

**К ВОПРОСУ О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ
ФОРМИРОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
КАССИТЕРИТ-КВАРЦЕВОЙ ФОРМАЦИИ
ПО ДАННЫМ ГАЗОВО-ЖИДКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ
В МИНЕРАЛАХ**

Месторождения касситерит-кварцевой формации широко распространены в Забайкалье, где в зависимости от геологических условий сформировались различные их типы [1]. Минеральные парагенезисы и отдельные минералы в этих месторождениях отражают как общие закономерности формирования месторождений, так и их особенности и являются вследствие этого типоморфными. Так, при изучении касситерита, кварца, слюды, турмалина и других минералов выявилось, что химический состав является главным типоморфным признаком.

Обнаруживаемые в минералах элементы-примеси входят в состав микровключений минералов, сосредоточенных в зонах роста минералов-хозяина; в состав газовой, жидкой и твердой фаз в вакуолях, включенных в минералы; в структуру минералов, располагаясь в ее дефектах или образуя изоморфную примесь. В результате образуются тонкозональные минеральные индивиды с варьирующим составом отдельных зон роста и кристаллов в целом, отражающим изменения физико-химических параметров растворов во времени и пространстве, из которых происходила кристаллизация минералов, т. е. образование месторождения.

Химический состав в целом определяет физические свойства минералов: их внешний вид, оптические свойства, окраску, твердость, спайность, удельный вес, блеск, хрупкость, магнитные, радиоактивные, электрические, пьезоэлектрические, акустические свойства и др. [2, 3]. Неравномерное распределение газов в жильном кварце, также указывает на заметные изменения термодинамических условий минералообразования на сравнительно небольших интервалах.

Температура массовой декрепитации включений гидротермального раствора, заключенного в вакуолях касситерита из месторождений касситерит-кварцевой формации Забайкалья колеблется в пределах от 220 до 440°С [2]. Средняя температура образования ассоциации касситерит-кварц из месторождений той же формации, рассчитанная по изотопно-кислородному геотермометру (Ю. А. Борщевский), колеблется в пределах 300—415°С.

В составе гидротермального раствора, заключенного в вакуолях, в газовой фазе определены CO, CO₂, CH₄, CH₃X (где X=F, Cl), CN, H₂, N+Ar. В осадках на стенках вакуолей разными методами установлены Li, Na, K, Cu, Ag, Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al, Si, Ti, Sn, Pb, P, As, V, Nb, Ta, S, W, Mn, Fe, Sc, Cr, Bi, TR, Cl, B, F.

Жидкая фаза при комнатной температуре в основном состоит из хлоридов щелочных металлов.

Таким образом, по данным рентгеноспектрального микроанализа, газового анализа и масс-спектрометрии можно заключить, что в вакуолях находятся сложные хлоридно-углекислородные растворы.

Методом масс-спектрометрии (Л. П. Носиком) было установлено, что в близко по времени кристаллизующихся касситерите и жильном кварце одного и того же месторождения наблюдается довольно резкая

разница в содержании CO_2 , SO_2 и H_2O в вакуолях. Это явление можно объяснить разными причинами: неодинаковым количеством вакуолей (в упомянутых минералах в касситерите их меньше, чем в кварце); несколько различными условиями образования обеих минералов, на что указывает отсутствие воды в вакуолях большинства образцов касситерита, тогда как в вакуолях кварца она присутствует [4].

Неоднородность химического состава отдельных зон роста касситерита и кварца была показана и ранее [2, 3]. Подтвердилась она и при изучении изотопного состава кислорода и углерода в содержимом вакуолей, значения которых заметно колеблются. В совокупности все эти данные свидетельствуют об изменчивости гидротермальных растворов на протяжении всего времени их существования. Установлено также заимствование растворами углекислоты из вмещающих пород.

Нет закономерности в содержании CO_2 в последовательно кристаллизующихся различных минералах одного и того же месторождения. Отсюда можно заключить, что содержание CO_2 в гидротермальном растворе на протяжении процесса минералообразования резко колеблется и роль ее в этих процессах с течением времени меняется.

Диапазон вариаций изотопного состава углерода в отдельных порциях гидротермального раствора разного времени образования, заключенного в вакуолях касситерита, довольно велик: $\delta^{13}\text{C}$ от +1,93 до +4,07% и от -0,21 до -3,30%, а в сингенетичном с ним кварце от +0,13 до +2,15% и от -0,29 до -3,30%.

Значения $\delta^{13}\text{C}$ меняются в зависимости от того, с какими вмещающими породами взаимодействовал гидротермальный раствор, от времени и места кристаллизации минерала, содержащего этот раствор, от физико-химических (*PT*) условий кристаллизации минерала. Можно также предположить, что значения $\delta^{13}\text{C}$ от -0,21 до -3,30% типичны для исходного гидротермального раствора, так как они одни и те же в сингенетичных касситерите и кварце.

Различие изотопного состава углерода в одном и том же минерале, но в разных порциях гидротермального раствора, заключенного в вакуолях при разных температурах, свидетельствует о фракционировании изотопов углерода в течение времени кристаллизации минерала. Диапазон вариаций значений изотопного состава углерода позволяет предполагать преимущественное эндогенное его происхождение.

Изотопный состав кислорода в двуокиси углерода, извлеченной из касситерита, колеблется в пределах $\delta^{18}\text{O}$ от +0,15 до +0,91% и от -0,20 до -2,40%, а в двуокиси углерода, выделенной из сингенетичного с касситеритом кварца, изменяется в пределах: $\delta^{18}\text{O}$ от +0,02 до +0,83% и от -0,26 до -1,60%. Сопоставление этих данных с диапазоном колебаний значений $\delta^{13}\text{C}$ показывает на значительно меньший интервал колебаний значения $\delta^{18}\text{O}$ и также подтверждает эндогенный источник гидротермальных растворов.

Двуокись серы в небольших количествах содержится в вакуолях всех исследованных минералов. По количеству она резко уступает CO_2 . Наибольшее ее количество в вакуолях жильного кварца, залегающего в гранитах.

Вода в больших количествах, чем SO_2 , но в меньших, чем CO_2 , присутствует в вакуолях большинства изученных минералов. Она не обнаружена лишь в вакуолях некоторых касситеритов, топазов, флюоритов и отсутствует в вакуолях сульфидов. Наибольшее содержание воды в вакуолях жильного кварца, залегающего в гранитах и доломитах, наименьшее — в аналогичных кварцах, залегающих в сланцах. Наибольшее количество воды выделяется из касситерита и кварца при нагревании их до 400—450, реже — при 600°С, т. е. из тех вакуолей, которые образовались в момент резкого изменения физико-химического состояния гидротермального раствора.

Со сравнительной целью было изучено месторождение Эренфридерсдорф (ГДР), относящееся также к касситерит-кварцевой формации. Геология и минералогия этого месторождения изучались неоднократно [5—12], сведений же о химическом составе маточного раствора в вакуолях, их гомогенизации и декрепитации в литературе нет.

