	0.00	0.000	0.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
B <sup>3+</sup>	2.00	2.000	2.00	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
O <sup>2-</sup>	6.00	6.000	6.00	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000

Примечание. Месторождения в контактовом ореоле Верхне-Тирехтяжского массива гранитов, хр. Тас-Хаяхта: котоит: 1 и 2 – Снежное, из ассоциации с сахайтом (обр. В-0681), 3–5 – то же в мраморе с магнезиолюдвигитом (Mg<sub>0.92</sub>Fe<sub>0.08</sub><sup>2+</sup>)<sub>2</sub>(Fe<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>)[BO<sub>3</sub>]O<sub>2</sub>

(обр. В-0533), 6 – Белки, в кальцитизированном мраморе (обр. 6356/1), 7 – Наледное, ассоциирует с кальцитом, форстеритом и клиногумитом (обр. В-81-02); месторождения в контактовом ореоле Саханьинского массива гранитов Селенныхского кряжа: 8 и 9 – Пожарское, из ассоциации с магнезиолюдвигитом в кальците, 10 и 11 – Эфкачан, из ассоциации с людвигитом и сахайтом (обр. В-0791) и с магнезиолюдвигитом и хондродитом (обр. В-01396). Содержания B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вычислены по электро-нейтральности формул минералов. Эти и другие анализы выполнены на микрозонде М.А. Троневой, ЦАЛ ГЕОХИ РАН.

Поттер Лейк, хр. Сьерра-Невада, Калифорния, содержат до 4 мол. % железистого минала – Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>[BO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (табл. 2), а в контактовом ореоле штока Альта, Юта [27], его состав отвечает формуле (Mg<sub>2.980</sub>Fe<sub>0.015</sub>Mn<sub>0.005</sub><sup>2+</sup>)<sub>Σ2</sub>{BO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Котоиты из руд корейских месторождений безжелезисты, а на месторождении Нейчи в Японии в них присутствует до 2 мол. % железистого минала (табл. 3). Содержания марганца в борате повсеместно малы и редко превышают 0.5 мас. %. Малые количества кальция, фиксируемые анализами, вероятно, обусловлены не присутствием в котоите минала такедаита – Ca<sub>3</sub>[BO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, а тесной его ассоциацией с кальцитом, что при малых размерах зерен бората и фиксируется результатами микрозондового анализа (табл. 1–3).

### ГЕНЕЗИС И СОСТАВ ДЖИМБОИТА В МАРГАНЦЕВЫХ СКАРНОВЫХ РУДАХ

Марганцевый аналог котоита – джимбоит Mn<sub>3</sub>[BO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> обнаружен Т. Ватанабе [8, 31] на скар-

новых месторождениях марганца Касо, префектура Точига, и Рито-Майн, префектура Гумма в Японии в составе тефроит-галаксит-родохрозитовых кальцифиров. Его состав был изучен Т. Ватанабе только в мраморах из Касо, а для минерала из Рито-Майн определен нами при настоящем исследовании руд этого месторождения [32].

Состав джимбоита (табл. 3) по сравнению с котоитом более сложен. Минерал, кроме марганца и бора, содержит изоморфные магний и двухвалентное железо, унаследованные от замещенного им родохрозита. Можно полагать, что в природе существует изоморфный ряд котоита – джимбоита [1], но для строгого утверждения этого еще не достаточно имеющихся данных. Сопоставление составов джимбоита из рудников Касо и Рито (табл. 3) показывает, что в последнем борат при сохранении высокого содержания минала Mn<sub>3</sub><sup>2+</sup>[BO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> является более магнезиальным, чем в Касо, и на обоих месторождениях джимбоит имеет низкую железистость. Присутствие в анализированных образцах титана и алюминия связано наличием

**Таблица 2.** Состав котоита из месторождений Европы и Северной Америки, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	–	–	0.02	0.01	0.00	0.18	0.02	0.00	0.00
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	–	–	–	–	–	0.03	0.02	0.04	–
SiO <sub>2</sub>	0.22	0.20	0.20	0.24	0.15	0.20	0.04	0.00	0.32	0.01	0.31
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.02	0.02	0.00	0.04	0.03	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01
SnO <sub>2</sub>	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	–	0.01	–	0.00	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.06	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00
MgO	62.55	61.39	61.43	61.48	61.95	62.46	62.31	63.02	61.61	63.14	59.04
FeO	0.81	1.36	1.59	1.74	0.79	0.80	0.18	0.18	1.43	0.29	4.83
MnO	0.12	0.21	0.24	0.23	0.19	0.16	0.01	0.02	0.15	0.00	0.02
CaO	0.08	0.39	0.28	0.03	0.13	0.13	0.09	0.03	0.07	0.00	0.06
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.35	36.02	36.06	36.03	36.18	36.25	35.93	36.36	36.00	36.45	35.55
Σ	100.20	99.60	99.82	99.76	99.46	100.12	98.57	99.88	99.71	99.94	99.84

Кристаллохимическая формула минерала:

Mg	2.990	2.980	2.975	2.970	2.975	2.975	2.999	2.999	2.985	2.994	2.870
Fe <sup>2+</sup>	0.010	0.020	0.025	0.030	0.020	0.020	0.001	0.001	0.015	0.006	0.130
Mn <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
B <sup>3+</sup>	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
O <sup>2-</sup>	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000

Примечание. Котоит: 1–4 – из кальцитизированного доломита внешнего обрамления контактового ореола Бьен-эн-Дубекского массива (карьер Килкристи), о-в Скай, Шотландия (обр. Ш-024); 5 и 6 – из котоитового мрамора залежи Хуанка Моцулуй, Бейца Бихор, Румыния (обр. R-025); 7–9 – из котоитовых мраморов в ореоле горы Брукс, хр. Йорк, Аляска, США, содержащих Sn-Ti-Al-магнезиолюдвигит и гумиты (обр. US-0261, US-0267 и US-0262), 10 – из котоитового мрамора залежи Дабл-Билл-Майн, округ Пайоч, Невада, США (обр. N-048), 11 – то же из бороносных мраморов залежи Поттер Лейк, Кайзер Пик, Фресно, Калифорния, США (обр. US-0746/1). Дополнительные данные о боратах США [11, 12, 27] и Румынии [30].

галаксита в ассоциации с боратами, а кальция – вовлечением в анализ кальцита, образованного при замещении родохрозита.

Проведенное нами изучение минеральных ассоциаций кальцифиров из месторождения Лонгбан, Швеция, содержащих вкрапленность марганцевых оксиборатов (ортопинакиолита, фредриксонита и пинакиолита [32] – как аналогов высокомагнезиальных минералов серии людвигита – вонсени-та и гулсита – пайгеита, известных в месторождениях котоита [1, 11, 13, 16]), не выявило в них присутствия джимбоита. Вероятно, что высокая степень окисления марганца в минералах кальцифиров Лонгбана препятствует образованию этого бората. Тем не менее это не исключает его обнаружения в манганпериклазовых мраморах этого месторождения. Экспериментальное воспроизведение замещения родохрозита джимбоитом показало, что ортоборат марганца образуется при более низких температурах (400–350°C), чем котоит и суанит по доломиту и магнезиту [1, 16, 19, 33–35].

## ГЕНЕЗИС И СОСТАВ ТАКЕДАИТА В КАРБОНАТНОМ ОБРАМЛЕНИИ ИЗВЕСТКОВЫХ СКАРНОВ

Этот борат кальция известен только в кальцитовых мраморах гипабиссального проявления Фука, префектура Окаяма, Япония [9]. Такедаит присутствует в мраморе по периферии тел известковых скарнов сперрит-килхаонит-геленитового состава. Образование последних имело место на прогрессивном этапе метасоматизма карбонатных пород, практически не содержащих магнезия. Такедаит (табл. 3) является тригональным аналогом ромбического котоита (табл. 3) и в эндогенных условиях замещается поздними боратами: сибирскитом, фроловитом, нифонтовитом, ольшанскитом и другими.

При экспериментальном моделировании эндогенного процесса образования боратов Mg, Mn и Fe с замещением карбонатов разного состава, включая и кальцит, их аналог – такедаит не был получен [1, 16]. Кальцит при эксперименте не подвергнулся изменению. Вероятно, что температуры образования бората кальция превышают оптимальные значения для развития джимбоита,

**Таблица 3.** Состав котоита, джимбоита и такедаита из месторождений Северной Кореи и Японии, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	1.32	0.00	0.00	0.31	0.00	0.00	0.00	3.3	0.13	0.00	–
TiO <sub>2</sub>	–	0.04	0.01	–	0.00	0.00	0.00	–	0.02	0.01	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.26	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01	0.05	0.1	0.07	0.18	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	–	–	0.02	–	–	–	–	–	–	–
MgO	62.78	62.70	61.31	60.85	61.61	61.36	60.99	3.3	1.30	7.71	–
FeO	0.61	0.67	1.75	2.07	1.73	1.75	1.89	1.6	1.51	1.12	–
MnO	–	0.04	0.36	0.45	0.41	0.35	0.39	65.3	71.82	65.44	–
ZnO	–	0.08	0.04	–	0.06	0.04	0.00	–	0.00	0.10	–
CaO	0.18	0.00	0.02	0.02	0.07	0.02	0.14	0.5	0.04	0.30	71.13
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.20	36.27	35.98	36.21	36.17	36.02	36.88	18.6	25.09	24.58	28.41
Σ	100.60	99.83	99.48	99.95	100.08	99.55	99.34	100.2*	99.94	99.44	99.68**

Кристаллохимическая формула минерала:

Mg	2.98	2.98	2.940	2.93	2.93	2.93	2.92	0.24	0.09	0.51	–
Fe <sup>2+</sup>	0.02	0.02	0.045	0.05	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05	–
Mn <sup>2+</sup>	–	0.00	0.015	0.02	0.01	0.01	0.01	2.70	2.85	2.94	–
Ca	–	0.00	0.000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.00
B <sup>3+</sup>	2.00	2.00	2.000	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
O <sup>2-</sup>	6.00	6.00	6.000	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00

Примечание. Котоит: 1 – из котоитового мрамора месторождения Хол Кол, Северная Корея [4], 2 – то же в ассоциации с кальцитом, шпинелью MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, клиногумитом и гумитом (обр. С-07), 3 – то же из котоитового мрамора (обр. W-1, колл. Т. Ватанабе), 4 – то же из котоитового мрамора месторождения Нейчи, префектура Ивате, Япония [20], 5–7 – то же (обр. W-2, колл. Т. Ватанабе). Джимбоит: 8 – из месторождения Касо, префектура Точиги, Япония (СО<sub>2</sub> = 6.1, нераств. остаток = 1.4%\*) [8], 9 – то же в галаксит-тефроит-родохрозитовой породе (обр. W-3, колл. Т. Ватанабе), 10 – из тефроит- и аллеганиитсодержащего родохрозитового мрамора месторождения Рито Майн, префектура Гумма, Япония (обр. № 120756 из фондов Смитсониевского института, Вашингтон, США). Такедаит: 11 – из кальцитового мрамора месторождения Фука, префектура Окаяма, Япония (ппп = 0.14 мас. %\*\*) [9].