Месторождение расположено в Рудных Горах и генетически связано с гранитоидами варисского возраста. На площади месторождения эти гранитоиды прорывают песчанико-сланцевые и карбонатные породы и образуют три куполовидных выступа, к которым приурочены оловянные месторождения, залегающие в зонах эндо- и экзоконтакта. В гранитном интрузиве выделяется несколько фаций. Среди них преобладает нормальный среднезернистый гранит, богатый кислым плагиоклазом и топазом и бедный слюдой. Внешняя зона интрузива, восточный и средний его куполы сложены аплитовидным гранитом, содержащим топаз и флюорит. Западный купол окружен каймой пегматита. Мощность его в верхней части купола достигает нескольких метров, в нижней — всего несколько сантиметров.

Пегматит состоит из плагиоклаза, ортоклаза, кварца, биотита, местами встречаются апатит и касситерит. Пегматиты иногда имеют ритмично-полосчатое строение, обусловленное чередованием кварца с калиевым полевым шпатом. В этих полосах кристаллы кварца и полевого шпата ориентированы перпендикулярно к зальбандам. В самой верхней части купола пегматиты грейзенизированы. Грейзен состоит из кварца, топаза, мусковита, флюорита, диккита, накрита; последние два минерала и жильбертит замещают топаз. Из рудных минералов присутствуют касситерит, арсенопирит и более редкий молибденит. В самой верхней части купола касситерит иногда образует гнезда.

По преобладанию того или иного минерала грейзены делятся на кварцевые, топазовые, слюдястые.

Наиболее распространен топазовый грейзен. Переходы между разными типами грейзенов постепенные.

Над куполами во вмещающих породах (в зонах трещиноватости) радиально расположены оловоносные кварцевые жилы. Мощность их колеблется в пределах 1—60 см. Они падают в сторону гранитного массива. Простираение жил ВСВ—ЗЮЗ. Маломощные жилки группируются в жильные зоны с общей мощностью до 20 м. Эти зоны местами секутся аплитовыми жилами.

По данным М. Штемпрок [8], на участке Фирунг жилы состоят из кварца, топаза, мусковита, касситерита, вольфрамита, молибденита, арсенопирита, пирита, халькопирита. На участке Зауберг в жилах, кроме перечисленных минералов, присутствуют флюорит, апатит, триплит, лёллингит, шеелит, висмутин. В верхних частях жил в небольшом количестве отмечаются еще пирит, сфалерит, халькопирит, галенит, станнин, блеклые руды и др. В этих участках вмещающие породы хлоритизированы.

В жилах, залегающих в гранитах, наблюдается зональное расположение минералов. Непосредственно к граниту примыкает узкая зона, в которой арсенопирит преобладает над касситеритом. На расстоянии 20—40 м от контакта, наоборот, касситерит преобладает над арсенопиритом. К западу в жилах сначала уменьшается количество касситерита, а затем арсенопирита, и жила становится чисто кварцевой. Количество арсенопирита увеличивается по восстанию жил. Большинство жил на глубине не прослеживается в гранитах. Некоторые из них пересекают только контакт и быстро выклиниваются в граните. Лишь жилы южного участка входят в глубь гранита на 8—10 м. Жилы этого участка отличаются тем, что касситерит, молибденит и топаз сосредоточены в средней их части, а вольфрамит образует крупные кристаллы в непосредственном контакте жил с гранитом.

Средний купол меньше Западного. Грейзен здесь более слюдястый; касситерита и арсенопирита в нем меньше, а молибденит не обнаружен.

Восточный купол имеет несимметричную форму. Краевая зона гранита превращена в грейзен, по составу аналогичный описанному выше. Касситерит в грейзене преобладает над арсенопиритом, но количество обоих минералов с глубиной уменьшается. Молибденит не найден. Следует отметить, что во всех трех куполах преобладает топазовая разновидность грейзена, особенно в среднем и восточном. Это объясняется общим высоким содержанием топаза.

Характерно для гранитов и грейзенов небольшое количество турмалина. В связи с этим следует отметить, что в западной части Рудных Гор располагаются зоны турмалинизации, сопровождающие оловянное оруденение, а на востоке центральной части Рудных Гор известны месторождения касситерит-сульфидной формации [8].

Таким образом, в пределах Рудных Гор к настоящему времени открыты оловорудные месторождения разных формаций. Они генетически связаны со сложными кислыми «рудногорскими гранитами», но образуются в разное время, на разном расстоянии от интрузива, в различных геологических условиях. Присутствие «сквозных» минералов во всех этих месторождениях указывает на их генетическое родство.

Приуроченность оловорудных месторождений к куполовидным выступам гранитных интрузий в литературе упоминается давно. Но только в последнее время этому явлению дано удовлетворительное объяснение М. А. Осиповым [13, 14].

Некоторые физические свойства касситерита

Оптические свойства касситерита изучались на установке «Пиор» конструкции Л. Н. Вьяльсова (ИГЕМ АН СССР).

Полученные данные показывают, что у разноокрашенного касситерита практически параметры решетки одинаковые и сходные с параметрами решетки белого касситерита, в котором изоморфная примесь элементов не обнаружена [2]. Очевидно, необходимы более прецизионные рентгеновские измерения, чем обычные.

Магнитная восприимчивость определялась методом Фарадея на навеске ~ 300 мг. Чувствительность метода 10^{-3} CGSM. Измерения проводились при комнатной температуре и при различных напряженностях H магнитного поля — от 5500 до 1500 эрстед. Удельная магнитная вос-

Таблица 1

| Окраска | Обр. 82 | | Обр. 83 | |
|-----------|---------|-------|---------|-------|
| | n_e | R_e | n_e | R_e |
| Смешанная | 2,02 | 11,4 | 2,00 | 11,1 |

| Окраска | c (Å) | c (Å) |
|---------|-------------------|-------------------|
| Черная | $4,737 \pm 0,001$ | $3,186 \pm 0,001$ |
| Серая | $4,736 \pm 0,001$ | $3,185 \pm 0,001$ |
| Розовая | $4,736 \pm 0,001$ | $3,185 \pm 0,001$ |

Примечание. Параметры решетки касситерита разной окраски из грейзена измерены М. Т. Дмитриевой.

Таблица 2

| Обр. 82 | | Обр. 83 | |
|-----------------------------|-----------|---------|-----------|
| Окраска | Плотность | Окраска | Плотность |
| Черная (просвечивает бурьм) | 6,97 | Черная | 6,58 |
| Серая | 6,93 | | |
| Розовая | 6,81 | | |
| Желтая | 6,72 | | |

Примечание. Плотность касситерита определялась методом гидростатического взвешивания в лаборатории ИГЕМ АН СССР В. М. Амелиной.

Таблица 3

| Образец | Окраска | $\chi \cdot 10^{-6}$ при различных $H_{д} \cdot \Theta$ | | | | $\chi_{ист} \cdot 10^{-6}$ |
|---------|-----------|---|-------|-------|-------|----------------------------|
| | | 5500 | 8800 | 13000 | 14800 | |
| 82 | Смешанная | — | -0,15 | -0,16 | -0,16 | — |
| 83 | » | — | -0,17 | -0,18 | -0,18 | — |

Магнитная восприимчивость касситерита определена в лаборатории ВИМС Н. В. Добровольской [15].

примчивость чистого касситерита $\chi = -0,265 \cdot 10^{-6}$ см³/г. Средняя относительная погрешность определения χ равна $\pm 10\%$ отн. Минимальное количество изоморфной примеси парамагнитных ионов, которое можно определить, используя магнитную восприимчивость, составляет $> 0,1\%$.

Изученные касситериты в пределах чувствительности метода оказались диамагнитными, т. е. не содержащими изоморфную примесь парамагнитных ионов в количестве более 0,1%.

Действительно, как показали исследования химического состава касситерита, парамагнитные элементы в нем содержатся в количествах, не превышающих чувствительность метода, если учесть еще, что часть из них входит в ультрамикровключения минералов в касситерите.

Химический состав касситерита

Химический состав касситерита изучался химическим и спектральным анализами. Сведения о химическом составе касситерита приведены в табл. 4.

Полуколичественным спектральным анализом определены в %: Nb (0,03—0,5); Fe (0,05—0,1); Mn (0,01—0,05); W (0,0—0,2); Zr (0,01—0,2), Ti (0,075—0,3) и следы In, Si, Al, Ca, Mg, V, Sc.

Химический состав осадков в вакуолях касситерита по данным рентгеноспектрального микроанализа

Химический состав осадков в вакуолях определялся Т. И. Лосевой на рентгеноспектральном микроанализаторе MS-46 фирмы «Сатеса». Размер электронного зонда составлял ~ 2 мкм. Возбуждение характеристического рентгеновского излучения осуществлялось при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе, проходящем через образец 20—60 пА. Спектры характеристического рентгеновского излучения определяемых

Таблица 4

Данные химического анализа касситерита из грейзена, образовавшегося по граниту (обр. 82)

| Компонент | Черные зоны | Касситериты | Компонент | Черные зоны | Касситериты |
|--------------------------------------|-------------|-------------|--------------------------------|-------------|-------------|
| SnO ₂ | 97,97 | 99,27 | CuO | Не обн. | Не обн. |
| (Nb, Ta) ₂ O ₅ | 0,68 | 0,19 | SiO ₂ | 0,33 | 0,09 |
| WO ₃ | 0,08 | Не обн. | Al ₂ O ₃ | 0,05 | 0,04 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,15 | 0,23 | CaO | Сл. | Не обн. |
| MnO | Сл. | Не обн. | MgO | » | Сл. |
| ZrO ₂ | » | 0,01 | S | » | Не обн. |
| TiO ₂ | 0,06 | 0,14 | П.п.п. | 0,05 | 0,07 |
| V ₂ O ₅ | 0,008 | Сл. | | | |
| | | | С у м м а | 99,37 | 100,04 |
| | | | Уд. вес | 7,01 | 7,01 |

Примечание. Аналитик Ю. Н. Книпович.

элементов регистрировались по излучению *K*-серии для элементов с атомным номером до 40 и по излучению *L*- и *M*-серии для более тяжелых элементов. Следует отметить, что при большой глубине вакуоли характеристическое рентгеновское излучение таких элементов, как N, Na, Mg, F, может полностью поглощаться образцом, поэтому в этом случае нельзя решить вопрос о наличии или отсутствии этих элементов. Углерод не определялся потому, что им напыляются образцы.

Осадки на стенках вакуолей представлены ультрамикроминералами и порошковидными агрегатами. Диагностировать минеральный вид осадка в виде порошковых смесей значительно труднее, чем ультрамикроминералы.

Из 40 наиболее широко распространенных элементов в составе осадков было обнаружено 16. Главными элементами в составе твердых фаз в вакуолях касситерита из грейзена (по граниту) являются Nb, Ta, Fe, Mn, Ti, Si, Al, Ca, Na, K, Cl; второстепенными — W, Mg, V, Cr, S.

В составе осадков в вакуолях касситерита из кварцевых жил обычными элементами оказались: Si, Al, Ca, Ti, Fe, K, Cl; более редкими — Nb, Ta, V, Na, S, F. В обоих случаях не обнаружены: N, P, Sc, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Zr, Mo, Ag, Cd, Jn, La, Ce, Y, U, Th, Pb, Bi.

Кислород и олово входят в состав касситерита, поэтому диагностика их также не проводилась.

В составе жидкой и газовой фаз в вакуолях наблюдалось присутствие углекислоты. Это дает право предполагать, что соли угольной кислоты имеются в составе осадков.

Упомянутым выше методом было изучено по 50 вакуолей в каждом образце. В них почти всегда присутствуют NaCl, KCl, CaCl₂, FeCl₂ (или FeCl₃), AlCl₃ в разных сочетаниях и количествах.

Точно диагностировать минеральный вид осадков с помощью электронного зонда нельзя, так как пока не разработана методика количественного анализа осадков. Можно лишь предполагать наличие некоторых минералов исходя из знания парагенетических минеральных ассоциаций, слагающих руды, и состава микровключений минералов по зонам роста касситерита [2, 16]. Однозначно вопрос о минеральном виде осадка решается с помощью микродифракции, о чем будет сказано ниже. Учитывая все изложенное выше, среди перечисленных осадков можно с большей долей вероятности предполагать наличие минералов, перечисленных в табл. 5.

Рентгеноспектральный микроанализ

| Состав осадка | Предполагаемые минералы | | Примечание |
|-----------------------------------|---|--|--|
| | Формула | Название | |
| Na, Cl, рис. 1, б: 2 (1, 2) | NaCl | Галит | Простые и комплексные галогениды |
| K, Cl, рис. 1, б; 2 (1) | KCl | Сильвин | |
| Ca, Cl, рис. 1, б; 2 (1) | CaCl ₂ | | |
| Fe, Cl, рис. 2 (1) | FeCl ₂ или FeCl ₃ | | |
| Al, Cl, рис. 2 (1, 2) | AlCl ₃ | | |
| Na, K, Al, Cl, рис. 2 (1) | — | | |
| | CaF ₂ | Флюорит | |
| Fe, Ti | FeTiO ₃ | Ильменит | |
| Fe, Ti, Nb, рис. 2 (4) | — | Ильменорутил | |
| Al, рис. 1, а (2, 3, 4) | Al ₂ O ₃ | Корунд | |
| Ti, рис. 1, а | TiO ₂ | Рутил | |
| Fe, рис. 2 (5) | Fe ₂ O ₃ или Fe ₃ O ₄ | Гематит или магнетит | |
| Si, рис. 2 (2, 3) | SiO ₂ | Кварц | |
| Fe, Al | FeAl ₂ O ₄ | Герцинит | Тапаиолит-колумбит в ортастании с вольфрамитом |
| Fe, Mn, Nb, W, рис. 1, а | (Fe, Mn) (Ta, Nb) ₂ O ₆ | Тапаиолит-колумбит | |
| | | Тапаиолит-колумбит в ортастании с вольфрамитом | |
| K, Ca, Al | | | Силикаты и алюмосиликаты |
| Ca, Al, рис. 2 (1, 3) | | | |
| Al, Si, рис. 1, а 2 (1, 2) | | Топаз | |
| Ca, Al, Si, рис. 2 (3) | | | |
| K, Fe, Al, Si | | | |
| Fe, Al, Si, рис. 2 (1, 3, 5) | | | |
| Na, Al, Si | | | |
| K, Al, Si | | Мусковит и полевые шпаты | |
| K, Fe, Ti, Al, Si | | | |
| Fe, Mn, Ti, Al, Si, рис. 1Б | | | |
| Fe, Mn, Ti, Mg, Al, Si, рис. 1, б | | | |
| Ca, W, рис. 1, а | CaWO ₄ | Шеелит | Вольфраматы Карбонаты |
| Ca, рис. 2 (1) | CaCO ₃ | Кальцит | |
| Nb, рис. 1, б | | | |
| S, рис. 2 (3) | | | |