котоита и суанита [1, 16, 19, 33–35]. Данные о пирсинтезе ромбического Ca<sub>3</sub>[VO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> и моноклинного Ca<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (аналога суанита) свидетельствуют, что эти соединения получены при высоких температурах: 1400°C и 1240°C, соответственно [36].

### ГЕНЕЗИС И СОСТАВ НОРДЕНШИЛЬДИНА И ТУСИОНИТА В ОЛОВОНОСНЫХ СКАРНАХ

В отличие от рассмотренных выше ортоборатов, норденшильдин CaSn[VO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> не является ранним постмагматическим минералом. Он обнаружен в магнезиально-скарновых породах, несущих борооловянную минерализацию, замещенных известковыми ассоциациями и испытавших грейзенизацию [10–13, 16].

На месторождении Учкошкон в Киргизии [37] станноборат кальция образует вкрапленность в пироксеновых скарнах с шеелитом и флюоритом, но по времени отложения предшествует развитию касситеритовых руд и замещается SnO<sub>2</sub> и датолитом. В контактовых ореолах горы Ир и горы Брукс на Аляске [10–13, 16] норденшильдин

(табл. 4) наиболее распространен в пироксен-пайгеитовых рудах, замещаемых вонсенитом и магнетитом, или образует сопредельные с ними минеральные обособления в салит-везувиан-гранатовых скарнах с флюоритом [10–13]. Кроме того, его вкрапленность отмечена в грейзенизированных жильно-штокверковых магнезиальных скарнах по доломитом на участке Касситерит Крик в рудном поле Лост-Ривер, Аляска, США. В них он ассоциирует с новообразованными шеелитом, везувианом, турмалином, гранатом, кальцитом, флюоритом и поздним касситеритом.

При валовом определении содержаний олова в рудах месторождений Касситерит Крик и Тин Крик присутствие в них не только касситерита, но и норденшильдина (как и малайяита CaSnSiO<sub>5</sub> и оловосодержащего граната) вызывает завышение суммарных содержаний в них олова, что необходимо учитывать при определении запасов касситерита как единственного минерала олова, извлекаемого при добыче.

Отметим, что норденшильдин и высокооловянный титанит обнаружены П. Рамдором в метасоматитах месторождения Арандис в Намибии



Таблица 4. Состав боратов серии норденшильдина – тусионита, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	0.47	–	0.01	–	–	–	–	–	–
SiO <sub>2</sub>	–	0.40	0.58	0.44	0.66	0.25	0.20	–	–	–	–
TiO <sub>2</sub>	–	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	–	–	–	–	–
SnO <sub>2</sub>	53.75	53.19	55.60	54.87	52.63	52.63	55.66	55.23	51.62	52.84	52.45
ZrO <sub>2</sub>	0.90	–	–	–	–	2.16	–	–	0.10	0.00	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0.01	0.00	0.00	0.04	–	0.03	–	–	–	–
MgO	–	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	–	0.00	0.86	–
FeO	–	0.05	0.04	0.11	0.21	0.13	0.31	1.17	2.31	0.77	3.57
MnO	–	0.00	0.00	0.07	0.06	0.04	0.01	–	18.72	20.87	20.46
CaO	20.45	20.90	22.05	20.53	21.48	19.65	19.96	18.41	1.71	0.14	0.39
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.18	24.58	25.15	23.53	24.30	25.08	24.79	23.20	23.72	24.08	23.51
Σ	100.00	99.13	99.80	99.99	99.41	100.06	100.98	100.14	98.69	100.03	100.38

Кристаллохимическая формула минерала:

Ca	1.02	1.00	1.06	1.00	1.00	1.02	0.96	0.95	0.090	0.007	0.020
Fe <sup>2+</sup>	–	0.00	–	0.00	–	–	0.01	0.05	0.094	0.031	0.143
Mn <sup>2+</sup>	–	0.00	–	0.00	–	–	–	–	0.775	0.851	0.831
Sn <sup>4+</sup>	0.984	1.00	1.00	1.00	1.00	0.97	1.00	1.06	1.005	1.01	1.00
Zr <sup>4+</sup>	0.016	–	–	–	–	0.05	–	–	0.002	0.00	–
B <sup>3+</sup>	1.87	2.00	2.03	2.00	2.00	1.96	2.00	1.92	2.00	2.00	2.00
O <sup>2-</sup>	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00

Примечание. Норденшильдин: 1 – из щелочных пегматитов Арё, Лангезунд, Норвегия [43] (прочие: пп = 1.72 мас. %), 2 – из магнетит-вонсенит-пайгеитовых гранат-пироксеновых скарноидов горы Ир, Аляска, США (обр. US-0201), 3 – то же (обр. US-0203), 4 – из флюоритизированного гранатового скарна в ореоле горы Брукс, хр. Йорк, Аляска, США (обр. US-0305), 5 – там же, из вонсенит-пайгеитовой руды Рид-Клайм (обр. US-0358), 6 – из вонсенитовых пород с везувияном и гранатом, уч. Кудесник Титовского месторождения, Полярная Якутия (W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.03%, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.03%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.03 мас. %) [38], 7 – Дамошан, Юньань, Китай [41], 8 – из гранат-везувиян-пироксенового скарна с касситеритом, месторождение Идеал, Селенныхский край, Полярная Якутия (прочие: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2.13 мас. %) [45], тусиониты из пегматитов: 8 – горы Томас, Риверсайд, Калифорния, США [46], 9–10 – Речице, Моравия, Чехия [46] (прочие: W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.45 и 0.40%; Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.06 и 0.07 мас. %), 11 – Тусион-дара, Юго-Западный Памир [44].

[38, 39]. Все известные проявления норденшильдина приурочены к скарнам гипабиссальной фации.

Состав норденшильдина CaSn<sup>4+</sup>[BO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> на месторождениях Аляски, США [11, 13], в Арандесе, Намибия [38, 39], и Китае [40, 41] (табл. 4) отвечает приведенной формуле, но в вонсенитсодержащих скарнах на участке Кудесник Титовского месторождения в хр. Тас-Хаяхта, Якутия, он содержит цирконий (до 2.16 мас. % ZrO<sub>2</sub>) [42], как и норденшильдин из щелочных пегматитов Норвегии (до 0.9 мас. % ZrO<sub>2</sub>) [43]. В норденшильдине из Арандеса установлено наличие 1.2 мас. % FeO [39], а на Аляске отмечаются следы Sr при полном отсутствии Ba [11, 12].

Железосодержащие бораты серии норденшильдина – тусионита [44] диагностированы И.Я. Некрасовым [45] на месторождении Идеал, Селенныхского края в Полярной Якутии; их принадлежность к станноборатам подтверждена рентгеноструктурно [16]. Минералы этой серии имеют состав CaSn[BO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>–(Mn, Fe)Sn[BO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, являются триклин-

ными и изоструктурны с доломитом [38, 39, 46]. Высокомарганцевые тусиониты обнаружены в миароловых пегматитах Юго-Западного Памира [44], Калифорнии и Чехии [46], что свидетельствует о полигенности станноборатов. Это не исключает обнаружения их разностей промежуточного состава в грейзенизированных скарнах на месторождениях борооловянных руд [16, 19].