В составе осадков в вакуолях касситерита из кварцевых жил обычными элементами оказались: Si, Al, Ca, Ti, Fe, K, Cl; более редкими — Nb, Ta, V, Ni, S, F. В обоих случаях не обнаружены: N, P, Sc, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Zr, Mo, Ag, Cd, In, La, Ce, Y, U, Th, Pb, Bi.

Кислород и олово входят в состав касситерита, поэтому диагностика их также не проводилась.

В составе жидкой и газовой фаз в вакуолях наблюдалось присутствие углекислоты. Это дает право предполагать, что соли угольной кислоты имеются в составе осадков.

Упомянутым выше методом было изучено по 50 вакуолей в каждом.

Температура гомогенизации и декрепитации включений маточной среды в вакуолях

Количество включений гидротермального раствора в минералах руд обычно значительно, но неодинаковое в разных минералах. В частности, в касситерите их оказалось меньше, чем в топазе и кварце, совместно кристаллизовавшимися с ним. Аналогичное явление наблюдалось и

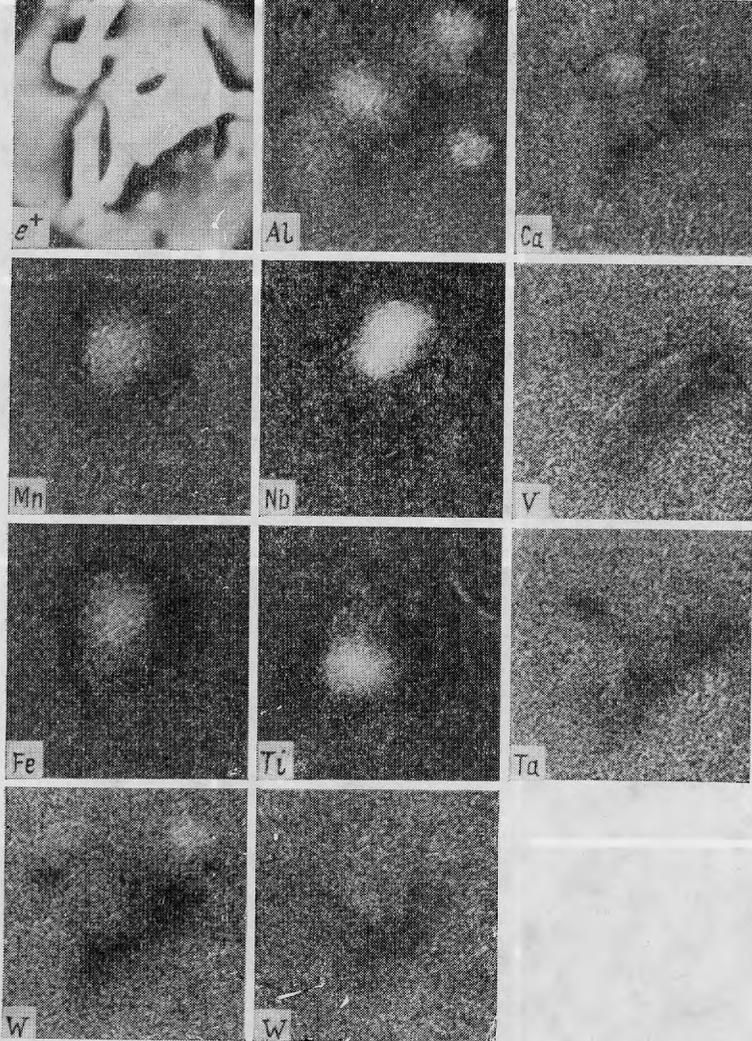


Рис. 1А. Химический состав осадков в разных частях (А) и (Б) крупной вакуоли касситерита из грейзена.

Изображение вакуоли (А) в просвеченных электронах — e^+ ; в характеристическом рентгеновском излучении — $Mn_{K\alpha}$, $Fe_{K\alpha}$, $Nb_{L\alpha}$, $Al_{K\alpha}$, $Si_{K\alpha}$, $W_{L\alpha}$, $Ti_{K\alpha}$, $Ca_{K\alpha}$, $Ta_{L\alpha}$, $V_{L\alpha}$

на оловорудных месторождениях СССР. Эти минералы не только отличаются по количеству газово-жидких включений, но и по их размеру. В касситерите они меньше, чем в топазе и кварце. Очень часты вакуоли, имеющие негативную форму включающего их кристалла. Они обычно располагаются в зонах роста минерала. Некоторые плоскости трещин внутри кристаллов покрыты многочисленными вакуолями, более или менее равномерно расположенными и близкими по размерам и соотношению газовой и жидкой фаз. В поздних залеченных трещинках форма включений часто неправильная, иногда очень прихотливая, и соотношение газовой и жидкой фаз неодинаковое в разных включениях. Жидкая фаза преобладает над газовой.

Первичные жидко-газовые включения в касситерите из грейзенов размером 0,03—0,01 мм, в которых объем газа занимал около 60%, го-

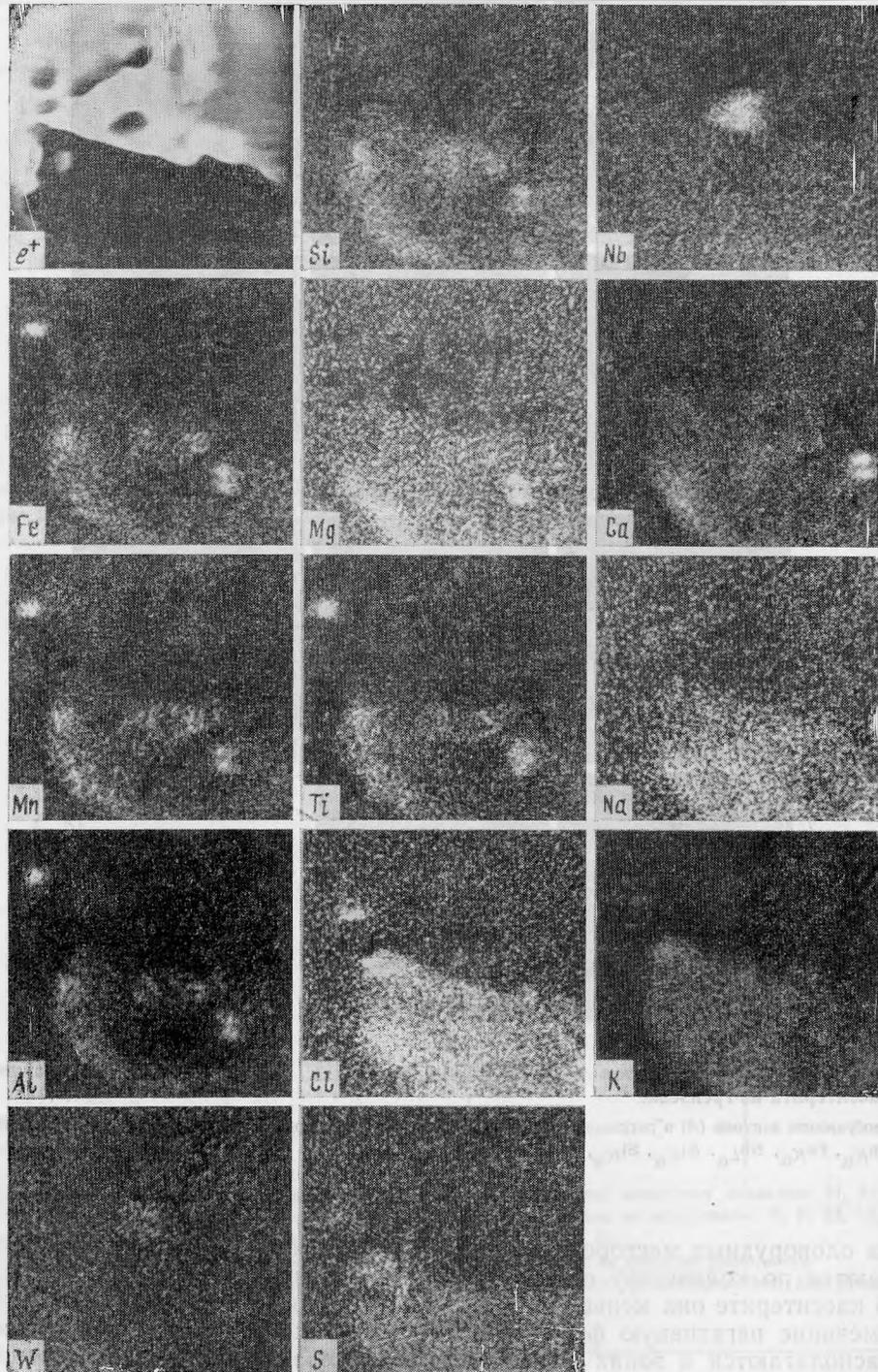


Рис. 1. (окончание)

Изображение вакуоли (В) в поглощенных электронах e^+ ; в характеристическом рентгеновском излучении— $Fe_{K\alpha}$, $Mn_{K\alpha}$, $Al_{K\alpha}$, $Si_{K\alpha}$, $Mg_{K\alpha}$, $Ti_{K\alpha}$, $Cl_{K\alpha}$, $W_{L\alpha}$, $Nb_{L\alpha}$, $Ca_{K\alpha}$, $Na_{K\alpha}$, $K_{K\alpha}$, $S_{K\alpha}$

могенизировались в интервале температуры 390—420° С по I типу. При более резком преобладании газовой фазы над жидкой, а таких включений было большинство, температура гомогенизации колебалась в пределах 470—490° по II типу.

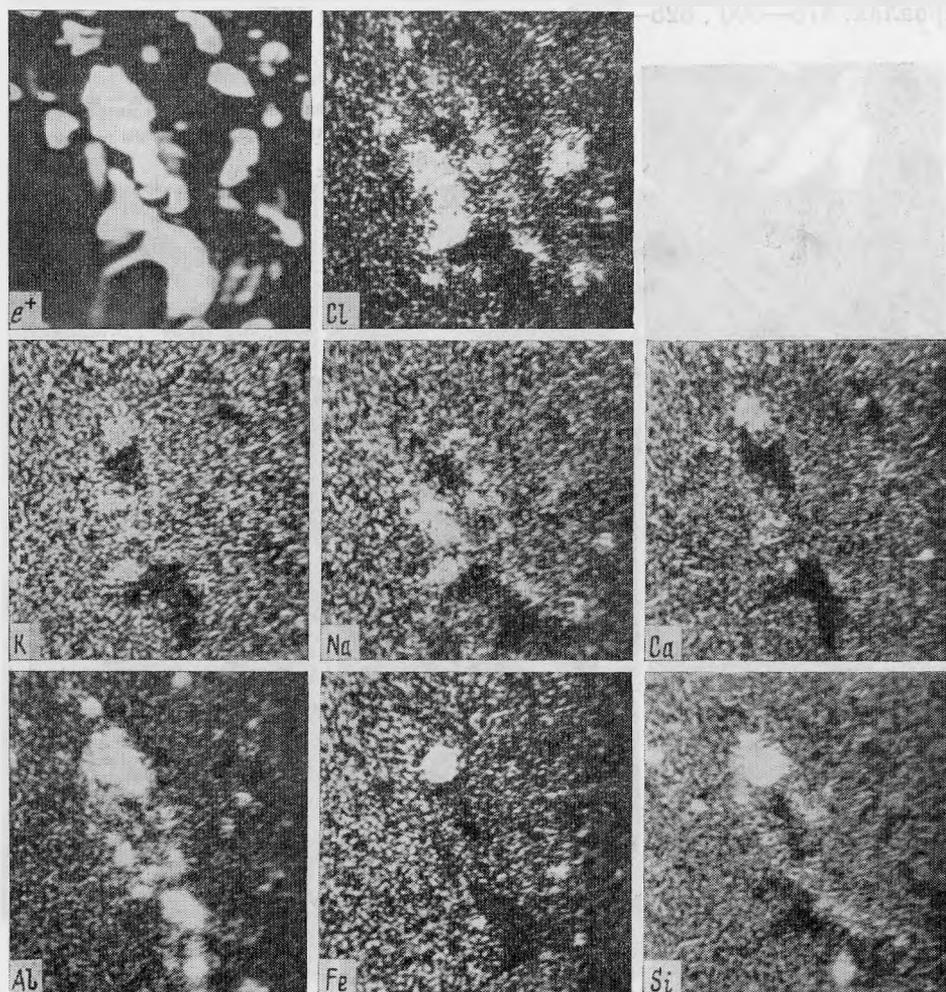
Первичные газовой-жидкие включения в касситерите из кварцевых жил имели размер 0,09—0,2 мм. Газовая фаза в большинстве из них занимала около 50% объема. Среди них были обнаружены две группы. Первая гомогенизировалась при температуре 390—430°, вторая при 360—370° по I типу.