#### ГЕНЕЗИС, МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ И СОСТАВ СУАНИТОВЫХ РУД

Суанит хотя и не редок в гипабиссальных месторождениях бора, но в отличие от котоита его наиболее крупные залежи более характерны для абиссальных магнезиальных скарнов областей региональной гранитизации Сино-Корейского и Алданского щитов [2, 3, 47–50]. Примером являются уникальные по запасам борных руд скарновые залежи полуострова Ляодун в провинциях Ляонин и Гирин, Китай [2, 16, 47–50]. Локально этот борат присутствует в виде реликтов и в людвигитовых

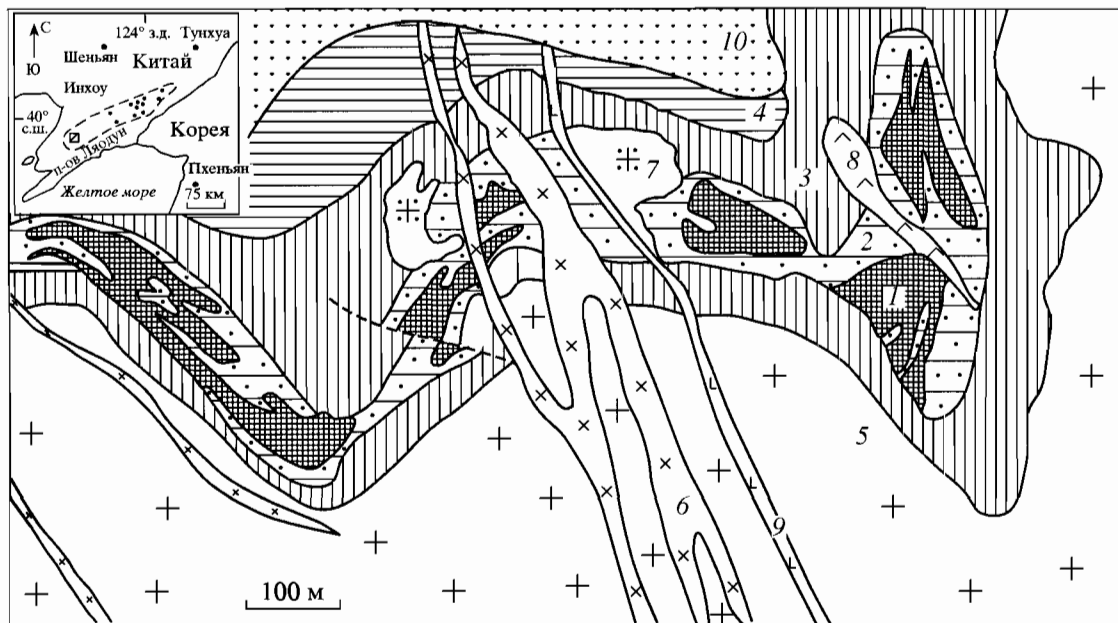


Рис. 4. Геологический план месторождения Хосианю, п-ов Ляодун, КНР (по данным [48–50]).

1 – боратные ссайбелиит-суанитовые руды, 2 – магниезные скарны и кальцифиры по магнетитам, замещаемые серпентином и бруситом, 3 – метасоматически измененные алюмосиликатные породы, 4 – измененные гранитогнейсы, 5 – граниты, 6 – дайки диоритовых порфиритов, 7 – пегматиты, 8 – диориты, 9 – дайка лампрофира, 10 – четвертичные отложения. На схеме указано местоположение рудного поля Хосианю и область распространения месторождений бора в провинции Ляонин.

рудах Таежного и Магнетитового месторождений Алданского района Южной Якутии [2, 16].

В провинции Ляонин, КНР, месторождения бора находятся в субширотной полосе протяженностью более 350 км и приурочены к зонам распространения линз осадочных магнетитов в толщах мигматитов (рис. 4). Рудовмещающие метасоматиты экзоконтакта представлены интенсивно серпентинизированными форстеритовыми и диопсидовыми кальцифирами с залежами суанита, испытавшим повсеместную ссайбелиитизацию. Магнезиально-железистые бораты в таких рудах представлены людвигитом (табл. 5).

Исходными породами при скарно- и рудообразовании были пласты осадочных магнетитов и доломитов. По данным К. Жаня [50], в регионе обнаружено 77 месторождений (в 12 из которых сосредоточено до 98% руд бора полуострова Ляодун). Рудные тела представлены мономинеральными залежами ссайбелиитизированного суанита и штокверковыми телами брекчиевых и вкрапленных боратных руд. Людвигит-ссайбелиитовые руды нередко имеют ритмично-полосчатые текстуры типа “риббон рок”. Разведанные запасы людвигитсодержащих руд превышают таковые для ссайбелиит-суанитовых типов, но разрабатываются только последние как наиболее богатые бором.

Исследование показало, что суанит является типоморфным минералом бора и в контактовых

ореолах гипабиссальных интрузий гранитов. В настоящее время суанитовые руды обнаружены в многих месторождениях хребта Тас-Хаяхта и Селенняхского кряжа в Полярной Якутии [1, 2, 16, 19]. Наиболее крупные их залежи в обрамлении котловых мраморов выявлены на Наледном (Керелькенском) месторождении (рис. 5) в бассейне р. Догдо, хр. Тас-Хаяхта. На других проявлениях Яно-Индибирского междуречья (Титовское, Снежное и другие в хр. Тас-Хаяхта и Эфкачан и Озерное в Селенняхском кряже) суанит также был весьма распространен, но был почти полностью замещен людвигитом и ссайбелиитом.

Отметим, что ограниченное присутствие суанита установлено в боратных рудах контактового ореола горы Брукс в хр. Йорк на Аляске [11, 13], в котловых рудах месторождений Хол Кол в Северной Корее [1, 3, 6, 16, 19], Бейца Бихор в Румынии [1, 16, 30], в людвигитовых рудах месторождения Броссо на северо-западе Италии [16, 19, 23, 51], в борсодержащих кальцифирах Гризли Галч, Литтл-Коттонвуд-Каньон в штате Юта и в мраморах карьера Крестмор, Калифорния [11], а также на многих проявлениях хр. Джугджур в Приамурье (Дальний Восток России) [2, 16].

В суанитовых рудах всех месторождений наиболее интенсивными процессами их изменения является замещение людвигитом средней железистости и поздним ссайбелиитом двух генераций (призматической и волокнистой). Специфические

Таблица 5. Состав суанита из руд гипабиссальных и абиссальных месторождений, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO <sub>2</sub>	0.80	0.00	0.03	0.10	–	0.08	0.46	0.04	0.00	0.06	0.00
TiO <sub>2</sub>	сл	0.00	0.00	0.06	–	0.01	сл	0.06	0.06	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	–	0.00	0.04	0.03	–	0.00	–	0.04	0.04	0.04	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.63	0.32	0.00	0.52	–	0.05	0.39	0.00	0.20	0.03	0.04
MgO	50.64	52.95	53.14	51.86	52.04	51.09	50.93	50.48	53.77	49.08	48.82
FeO	–	0.38	0.40	1.15	1.37	2.17	3.07	3.15	3.35	4.53	4.82
MnO	–	0.04	0.06	0.39	0.22	0.76	0.16	0.47	0.50	0.87	1.04
CaO	1.52	0.04	0.04	0.03	1.25	0.09	сл	0.01	0.01	0.07	0.08
ZnO	–	0.12	–	0.07	–	0.03	–	–	–	0.05	0.12
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3.87	–	–	–	–	–	0.80	–	–	–	–
H <sub>2</sub> O <sup>–</sup>	0.19	–	–	–	–	–	0.18	–	–	–	–
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.28	46.00	46.13	45.50	43.40	45.51	44.10	45.36	42.20	44.99	45.02
Σ	99.93	99.91	99.90	99.71	99.96	99.79	100.33	99.61	100.15	99.72	99.94

Кристаллохимическая формула минерала:

Mg	2.00	1.99	1.99	1.968	1.970	1.939	1.932	1.922	1.92	1.873	1.864
Fe <sup>2+</sup>	–	0.01	0.01	0.024	0.029	0.045	0.065	0.070	0.07	0.104	0.118
Mn <sup>2+</sup>	–	0.00	0.00	0.008	0.001	0.016	0.003	0.010	0.01	0.023	0.018
B <sup>3+</sup>	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
O <sup>2–</sup>	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00

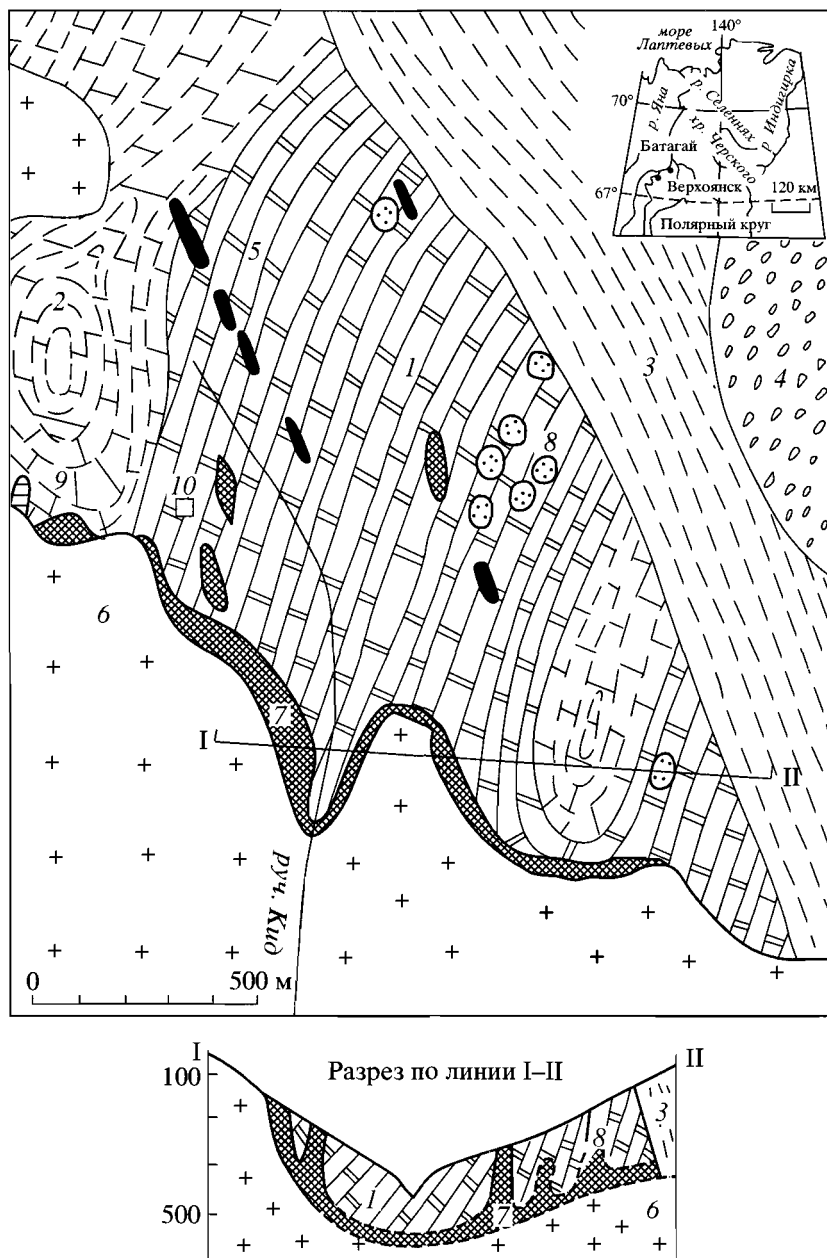
Примечание. 1 – месторождение Хол Кол, Суан, Северная Корея [6], 2 – то же (обр. W-1, из колл. Т. Ватанабе, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.06%), 3 – то же (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 0.06%), 4 – месторождение Хопунвара, Питкярантское рудное поле, Карелия, 5 – месторождение Хосианю, провинция Ляонин, КНР (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.98%, нераст. ост. = 0.70 мас. %) [14], 6 – мономинеральный суанит, месторождение Наледное (Керелькенское), хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия (обр. В-0514), 7 – месторождение Хосианю, п-ов Ляодун, провинция Ляонин, КНР [3] (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.24%), 8 и 9 – из котоитовых мраморов контактового ореола горы Брукс, хр. Йорк, Аляска, США (обр. US-001-73), 10 и 11 – из абиссального месторождения п-ова Ляодун, провинция Ляонин, КНР (обр. ЛК-07 и ЛК-08).