Изредка встречались и более мелкие (0,007 мм) вакуоли. Объем газовой фазы в них не превышал 30%. Гомогенизация таких включений происходила при 200—220° С. Они располагались по трещинкам в касситерите.

Включения гидротермального раствора в топазе грейзенов гомогенизировались в интервалах температур 290, 370—490° и в кварце из того же грейзена при температуре 280, 370—430°. Все включения до температуры 470° гомогенизировались в жидкую фазу, а в интервале температур 470—490° — в газовую.

Включения в топазе из кварцевых жил гомогенизировались в интервале 280—470°, а в жильном кварце 220, 370, 430° в жидкую фазу.

Рис. 2. Химический состав осадков в вакуолях (1—5) касситерита из кварцевой жилы. Вакуоль 1 — изображение вакуоли в поглощенных электронах — e^+ ; в характеристическом рентгеновском излучении — $Fe_{K\alpha}$, $K_{K\alpha}$, $Al_{K\alpha}$, $Na_{K\alpha}$, $Si_{K\alpha}$, $Ca_{K\alpha}$, $Cl_{K\alpha}$



Температура декрепитации включений определялась на вакуумной термобарической установке. Скорость нагревания была 3—5° в минуту. Навеска касситерита — 300 мг, топаза — 100 мг и кварца — 50 мг. Величина навески обусловлена количеством газовой-жидких включений в минерале. Нагревалась фракция размером — 1+0,5 мм. Нагревание более мелких фракций нерационально, поскольку при измельчении минерала большая часть крупных включений, как показали эксперименты, вскрывается и в декрепитации не участвует.

Температура декрепитации дает статистические данные, охватывая включения разной величины, формы и соотношения объемов газа и жидкости.

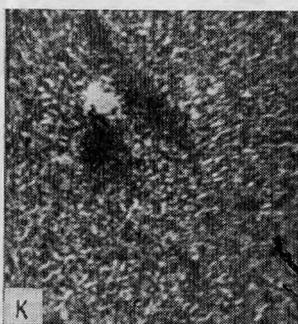
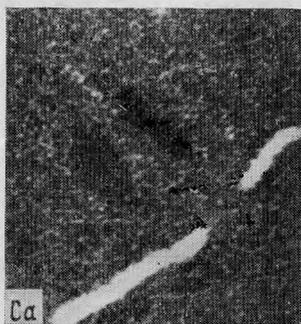
Сопоставление термобарограмм касситерита из грейзена и кварцевых жил показало, что наиболее насыщены включениями касситериты из кварцевых жил. Декрепитация включений в них начинается при температуре ~275°, а в касситеритах из грейзена при ~300°. В касситеритах различается несколько интервалов декрепитации, кроме упомянутого выше (табл. 6).

Начало декрепитации включений в топазе из грейзена при 300°. Интенсивная декрепитация включений в топазе происходит в интервале 315—465°. На фоне взрывов небольшого числа включений выделяются «пики» массового взрыва включений при температурах: 320, 340, 355, 370, 410, 445, 460°. Далее декрепитация ослабевает и наблюдается в интервалах: 475—500°, 525—575° с максимумом при 565°.



Рис. 2. (продолжение)

Вакуоль 2 — изображение вакуоли в поглощенных электронах — e^+ ; в характеристическом рентгеновском излучении — $Na_{K\alpha}$, $K_{K\alpha}$, $Cl_{K\alpha}$, $Ca_{K\alpha}$, $Si_{K\alpha}$, $Al_{K\alpha}$.



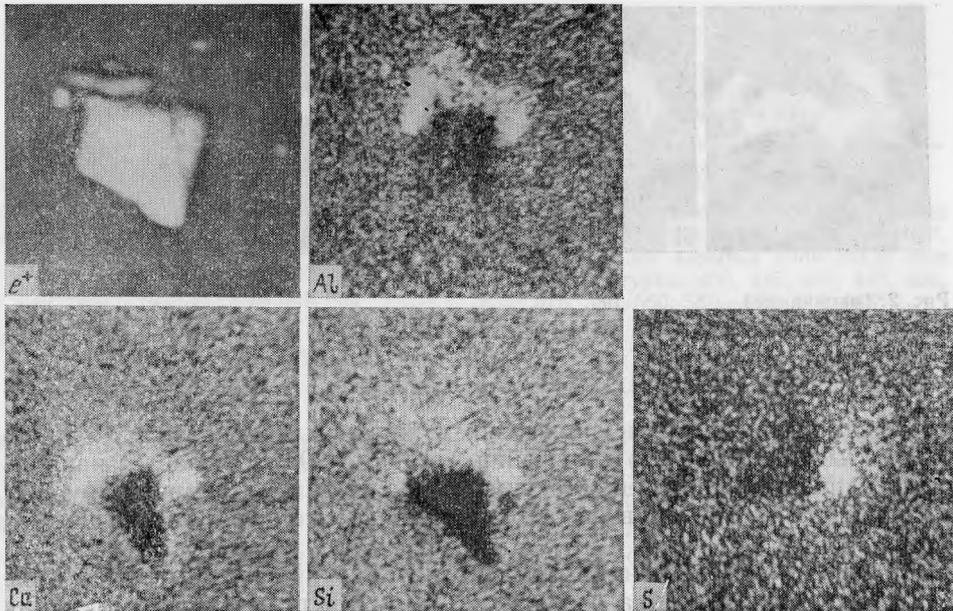


Рис. 2. (продолжение)

Вакуоль — изображение вакуоли в поглощенных электронах — e^+ ; в характеристическом рентгеновском излучении — $Al_{K\alpha}$, $Ca_{K\alpha}$, $Si_{K\alpha}$, $S_{K\alpha}$

Al

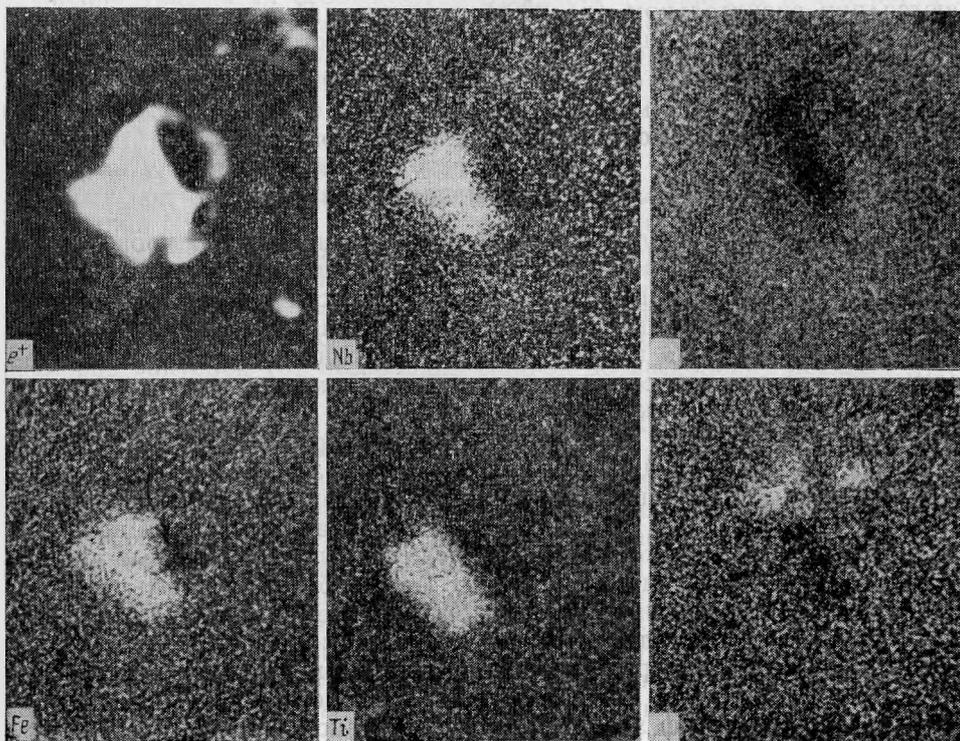


Рис. 2. (продолжение)

Вакуоль — изображение вакуоли в поглощенных электронах — e^+ ; в характеристическом рентгеновском излучении — $Fe_{K\alpha}$, $Nb_{L\alpha}$, $Ti_{K\alpha}$, $Ta_{K\alpha}$, $Al_{K\alpha}$

Ta



Рис. 2. (окончание)

Вакуоль 5 — изображение вакуоли в поглощенных электронах — e^+ ; в характеристическом рентгеновском излучении — $Si_{K\alpha}$, $Al_{K\alpha}$, $Fe_{K\alpha}$

Начало декрепитации включений в жильном кварце 230° . С 250 до 270° взрывается немного включений. С 290 до 390° взрывается наибольшее количество вакуолей. Максимум приходится на температуру 375° . В интервале 400 — 420° взрывается небольшое количество включений в кварце.

Если в касситерите и топазе декрепитация включений как бы «растянута», то в кварце она очень компактна. По термобарограммам видно, что в кварце преобладают газово-жидкие включения, а в касситерите и топазе — жидко-газовые. Отличие еще и в том, что большинство включений в кварце вскрывается при температуре, близкой к критической температуре воды (375°).

При интерпретации термобарограмм следует иметь в виду, что очень мелкие включения ($0,001$ мм и менее) либо не вскрываются, либо взрываются при значительном (до 900°) перегреве. Поэтому декрепитация включений всегда должна контролироваться гомогенизацией их.

Морфология вакуолей и диагностика минералов-узников в них с помощью просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов

Электронно-микроскопические исследования на просвет проводились на приборе «Тесла-413А». Для подготовки препаратов использовался метод угольно-желатиновых реплик с поверхности скола [17]. Указанная методика, помимо наблюдения особенностей рельефа сколов, обеспечивает извлечение на пленку реплик, входящих в касситерит микровключений посторонних минералов, что дает возможность проводить их дальнейшее микродифракционное изучение.

С целью дополнения морфологической информации об образцах и уточнения микродифракционных данных результатами локального микроанализа было предпринято изучение тех же образцов в сканирующем электронном микроскопе S-4, снабженном микроаналитической приставкой. В результате этих исследований были выявлены некоторые детали микростроения касситерита. Среди них можно было выделить как общие, типичные для касситерита, так и характерные для образцов из месторождения Эренфридерсдорф особенности микроструктуры.

Как для изученных ранее касситеритов из месторождений Забайкалья [2] и Центральной Африки [18], так и для образцов из месторождения Эренфридерсдорф характерны сколы с раковистым и «ручьистым» характером излома, осложненные полосчатым рельефом. Полосчатость на изломах касситерита проявляется почти повсеместно и имеет вид либо чередующихся ступеней разной высоты (рис. 3, а), иногда настолько тонких, что они имеют вид штриховки. И те и другие серии полос имеют несколько ориентировок в кристалле (рис. 3, б), нередко распростра-

Таблица 6
Декрепитация включений в касситерите

| Из грейзена | Из кварцевых жил |
|--|--|
| 1) 340—370 с максимумом при 355° 2) 390—415° 3) 440—465 с максимумом при 450° 4) 505—520 с максимумом при 515° 5) 525—550 с максимумом при 530° 6) 560—600° 7) 630—650° взрываются включения с CO ₂ | 1) 290—310 с максимумом при 305° 2) 325—530° происходит массовый взрыв включений с интервалами в 5—10°. Максимумы взрывов происходят при температурах: 400, 435, 460, 485, 500, 515, 530, 560, 580—590, 610, 665° |

няясь вдоль искривленных направлений, пересекаясь друг с другом под определенными углами. Наблюдались серии полос — ступенек, свободные от микровключений и покрытые тонкими микрокристалликами другой фазы. Сопоставляя выявленные полосчатые структуры с данными оптической микроскопии, можно заметить их сходство с формой и распределением зон в образцах.

Этим же закономерностям (за исключением искривленных направлений) подчиняется и характер проявления спайности, наблюдаемой в оптическом микроскопе. Как те, так и другие направления представляют собой дефектные (ослабленные с точки зрения структурных связей) области. Поэтому наиболее вероятным является прохождение через них плоскостей сколов, которые, видимо, можно интерпретировать как отображение указанных особенностей минерала (спайности и зон роста). Отличительной особенностью касситеритов из месторождения Эренфридерсдорф по сравнению с образцами из месторождений Центральной Африки является наличие в них большого числа газовой-жидких включений, различающихся по своим размерам, форме и характеру распределения.

Форма ультрамикровключений в них та же, что и у более крупных, видимых под оптическим микроскопом. Наиболее часты включения удлиненной (рис. 3, *в, г*) или изометричной формы. Наряду с ними встречались включения неправильных контуров, нередко представляющие собой как бы связанные узким переходом (расшнурованные) два или несколько включений более простой формы (рис. 4, *а*). На этой же микрофотографии можно наблюдать также широкие пределы изменения размеров вакуолей (от нескольких микрон до нескольких десятых микрона).

Судить о характере распределения газовой-жидких включений в образцах касситерита по микрофотографиям реплик довольно сложно из-за больших увеличений и неровностей поверхности скола. Наблюдаются как одиночные включения (рис. 3, *в, г*), так и их скопления (рис. 4, *а*). Анализ большого числа просмотренных микрофотографий почти не позволяет установить каких-либо закономерностей в распределении включений или их приуроченности к определенным направлениям в образце, что объясняется ограниченностью поля зрения в электронном микроскопе (даже при минимальных увеличениях). Однако в некоторых случаях удается наблюдать скопления газовой-жидких включений, расположенных цепочками вдоль направлений, близких направлениям спайности или зонам роста (рис. 4, *б*). На микрофотографии стрелками указаны направления расположения вскрытых вакуолей, причем эти направления близки к направлениям ступеней спайности (или зональности). Лучшую информацию по этому вопросу дает сканирующая электронная микроскопия.