формы выделения суанита, слагающего радиально-лучистые агрегаты или клиновидные и бутылкообразные двойники кристаллов моноклинной сингонии, практически полностью наследуются продуктами его изменения [16]. Это позволяет установить генезис новообразований людвигита и, в полной мере, ссайбелиита по первичному борату [1, 12, 16, 19]. Именно по этим признакам была выявлена природа “оолитовых” текстур котоитовых мраморов на месторождениях Румынии, Северо-Востока России и в Гризли Галч, Юта, США. Распространение таких текстур обусловлено ранним образованием сферических агрегатов более высокотемпературного суанита в доломитах, которые позже были замещены людвигитом и ссайбелиитом, унаследовавшими их форму.

В отличие от котоита, повсеместно замещающего только доломитсодержащие породы, суанит развивается не только по мраморам и кальцифитам, но и по форстеритовым и пироксеновым скарнам, что наблюдается на Докучанском и Титовском месторождениях хр. Тас-Хаяхта в Якутии. Не исключено его образование и по осадочным магнетитам, наличие которых в древних толщах

отмечено многими исследователями Сино-Корейского щита [47–53]. Суанитовые руды характеризуются наиболее высокими содержаниями бора. Предельные содержания суанита в мраморах по доломитам или при замещении диопсидовых скарнов достигают до 42 мас. % бората (или до 20 мас. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), тогда как по магнетитам и форстеритовым скарнам могут образоваться его почти мономинеральные руды с содержанием до 40 мас. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На гипабиссальных месторождениях Якутии, хр. Джугджур, Хабаровский край, Карелии и других регионах суанит представлен маложелезистыми разностями (табл. 5), тогда как на месторождениях абиссальной фации в Китае встречаются и его железистые разности, содержащие до 6 мол. % Fe<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при отсутствии марганца. Замещающий их ссайбелиит окрашен в зеленоватые тона. До настоящего времени нет достоверных данных о нахождении в природе Са-аналога суанита [36], но обнаружен курчатовит Ca(Mg,Mn)B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в составе которого сочетаются бор, кальций, магний и марганец.



**Рис. 5.** Геологические план и разрезы Наледного месторождения, хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия (по материалам А.В. Дорофеева, Янская ГРЭ).

1 – доломиты  $D_1^1$ , на контакте с интрузией преобразованные в периклазовые мраморы, 2 – доломитовые мергели, 3 – карбонатно-сланцевые породы  $D_1^2$ , 4 – конгломераты, песчаники и сланцы  $J_2$ , 5 – дайки юрских долеритов, 6 – биотитовые до лейкократовых граниты нижнемелового возраста, 7 – залежи суанитовых руд в обрамлении коттоитовых мраморов, замещаемые людвигитом и ссайбелинитом, 8 – выходы восстающих рудных тел (преимущественно коттоитовых мраморов), 9 – уралитизированные пироксеновые скарны с черным гранатом и касситеритом, 10 – проявление данбурита в наложенных известковых скарнах. На схеме указано местоположение месторождения.

**ГЕНЕЗИС, МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ И СОСТАВ КУРЧАТОВИТА**

На магнезиально-скарновом месторождении Солонго в Бурятии этот минерал является рудообразующим. Кроме того, он известен в гипабиссальных метасоматитах хр. Тас-Хаяхта в Якутии, на рудопроявлении Саяк-IV в Казахстане и

редок в мраморах Ново-Фроловского известково-скарнового месторождения боратов кальция в Турьинском рудном поле на Среднем Урале [7, 17, 53]. Курчатовит представлен двумя полиморфными модификациями: ромбической (ранней) и моноклинной (поздней) [17, 53] при его общей формуле  $Ca(Mg,Mn,Fe^{2+})B_2O_5$ . По оптиче-

Таблица 6. Состав курчатовита и клинокурчатовита из скарновых месторождений, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	0.00	0.06	0.05	0.10	0.00	0.10	0.10	0.03	–	–
SiO <sub>2</sub>	–	0.11	0.03	0.07	0.09	0.02	0.02	0.06	0.00	–	–
TiO <sub>2</sub>	–	0.02	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00	0.00	–	–
SnO <sub>2</sub>	–	0.04	0.03	0.00	0.02	0.02	0.05	0.07	0.00	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0.04	0.01	0.04	0.05	0.03	0.01	0.04	0.04	–	–
MgO	24.4	21.72	21.05	21.78	20.93	20.58	21.49	21.29	20.87	21.21	21.8
FeO	0.0	0.69	0.77	0.79	0.80	0.85	1.03	1.25	1.28	6.16	8.2
MnO	1.4	3.52	3.92	3.98	4.24	4.63	3.46	4.10	3.96	1.82	0.4
CaO	33.3	32.85	32.95	32.59	32.69	32.81	32.57	31.89	32.63	32.29	32.5
ZnO	–	0.15	0.00	0.05	0.00	0.10	0.02	0.11	0.17	–	–
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.0	41.20	40.96	40.50	40.86	40.86	40.99	40.79	40.84	38.52	37.1
Σ	101.1	100.34	99.78	99.85	99.83	99.90	99.75	99.70	99.82	100.00	100.00

Кристаллохимическая формула минерала:

Mg	0.936	0.909	0.888	0.886	0.884	0.871	0.905	0.901	0.883	0.867	0.872
Ca	1.000	0.990	1.000	1.000	0.994	0.998	0.988	0.971	0.993	0.948	0.935
Fe <sup>2+</sup>	0.000	0.017	0.018	0.018	0.020	0.020	0.024	0.030	0.030	0.142	0.183
Mn <sup>2+</sup>	0.064	0.084	0.094	0.096	0.102	0.111	0.083	0.098	0.094	0.043	0.010
B <sup>3+</sup>	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
O <sup>2-</sup>	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00

Примечание. Курчатовит: 1 – Ново-Фроловское месторождение, Турьинское рудное поле, Средний Урал [7, 17], 2–9 – месторождение Солонго, Бурятия, в ассоциации с магнезиевокобальтом и сахаитом (обр. Б-03, Б-04, Б-06 и Б-07). Клинокурчатовит: 10 и 11 – месторождение Саяк-IV, Прибалхашье, Казахстан [53].

ким свойствам этот борат диагностирован нами в рудах месторождения Гбаргей в провинции Кандагар, Афганистан, на участке Ага Титовского рудного поля и на Наледном месторождении в хр. Тас-Хаяхта. Повсеместно его развитие имеет место в бороносных кальцифирах и магнезиевых скарнах, испытавших известково-скарновые преобразования.

Новые данные о составе курчатовита (табл. 6) получены при изучении руд месторождения Солонго, также содержащих широко распространенный сахаит и вкрапленность магнезиевокобальта, марганецсодержащего людвигита и алабандина. Курчатовит образуется позже котоита, суанита, людвигита и гумитов в форстеритовых кальцифирах по доломитам, а его состав фиксирует проявление известково-скарнового замещения боратных руд, завершаемое новообразованиями сахаита. На заключительных фазах эндогенного процесса и курчатовит, и сахаит замещаются ссайбелиитом, сибирскитом и кальцитом с появлением прожилков боратов кальция (уралборита, фроловита и др.). На месторождении Саяк-IV курчатовит характеризуется повышенной железистостью (табл. 6). Отметим, что в настоящее время еще нет экспериментальных данных об условиях образования этого Ca-Mg-бората.

#### ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КОТОИТА, ДЖИМБОИТА, СУАНИТА И ССАЙБЕЛИИТА

Для изучения *T-P*-условий образования эндогенных боратов было проведено лабораторное моделирование процесса, имитирующее гидротермальное замещение магнезиевых карбонатов суанитом и котоитом [1, 15, 16, 19, 33–35]. Его результаты устанавливают последовательное уменьшение температур образования в ряду суанит–котоит–ссайбелиит, которые отвечают пределам 600–450°C для моноклинного суанита, 550–450° для триклинной его модификации, 600–350° – для котоита и 400–200° – для ссайбелиита. При этом для образования котоита предпочтительно взаимодействие с доломитом или магнезитом борсодержащих слабоокислых (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, pH 4.95) или щелочных (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, pH 9.45) растворов, а для суанита – нейтральных (pH 7.2) или слабощелочных гидротерм [19]. Исследованиями форм миграции бора в гидротермальных растворах, проведенными Г.Е. Курильчиковой [54], показано, что развитие боратной минерализации происходит на фоне возрастающей, а затем и убывающей щелочности гидротермальных растворов. Минеральные парагенезисы изученных боратов согласуются с этим выводом.

Приведенные аналитические данные показывают, что в суанитах и, в меньшей мере, в котоитах фиксируется только двухвалентное железо, тогда как в скарнах людвигиты  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$  содержат двух- и трехвалентное железо. Развивающиеся по суаниту их виды характеризуются диапазоном составов от 25 до 75 мол. % минала  $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ . Напротив, в магнезиолюдвигитах котоитсодержащих кальцифиров и мраморов присутствие в них вонсенитового минала всегда меньше 25 мол. % и приближается к  $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ , отражая последовательное увеличение щелочности рудообразующих гидротермальных растворов.

Наложение известково-скарнового процесса, идущего на фоне увеличения кислотности гидротерм, влияет на состав людвигитов, приводя к их преобразованию в поздний вонсенит, содержащий от 75 до 100 мол. % компонента  $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ . Последний в скарнах ассоциирует с салитом, везувианом и андрадитом. Этот парагенезис был воспроизведен нами в кислой среде (рН 4) при температуре 350–400°C. Представляется сложным судить о фугитивности кислорода в рудоносных флюидах, принимая во внимание наличие ассоциации высокожелезистого вонсенита с гроссуляр-андрадитовым по составу гранатом, содержащим преимущественно или только трехвалентное железо.

В опытах по замещению родохрозита и сидерита боратами под влиянием растворов разной щелочности при температуре 400°C по марганцевому карбонату образовывался джимбоит, тогда как в кислых средах по сидериту развивался только вонсенит, а в опытах с умеренной щелочностью растворов в последнем присутствовало и соединение  $\text{Fe}_3^{2+}[\text{BO}_3]_2$  – Fe-аналог котоита [1, 34], еще не обнаруженный в природе.

Экспериментальные исследования условий образования магнезиальных боратов в системе  $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  [1, 33–35] выявили и существенное влияние роста давления  $\text{CO}_2$  на развитие котоита. Этого не наблюдается при замещении карбонатов суанитом и ссайбелиитом, устойчивых и в режиме высоких давлений  $\text{CO}_2$ .

Установлено, что замещение магнезита и доломита котоитом существенно замедляется, а затем и прекращается по мере добавления  $\text{CO}_2$ . Малое количество карбоната (1 г), реагирующего с 50 мл раствора буры, не вызывало замедления реакции выделяющегося при этом  $\text{CO}_2$ . Добавление 5, 10 и 20 атм  $\text{CO}_2$  (при 25°C) в автоклав, что в условиях высоких температур эксперимента составляло до 120 атм, ограничивало, а затем и полностью останавливало образование котоита (при 400°C). В аналогичной ситуации этого не наблюдалось при замещении карбонатов суанитом

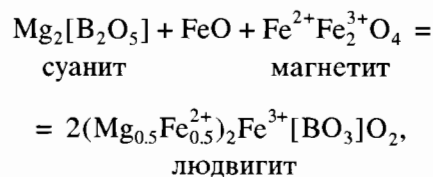
(550°C) или ссайбелиитом (при 200°C). Эти факты подтверждают абиссофобность котоита, согласуясь с его нахождением только в гипабиссальных скарновых месторождениях бора, чего нельзя сказать в отношении суанита и ссайбелиита, распространенных в скарновых месторождениях бора всех фаций глубинности.

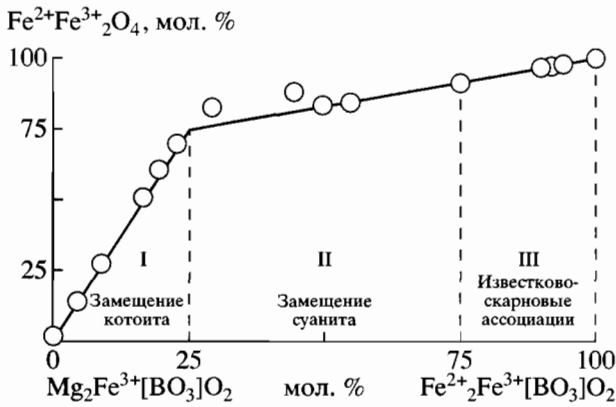
Исследование изотопного состава бора природных и синтезированных боратов показало, что отношение  $\text{B}^{10}/\text{B}^{11}$  ранних эндогенных боратов (суанита и котоита) наследуется их новообразованиями при ссайбелиитизации. Это может быть использовано в прикладных геохимических исследованиях при поисках и оценке качества боратных руд разного минерального состава [19].

### ЭНДОГЕННОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ БОРАТОВ МАГНИЯ МАГНЕЗИОЛЮДВИГИТОМ И ЛЮДВИГИТОМ

Возможности образования котоита, суанита и сахаита в значительной мере предопределены временем поступления железосодержащих эндогенных растворов в зоны рудоотложения. При раннем поступлении железа по метасоматитам первыми развиваются магнетитовые руды, а более поздние бороносные гидротермальные растворы стимулируют развитие по магнетиту не магнезиальных, а магнезиально-железистых боратов. Напротив, характерное для рассматриваемых в работе месторождений более раннее поступление бороносных растворов, чем железосодержащих, определяет образование суанитовых руд, а в гипабиссальных месторождениях – и котоитовых мраморов.

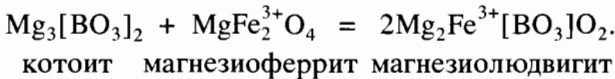
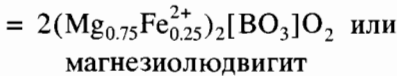
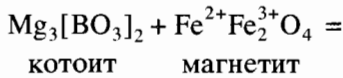
Бораты магния неустойчивы на последующих фазах эндогенного минералообразования. Наиболее распространенным является замещение котоита и суанита магнезиально-железистыми боратами серии людвигита–вонсенита, при котором углекислота является окислителем железа. Ассоциация суанита и котоита с оксидами железа, отлагающимися при поступлении в руды  $\text{Cl}^-$  и  $[\text{CO}_3]^{2-}$ -содержащих флюидов, является неравновесной. Приведенные ниже реакции показывают замещение суанита людвигитом, а котоита – магнезиолюдвигитом:





**Рис. 6.** Корреляция составов магнезиально-железистых боратов, замещающих котоит и суанит в присутствии оксидов серии магнезиоферрита–магнетита.

I – поле котоита, замещаемого магнезиолюдвигитом, II – поле суанита, преобразуемого в людвигит при образовании оксидов, III – поле вонсенита, ассоциирующего с салитом, везувианом и гранатом.



Ранее нами [55] была выявлена количественная корреляция составов сосуществующих поро- и рудообразующих минералов в магнезиальных скарнах. В частности, на примере магнетита, замещаемого людвигитом, показано, что линия сопряженного изменения железистости обоих минералов не монотонна, а имеет перегиб в точке сосуществования магнезиолюдвигита предельной железистости ( $f = 25$  мол. % минала  $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ ) и магномагнетита (рис. 6).

Магнезиолюдвигиты (от  $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$  до  $(\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ ) сосуществуют с оксидами железа, меняющими свой состав от магнезиоферрита  $\text{MgFe}_2^{3+}\text{O}_4$  до магномагнетита  $(\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}^{2+})\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ . Более железистые виды людвигита ( $f$  от 25 до 75 мол. %  $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ ) и вонсенита ( $f$  от 75 до 100 мол. % железистого минала) ассоциируют с магнетитом убывающей магнезиальности: от  $(\text{Fe}_{0.75}^{2+}\text{Mg}_{0.25})\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$  до  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ . Применение микронзондового анализа сопредельных минералов позволило уточнить корреляции составов магнезиально-железистых боратов и ассоциирующих с ними минералов [1, 11, 19].

Принимая во внимание то, что котоит повсеместно замещается только магнезиолюдвигитом, а суанит – людвигитом с железистостью от 25 до 75 мол. % вонсенитового минала, на рис. 6 указаны поля котоитовых (I) и суанитовых руд (II), преобразуемых в магнезиально-железистые бораты при развитии в них позднего магнетита. Поле (III) отвечает составам вонсенита ( $f = 75\text{--}100$  мол. %  $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ ), типоморфного для наложенных известково-скарновых ассоциаций по ранним бороносным магнезиальным скарнам.

Эта закономерность имеет прикладное значение, так как состав легко диагностируемых магнезиально-железистых боратов надежно ориентирует поиск котоитовых и суанитовых руд в магнезиальных кальцифирах и скарнах. Это подтверждено практикой поисковых геохимических исследований автора во многих регионах мира [1, 10–12, 16, 19 и др.].

Более того, это позволяет полагать вероятным нахождение джимбоита в мраморах и кальцифирах месторождения Лонгбан, Швеция, в которых распространен манганпериклаз, но отсутствуют гаусманнит и магнезиально-марганцевые аналоги магнезиолюдвигита. Наличие таких боратов с общей формулой  $(\text{Mg},\text{Mn})_2\text{Mn}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ ; ромбических такеучита, ортопинакиолита, фредрикссонита, моноклинного пинакиолита и их сурьмусодержащих видов как марганцевых аналогов магнезиолюдвигита и магнезиогулсита – характерно для изученных образцов кальцифиров из этого месторождения [32].

В отношении существования в природе соединения  $\text{Fe}_3^{2+}[\text{BO}_3]_2$  отметим, что даже частичное окисление  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к его преобразованию в вонсенит  $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$ . В природе это может происходить при реакции бороносных растворов с сидеритом с выделением  $\text{CO}_2$ . Углекислота, образующаяся при замещении карбоната железа боратами, может быть окислителем:  $\text{CO}_2 = \text{CO} + \text{O}$ . Как следствие этого двухвалентное железо частично переводится в трехвалентное состояние и продуктом реакции становится вонсенит. При этом не следует исключать и возможного присутствия в сидеритах, нередко имеющих желтую окраску, и окисного железа, что также стимулирует его замещение непосредственно вонсенитом. Это согласуется с данными экспериментального исследования, показавшими, что преобладающим минералом бора при замещении сидерита является вонсенит, а не феррианалог котоита.

Таблица 7. Состав боркарита в котоитовых рудах, сахаита, замещающего курчатовит, и ссайбелиита по суаниту, мас. %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	–	0.31	0.29	0.00	0.00	–	0.00	0.00	0.00	0.02
SiO <sub>2</sub>	0.37	–	1.51	0.12	0.09	0.07	0.10	0.06	0.00	0.14	0.11
TiO <sub>2</sub>	0.02	–	0.00	0.02	0.04	0.00	0.02	0.01	0.04	0.00	0.02
SnO <sub>2</sub>	0.04	–	0.02	0.02	0.05	–	0.05	0.03	0.02	0.00	0.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	–	0.79	0.07	0.00	0.02	0.05	0.06	0.02	0.05	0.00
MgO	7.30	7.87	10.47	46.93	47.00	47.08	46.85	46.01	44.86	42.79	40.55
FeO	0.23	1.12	2.01	0.65	0.70	0.82	1.09	1.42	3.47	5.18	7.76
MnO	0.05	0.35	0.45	0.28	0.37	0.14	0.43	0.71	0.60	0.92	1.22
CaO	41.25	41.21	50.15	0.00	0.02	0.00	0.06	0.01	0.00	0.18	0.07
ZnO	–	–	–	–	0.10	–	0.16	0.04	0.03	0.04	–
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	10.00	10.6	2.61	10.58	10.52	10.63	10.64	10.53	10.43	10.32	10.19
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.62	24.7	15.40	40.97	40.70	41.12	41.16	40.74	40.38	39.93	39.39
CO <sub>2</sub>	13.60	15.09	13.03	–	–	–	–	–	–	–	–
Cl	2.19	–	4.25	–	–	–	–	–	–	–	–
Σ	100.81	101.11	100.70	99.93	99.59	99.88	100.61	99.62	99.52	99.55	99.35

Кристаллохимическая формула минерала:

Mg	0.98	0.90	0.90	1.978	1.974	1.977	1.966	1.950	1.903	1.851	1.778
Fe <sup>2+</sup>	0.02	0.08	0.09	0.015	0.018	0.19	0.025	0.033	0.076	0.126	0.190
Mn <sup>2+</sup>	0.00	0.02	0.01	0.007	0.008	0.004	0.009	0.017	0.021	0.023	0.032
Ca	4.00	4.00	3.00	–	–	–	–	–	–	–	–
B <sup>3+</sup>	2.00	2.00	1.95	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
O <sup>2-</sup>	6.00	6.00	6.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
H <sub>2</sub> O	3.00	3.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
CO <sub>3</sub>	2.00	2.00	1.00	–	–	–	–	–	–	–	–

Примечание. Боркарит: 1 – из месторождения Докучан, хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия (обр. В-01328, – O = Cl = 0.41%, Σ<sub>испр</sub> = 100.40%), 2 – он же из прожилка в котоитовых мраморах месторождения Хол Кол, Северная Корея (H<sub>2</sub>O = 0.12%) [61]. Сахаит: 3 – месторождение Эфкачан, Селеняхский край, Якутия (обр. В-0791, – O = Cl = 0.75, Σ<sub>испр</sub> = 99.95%). Ссайбелиит по суаниту из месторождений: 4 – Хопунвара, Питкяранта, Карелия (обр. С-997), 5 – Озерное, Селеняхский край, Полярная Якутия (обр. В-01730), 6 – ореол горы Брукс, хр. Йорк, Аляска, США (в котоитовом мраморе, обр. US-0250), 7 – Снежное, хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия (обр. В-0697), 8 – хр. Бристоль, Пайоч, Невада, США (обр. N-048), 9 – Эфкачан, Селеняхский край, Якутия (обр. В-1393), 10 и 11 – провинция Ляонин, КНР (обр. ЛК-07 и ЛК-08). Содержания B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> вычислены по электронеутральности формул минералов.

### ЗАМЕЩЕНИЕ БОРАТОВ МАГНИЯ САХАИТОМ И БОРКАРИТОМ

Сахаит Ca<sub>48</sub>Mg<sub>16</sub>[BO<sub>3</sub>]<sub>32</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>16</sub> · H<sub>2</sub>O образует единую изоморфную серию с харкеритом Ca<sub>48</sub>Mg<sub>16</sub>Al<sub>4</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>16</sub>[BO<sub>3</sub>]<sub>12</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>20</sub> · 4H<sub>2</sub>O, что отражено переменными содержаниями в них алюминия и кремния. Карбонат-бораты кальция и магния являются распространенными абиссофобными минералами скарных ореолов по доломитам Восточной Сибири, замещающими не только котоитовые мраморы на гипабиссальных месторождениях бора Якутии (табл. 7) [1, 2, 14, 16, 19, 56, 58], но и руды месторождения Солонго в Бурятии [7, 59], слагаемые курчатовитом.

Впервые сахаит как породообразующий минерал был обнаружен Н.Н. Перцевым в котоито-

вых мраморах по ручью Моральному (рис. 1). Титовского рудного поля [13], а затем сахаитовые породы были выявлены и на многих других месторождениях хр. Тас-Хаяхта (Докучанском, Керельском, Снежном, Гольцовом и др.) и Селеняхского края (Чыыбагалаах, Эфкачан, Молодежное) [2, 12, 16, 19, 56–59]. На месторождении Солонго он установлен С.В. Малинко [59].

Абиссофобность сахаита подтверждается его нахождением в гипсометрически высоко расположенных залежах боратных руд хр. Тас-Хаяхта [12]. Здесь его проявления приурочены к апикальной части Догдинского гранитного массива (месторождение Гольцовое), расположенного на водоразделе рек Догдо и Солонья, и Верхне-Тирехтяхского плутона (месторождение Титовское, Докучанское, Керел, Снежное и другие), но этот



минерал не обнаружен на Керелькенском месторождении суанит-котоитовых руд в контактах Наледной интрузии в долине р. Догдо [12]. На Селенняхском кряже Чыыбагалаахское и Эфкачанское (Лесное) месторождения с интенсивным развитием сахаитовых руд также расположены выше залежей месторождений Озерное, Идеал, Ваданей, Молодежное и Аранас, где сахаит крайне редок (Молодежное) или полностью отсутствует несмотря на широкое распространение котоитовых мраморов и суанит-людвигитовых руд. Разница высотных отметок для залежей боратных руд с сахаитом и без него составляет более 500 метров.

Сахаитовые руды в Полярной Якутии замещают людвигитсодержащие котоитовые мраморы и, частично, сопредельные с ними периклазовые мраморы в магнезиально-скарновых контактных ореолах гранитных интрузий. Залежи сахаита в хр. Тас-Хаяхтах наблюдались по левому и правому борту ручья Магнетитового в Титовском рудном поле и по правому борту руч. Известкового на месторождении Снежное. Отметим, что в генетически и по составу идентичных рудах месторождения Эфкачан на Селенняхском кряже, Якутия, интенсивно проявлена перекристаллизация ранее образованного сахаита. Это сопровождается увеличением зернистости карбонатобората в рудах при некотором увеличении железистости магнезиолюдвигита (до 27–30 мол. % вонсенитового минала) или развитием в сахаите новообразований магнетита с появлением в рудах сидеронитовых текстур [16, 59].

Следует подчеркнуть, что котоитовые мраморы и курчатовит замещаются сахаитом на ранней стадии известково-скарнового преобразования состава боратных руд. Причина отсутствия этого карбонатобората в суанитсодержащих мраморах неясна и требует дополнительного изучения. Отсутствие сахаита наблюдается в проявлениях суанита Наледного месторождения в хр. Тас-Хаяхтах, Озерного в Селенняхском кряже в Якутии и в суанитсодержащих мраморах в ореоле горы Брукс, хр. Йорк на Аляске.

Боркарит  $\text{Ca}_4\text{Mg}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_6][\text{CO}_3]_2$  был обнаружен Н.Н. Перцевым [58] в измененных котоитовых и магнезиолюдвигитовых рудах Снежного месторождения, сопредельных с залежью сахаита [2, 59], а в настоящее время он известен в качестве поздней прожилково-вкрапленной минерализации в котоит-сахаитовых рудах многих месторождений Полярной Якутии, включая Титовское месторождение и Керел в хр. Тас-Хаяхтах и Эфкачан на Селенняхском кряже [2, 16, 19], в котоитовых мраморах Хол Кола, Корея [60] (табл. 7), в курчатовитовых рудах Солонго, Бурятия, проявления Саяк-IV, Прибалхашье, Казахстан [57–59] и в борсодержащих скарнах Фука в Японии [61].

Изумрудно-зеленые до бесцветных скопления боркарита содержат переменные, но малые количества закисного железа. Он образуется позже сахаита, предшествуя по времени распространенному процессу эндогенной ссайбелиитизации боратных руд.

## ССАЙБЕЛИИТИЗАЦИЯ ЭНДОГЕННЫХ БОРАТОВ

Ссайбелиит  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1$ ) – наиболее распространенный продукт замещения ранних минералов бора в рудах скарновых месторождений вне зависимости от их принадлежности к абиссальным или гипабиссальным типам руд магнезиально-скарновой формации. Это не исключает вероятности образования и собственно ссайбелиит-магнетитовых руд, как это имеет место на месторождении Верхний Учуден в Горной Шории [16].

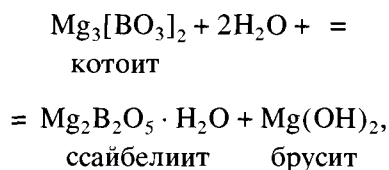
Петрографическое изучение показывает распространенность в боратных рудах как таблитчато-призматических, так и игольчато-волокнистых его видов. Первые более характерны для псевдоморфоз ссайбелиита по суаниту и, вероятно, более высокотемпературны по условиям их образования. Вторые – замещают котоит, флюоборит, сахаит и нередко как поздние новообразования по карбонатам. Изучение состава ссайбелиита показало, что его железистость повсеместно мала.

Кристаллохимические исследования свидетельствуют, что в природе существуют его разновидности, в которых радикал  $[\text{BO}_3]^{3-}$  может частично замещаться тремя группами  $(\text{OH})^-$  или в которых количество  $\text{H}_2\text{O}$  ( $n$ ) в минерале может быть выше единицы, что подтверждено экспериментально [62]. Гидратированные разновидности ссайбелиита обнаружены в эндогенно измененных магнезиолюдвигитовых рудах месторождения Западное в Быстринском рудном поле Восточного Забайкалья [16].

Ссайбелиитизация – наиболее распространенный вид замещения эндогенных боратов: от котоита и суанита до флюоборита, сахаита и боркарита, включая минералы серии людвигита – вонсенита. Развитие призматического ссайбелиита (табл. 7) по суаниту происходит с образованием псевдоморфоз, наследующих даже морфологию его двойников. Псевдоморфность ссайбелиита по отношению к замещенному им борату является надежным поисковым признаком суанитовых руд. Этот процесс можно рассматривать как гидратацию  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ . Объем новообразованного ссайбелиита несколько превышает объем суанита, а потому псевдоморфозы нередко заключены в волокнисто-игольчатые массы этого же бората. Такой вид замещения суанита ссайбелиитом имеет место на месторождении Броссо, Северная Италия [16].

В магнетитовых породах Китая ссайбелиит развит и по сопредельному с суанитом бруситу, что отмечено на абиссальных месторождениях бора в провинции Ляонин [2, 3, 14, 47–50]. Факты сонахождения разных генераций ссайбелиита подтверждены изучением многих гипабиссальных месторождений России и мира [1, 12, 16, 19, 23, 47, 62], для которых характерна наибольшая сохранность суанита. Не являются редкими случаи, когда суанит в рудах уже полностью ссайбелиитизирован, а вмещающие его агрегаты людвигита остаются неизменными. Вероятно, что гидратация суанита происходит неоднократно, а потому в таких новообразованиях отчетливо выделяются ранняя таблитчатая и поздняя волокнистая морфологические разновидности ссайбелиита. На заключительных фазах эндогенного процесса локально отмечается разное по интенсивности замещение ссайбелиита бруситом и карбонатами.

Замещение котоита, что подтверждено неоднократно [2, 16 и др.], проявлено в развитии по нему ссайбелиита и брусита:



суммарный объем которых много превышает объем раннего бората. При ссайбелиитовом составе псевдоморфоз брусит развивается сопредельно по трещинам в кальците, а при более редком виде замещении бората только бруситом аналогичное положение занимают новообразования ссайбелиита. Ссайбелиитизированные котоитовые мраморы утрачивают прочность и становятся матовыми. При этом не исключается локальное развитие ссайбелиита и по близлежащим доломитам, а также замещение им высокогидроксильного флюоборита в котоитовых мраморах и иных боратов в них.

Процессы изменения джимбоита практически не изучены. Не исключается возможность его преобразования в суссексит  $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , тогда как для такедаита указывается на его замещение кальциевым аналогом ссайбелиита – сибирскитом  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и другими боратами кальция [9]. Так на месторождении Фука в Японии его исследователями выявлено замещение такедаита боркаритом и несколькими последовательно образующимися боратами кальция, в частности, парасибирскитом.

Норденшильдин на месторождении Учкошкон в Киргизии и в контактовых ореолах гор Ир и Брукс на Аляске [10–12, 16, 19, 37] практически не подвержен изменениям. Редко наблюдается появление псевдоморфных агрегатов мелкозернистого касситерита и кальцита по станноборату

кальция в присутствии новообразованного синего турмалина по алюмосодержащему пироксену. Более интенсивно замещение железосодержащего норденшильдина касситерит-кальцитовой ассоциацией и оксидами железа проявлено на месторождении Идеал в Якутии [16, 45]. В пироксеновых скарноидах месторождения Учкошкон в Киргизии кальциевый станноборат замещается взаимопрорастаниями касситерита и датолита  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$  [37].

Ссайбелиитизация магнезиально-железистых боратов в котоитовых мраморах и в ассоциации с суанитом проявлена слабо. Состав новообразуемых псевдоморфоз определяется их железистостью. Вторичные минералы по магнезиолюдвигиту представлены ссайбелиитом, бруситом и переменными количествами гематита и магнетита. В псевдоморфозах по людвигиту возрастающей железистости последовательно убывают содержания брусита и даже ссайбелиита [1, 16]. Последний может быть переотложен в близлежащих доломитах, что, вероятно, и имеет место в ссайбелиит-магнетитовых рудах месторождения Верхний Учулун, Горная Шория [1, 16].

Развитие ссайбелиита по сахаиту сопровождается появлением сопутствующего ему сибирскита в составе псевдоморфоз по карбонатоборату при постоянном присутствии новообразований кальцита и появлении прожилков позднего ольшанскита и других боратов кальция в сахаитовых породах [2, 16, 57, 59].

## ВЫВОДЫ

1. Орто- и дибораты магния (котоит и суанит) являются типоморфными ранними рудообразующими минералами бороносных магнезиальных скарнов по доломитам и магнетитам, тогда джимбоит – Mn-аналог котоита развивается по родохрозиту в марганцевых метасоматитах.
2. В обрамлении известковых скарнов прогрессивного этапа, замещающих кальцитовые мраморы, возможно образование Ca-аналога котоита – такедаита, но дибората кальция – Ca-аналога суанита не обнаружено.
3. Котоит и замещающий его сахаит являются абиссофобными минералами гипабиссальных месторождений бора, что для котоита подтверждено экспериментально.
4. Суанит типоморфен для месторождений бора всех фаций глубинности и повсеместно замещается ссайбелиитом. Процесс его образования воспроизведен экспериментально.
5. Развитие наложенного известково-скарнового процесса в боратных рудах способствует образованию Ca–Mg-аналога суанита – курчатовита и последующему, почти сингенетичному замещению его сахаитом.

6. Норденшильдин и тусионит являются типоморфными минералами в скарново-грейзеновых ассоциациях, а такедаит известен только в борносных известковых скарнах.

7. Котоит, суанит и в меньшей мере курчатовит на месторождениях магнезиально-скарновой формации слагают боратные руды высокого качества, но вследствие их интенсивного и даже полного замещения разными по составу эндогенными боратами они до настоящего времени известны на немногих месторождениях.

8. Получены новые данные о составе минералов бора; а многие рудопроявления боратов характеризуются впервые.

9. В качестве руд бора наибольшее практическое значение имеют суанит, котоитовые мраморы, продукты их ссайбелиитизации и, в меньшей мере, локально распространенные курчатовит и сахаит как агрохимическое сырье для производства удобрений.

*Автор выражает искреннюю благодарность М.А. Троневой и другим коллегам за постоянную помощь в работе и ее обсуждение, а также Т. Ватанабе, П. Дану и Е.В. Кислову за предоставленные ими образцов боратов из месторождений Японии и Бурятии.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров С.М., Барсуков В.Л., Щербина В.В. Геохимия эндогенного бора. М.: Наука, 1968. 184 с.
2. Перцев Н.Н. Парагенезисы борных минералов магнезиальных скарнов. М.: Наука, 1971. 194 с.
3. Шабьнин Л.И., Перцев Н.Н. Некоторые новые данные о суаните и его парагенезисах // Зап. Всес. Минерал. о-ва. 1963. Ч. 92. № 2. С. 143–158.
4. Watanabe T. Kotoit, ein neues gesteinsbildendes magnesiumborat // Ztschr. Kristallogr., Mineral., Petrogr. 1939. Abt. B. V. 50. № 6. P. 441–463.
5. Watanabe T. Geology and mineralogy of the Suian district, Tyosen (Korea) // Journ. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ. Ser. 4. Geol., Mines. 1943. V. 6. № 3–4. P. 205–303.
6. Watanabe T. Suanite, a new magnesium borate mineral from Hol Kol, Suan, North Korea // Mineral. Journ. 1953. V. 1. № 1. P. 54–62.
7. Малинко С.В., Лисицын А.Е., Дорофеева К.А. и др. Курчатовит – новый минерал // Зап. Всес. Минерал. о-ва. 1966. Ч. 95. Вып. 2. С. 203–209.
8. Watanabe T., Kato A., Matsumoto T., Ito J. Jimboite,  $Mn_3[BO_3]_2$ , a new mineral from the Kaso mine, Tochigi prefecture, Japan // Proc. Japan Acad. Sci. 1963. V. 39. № 3. P. 170–175.
9. Kusachi I., Henmi C., Kobayashi S. Takedaite, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan // Mineral. Mag. 1995. V. 59. P. 549–553.
10. Александров С.М. Геохимические особенности образования борооловянных руд на месторождениях Аляски, США // Геохимия. 1975. № 4. С. 483–495.
11. Александров С.М., Тронева М.А. Изоморфизм в боратах серии людвигита–вонсенита из магнезиальных скарнов Северной Америки // Геохимия. 2000. № 2. С. 172–186.
12. Александров С.М., Тронева М.А., Курильчикова Г.Е. Геохимические особенности образования и состав оловосодержащих боратов серии гулситапайгеита в скарновых месторождениях Северо-Востока России // Геохимия. 2000. № 7. С. 746–759.
13. Александров С.М., Тронева М.А., Курильчикова Г.Е. Геохимические особенности генезиса и состав борооловянной минерализации в контактовых ореолах горы Брукс, Аляска, США // Геохимия. 2000. № 8. С. 852–868.
14. Перцев Н.Н. Харкерит и котоит в скарнах Полярной Якутии // Геология и геофизика. 1961. № 7. С. 102–105.
15. Нефедов Е.И. Магниоборит – новый минерал // Материалы ВСЕГЕИ. Минерал. сб. 1961. № 2. Новая сер. Вып. 45. С. 243–247.
16. Александров С.М. Геохимия бора и олова в месторождениях магнезиально-скарновой формации. М.: Наука, 1982. 272 с.
17. Малинко С.В., Перцев Н.Н. Клинокурчатовит – новая структурная модификация курчатовита // Зап. Всес. минерал. о-ва. 1983. № 4. С. 483–487.
18. Takeuchi Y. Infrared absorption and structures of borate poliatomic ions // Mineral. Journ. 1958. V. 2. № 3. P. 245–268.
19. Александров С.М. Геохимия скарно- и рудообразования в доломитах. М.: Наука, 1990. 344 с.
20. Watanabe T., Kato A., Katsura T. Kotoite,  $Mg_3[BO_3]_2$  from the Neichi mine, Iwate prefecture, Japan // Proc. Jap. Acad. Sci. 1963. V. 39. № 3. P. 164–169.
21. Канищев А.Д., Перцев Н.Н. Котоитовое и алюмолюдвигитовое оруденение на Коротковском магнезиально-скарновом месторождении (Центральное Забайкалье) // Геол. рудных местор. 1969. № 2. С. 42–52.
22. Лобзова Р.В., Перцев Н.Н. Находка котоита в мраморе в Северном Приладожье // Зап. Всес. минерал. о-ва. 1988. Ч. 117. № 3. С. 348–351.
23. Александров С.М., Тронева М.А. Генезис и состав эндогенных ортоборатов Европы // Геохимия. 2002. № 6. С. (в печати).
24. Блохина Н.А. Минералогия, геохимия и условия образования золото-сульфидных месторождений в формации магнезиальных скарнов. Душанбе: Дошиш, 1973. 254 с.
25. Wang Shufeng. Some problems concerning geochemistry of the Dading tin-iron ore deposits // Bull. of the Institute of Mineral Deposits, Chinese Acad. of Geol. Sci. 1983. № 9. 72 p.
26. Yang Guangming, Peng Zhizhong, Pan Zhajlu. Magnesiolsite – a new tin-rich borate mineral // Acta Mineralogica Sinica. 1985. V. 5. № 2. P. 97–101.

27. Woodford D.T., Sisson V.B., Leeman W.P. Boron metasomatism of the Alta contact aureole, Utah: Evidence from borates, mineral chemistry, and geochemistry // Amer. Min. 2001. V. 86. № 3–4. P. 513–533.
28. Stoici S.D. Studiul geologic si petrografic al bazunului superior al Crisului Negru – Baita Bichor cu privire speciala asupra mineralizatiei de bor si a skarnelor magnezieni // St. Tehn. Econ. Inst. Geol. Geofiz. 1974. Bucaresti, Romania. Ser. 1. № 7. 199 p.
29. Граменицкий Е.Н. Формации бороносных магнезиальных скарнов азиатской части Тихоокеанского рудного пояса // В сб.: Петрология изверженных и метаморфических пород. Владивосток, 1969. С. 161–167.
30. Marincea S. Cristalochimie et proprietes physiques des borates magnesiens des skarns de la province banatique de Roumanie // These D. Sci. de l'Ecole Nat. Super. Mines de Saint-Etienne, France, 1998. 469 p.
31. Watanabe T., Yui C., Kato A. Bedded manganese deposits in Japan, a review // In book: Volcanism and ore genesis. Univ. of Tokyo Press, Tokyo, 1970. P. 119–142.
32. Александров С.М. Генезис и минеральный состав марганцевых скарнов прогрессивного и регрессивного этапов метасоматизма карбонатных пород // Геохимия. 2002. № 7. С. 718–733.
33. Барсуков В.Л., Дерюгина Н.Н. Экспериментальное исследование условий образования котоит-ашаритовых руд // Геохимия. 1960. № 1. С. 55–59.
34. Александров С.М. Геохимические условия формирования боратного оруденения в свете экспериментальных исследований // В кн.: Геохимия гидротермального рудообразования. М.: Наука, 1971. С. 121–128.
35. Александров С.М. Экспериментальные исследования абсолютичности котоита в системе  $MgO-B_2O_3-H_2O-CO_2$  // Геохимия. 1974. № 12. С. 1879–1882.
36. Schafer Von U.L. Synthese und rontgenographische untersuchung der borate  $3CaO \cdot B_2O_3$ ,  $2CaO \cdot B_2O_3$  und  $2CaO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$  // Neues Jahr. Mineral. Mop. 1968. № 3–4. S. 75–80.
37. Маршукова Н.К., Сирина Т.Н., Павловский А.Б. Первая находка норденшильдина в СССР // Зап. Всес. минерал. об-ва. 1968. Ч. 97. № 6. С. 695–698.
38. Ramdohr P. Ein zinnvorkommen in marmor bei Arandis, Deutsch-Sudwest Africa // Neues Jb. Mineral. 1936. Bd. 70. № 1. S. 1–48.
39. Effenberger H., Zemann J. The detailed crystal structure of nordenskioldine,  $CaSn[BO_3]_2$  // N. Jb. Miner. Mh. 1986. H. 3. S. 111–114.
40. Chen J., Halls C., Stanley C.J. Mineral association and mineralogical criteria for the formation condition of f B-F-Sn-Bi skarn in Damoshan, Gejiu tin field, Southwest China // Chinese J. Geochemistry. 1992. V. 11. № 2. P. 140–155.
41. Li D., Peng M-S., Bancroft G.M. The vibration spectra and structure of nordenskioldine // Canad. Mineral. 1994. V. 32. Pt. 1. P. 81–86.
42. Руднев В.В. Норденшильдин и его цирконийсодержащая разновидность из Якутии // Зап. Всерос. минерал. об-ва. 1998. № 3. С. 86–92.
43. Brogger W.C. Forelobig meddelelse om mineralerne pa de sydnorske augit- og nefelinsyeni-ters grovkornige gange // Geol. foren. forhandl. 1887. № 109. Bd. IX. H. 4. S. 247–274.
44. Коноваленко С.И., Волошин А.В., Пахомовский Я.И. и др. Тусионит  $Mn^{2+}Sn^{4+}(BO_3)_2$  – новый борат из гранитных пегматитов Юго-Западного Памира // Докл. АН СССР. 1983. Т. 272. № 6. С. 1449–1453.
45. Некрасов И.Я. Об особенностях оловянного оруденения в карбонатных отложениях (на примере Восточной Сибири) // Сов. геология. 1970. № 12. С. 41–54.
46. Cooper M., Hawthorne F.C., Novak M. The crystal structure of tusionite,  $Mn^{2+}Sn^{4+}(BO_3)_2$ , a dolomite structure // Canad. Mineral. 1994. V. 32. № 5. 3. 903–907.
47. Asano G. Occurences and properties of some boric minerals of the Tahsicha and Tahuangkou region, Kuantien Prefecture, Antung Province, Manchuria // Bull. Geol. Survey Manchuria. 1943. № 108. P. 53–70.
48. Казанский В.И., Чжан Цюшен. На симпозиуме по металлогении раннего докембрия в Китае // Геол. рудн. местор. 1986. № 3. С. 85–93.
49. Zhang Q. Early proterozoic tectonic styles and associated mineral deposits of the North China Platform // Precambrian Research. 1988. V. 39. № 1–2. P. 1–29.
50. Jiang S-Y., Palmer M.R., Peng Q.-M., Yang J.-H. Chemical and stable isotopic composition of proterozoic metamorphosed evaporites and associated tourmalines from Houxianyu borate deposit, eastern Liaoning, China // Chemical Geol. 1997. V. 135. № 3–4. P. 189–211.
51. Александров С.М. Геохимические особенности проявления эндогенной боратной минерализации в Италии // Геохимия. 1974. № 10. С. 1440–1450.
52. Маракушев А.А., Ким Хак Дзе, Ким Хенсо, Мишкин М.А. Докембрийские метаморфические комплексы Северо-Восточной Кореи и Юго-Западного Приморья и связанные с ними полезные ископаемые // В кн.: Геологическое строение Северо-Восточной Кореи и Юга Приморья. М.: Наука, 1966. С. 9–123.
53. Горшенин А.Д., Перцев Н.Н., Органова Н.И. и др. Находка моноклинного курчатовита и кубического харкерита с низким содержанием кремния в Прибалхашье // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 5. С. 1203–1206.
54. Курильчикова Г.Е. Физико-химическое исследование комплексов олова и бора в связи с изучением условий переноса этих элементов в гидротермальном процессе. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1970. 195 с.
55. Александров С.М., Перцев Н.Н. Корреляция составов магнезиально-железистых боратов и ассоциирующихся с ними минералов в магнезиальных скарнах // Геохимия. 1968. № 11. С. 1328–1338.

56. *Островская И.В., Перцев Н.Н., Никитина И.Б.* Сахаит – новый карбонатоборат кальция и магния // Зап. Всес. минерал. о-ва. 1966. Ч. 95. № 2. С. 193–202.
57. *Перцев Н.Н., Богомолов М.А., Никитина И.Б.* Новые находки харкерита и сахаита, их парагенезисы и продукты изменения // Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1968. № 18. С. 105–122.
58. *Перцев Н.Н., Островская И.В., Никитина И.Б.* Новый минерал – боркарит // Зап. Всес. минерал. о-ва. 1965. Ч. 94. № 2. С. 180–186.
59. *Александров С.М., Малинко С.В.* Геохимические особенности эндогенных и экзогенных изменений карбонатоборатов // Геохимия. 1975. № 1. С. 3–16.
60. *Ли Дон.* О боркарите Холдонского месторождения // Чичжилъ гва чири. 1966. Т. 7. № 3. С. 1–4 (корейск.).
61. *Kusachi I., Takechi Y., Henmi Ch., Kobayashi S.* Borcarite from Fuka, Okayama prefecture, Japan // Mineral. Journ. 1997. V. 19. № 3. P. 115–122.
62. *Некрасов И.Я., Григорьев А.П., Григорьева Т.А. и др.* Изучение высокотемпературных боратов. М.: Наука, 1970. 288 с.