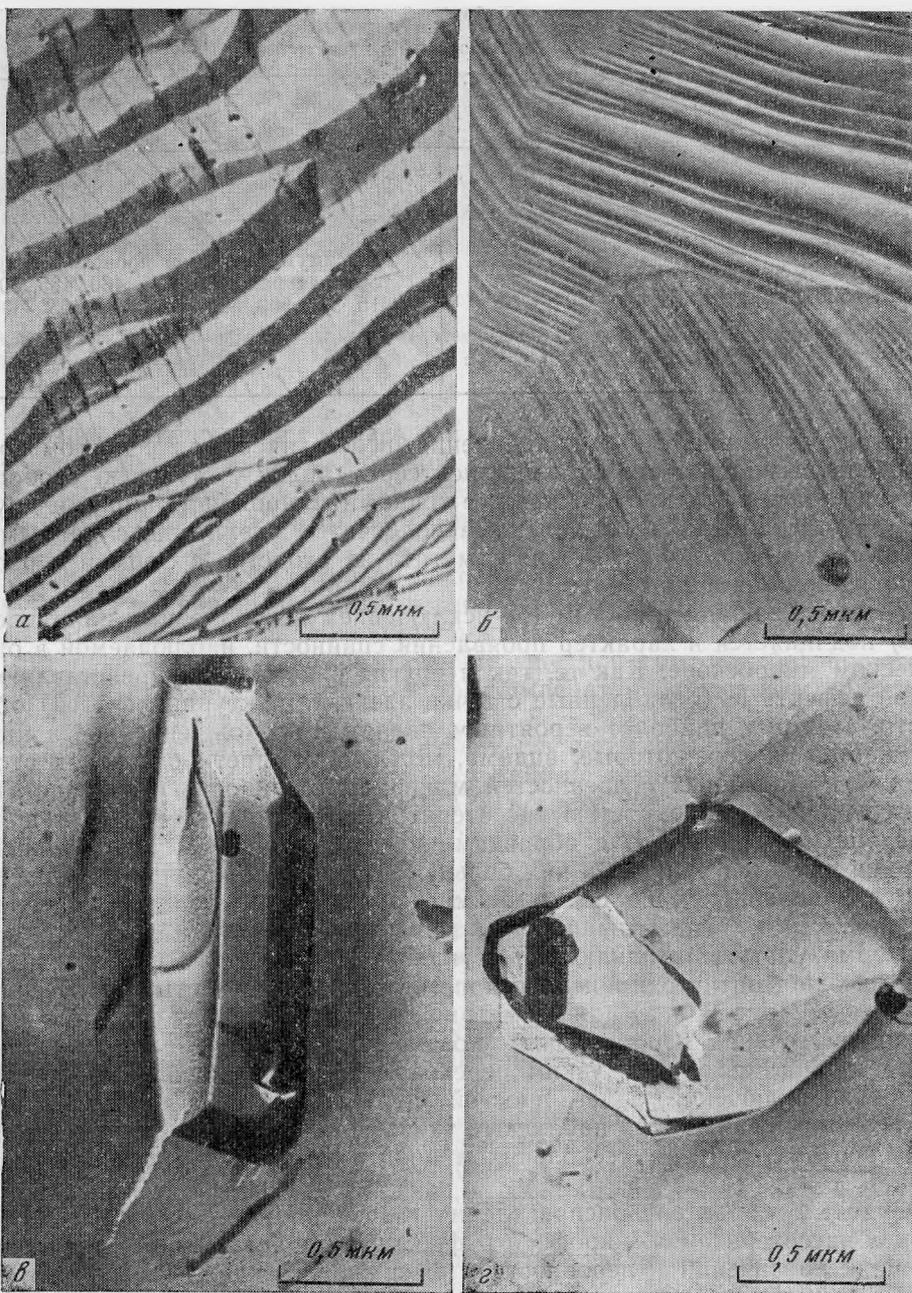


Рис. 3. Характер скола и зон роста касситерита, вакуолей в нем, выявленных под электронным микроскопом

а — поверхность скола касситерита, свидетельствующая о наличии в касситерите спайности (угольная реплика); *б* — проявление зон роста на сколе касситерита (угольная реплика); *в* — вскрытое газозово-жидкое включение удлинённой формы с минералами-узниками внутри (угольная реплика); *з* — вскрытая вакуоль изометричной формы с твердой фазой внутри нее (черное), извлеченной на реплику.

Как метод реплик, так и наблюдения в сканирующем электронном микроскопе позволяют видеть внутри вскрытых вакуолей отдельные кристаллы или агрегаты минералов-узников. Эти минералы наблюдаются либо в виде отпечатка (реплики) с кристаллов, приросших к стенкам

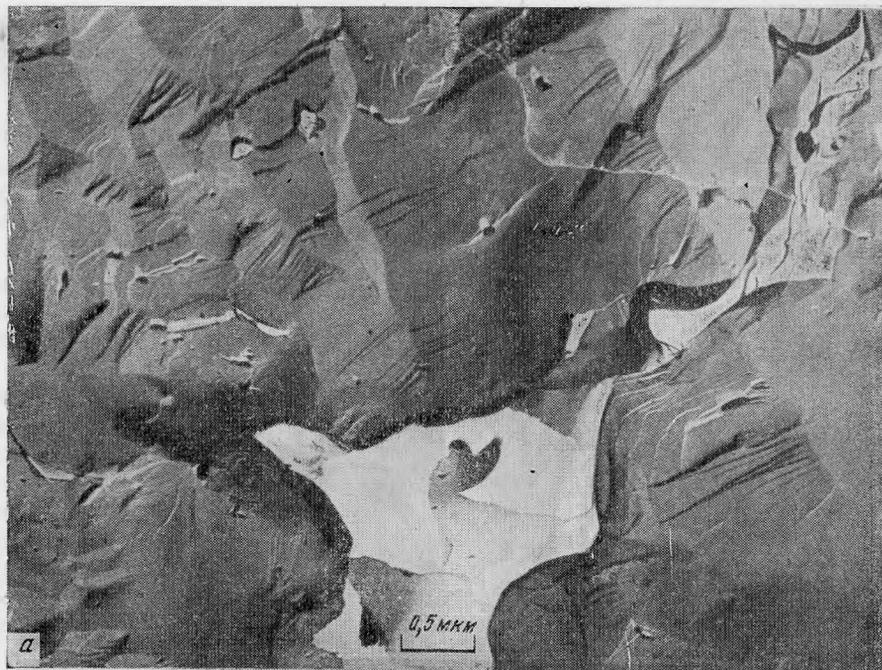


Рис. 4. Расположение вакуолей в касситерите, выявленное под электронным микроскопом

a — поверхность скола касситерита, на которой видны вскрытые вакуоли сложной формы и разных размеров (угольная реплика); *б* — скол касситерита с рядами вскрытых газовой-жидких включений, расположенных вдоль определенных направлений (угольная реплика).

или дну вакуолей (рис. 5, *a, б*), либо извлекаются (полностью или частично) непосредственно на пленку реплики (рис. 3, *г* и 5, *a*).

Среди минералов-узников наиболее распространенными были включения изометричной формы (рис. 3, *в*, 5, *a*), удлинённые, стержневидные

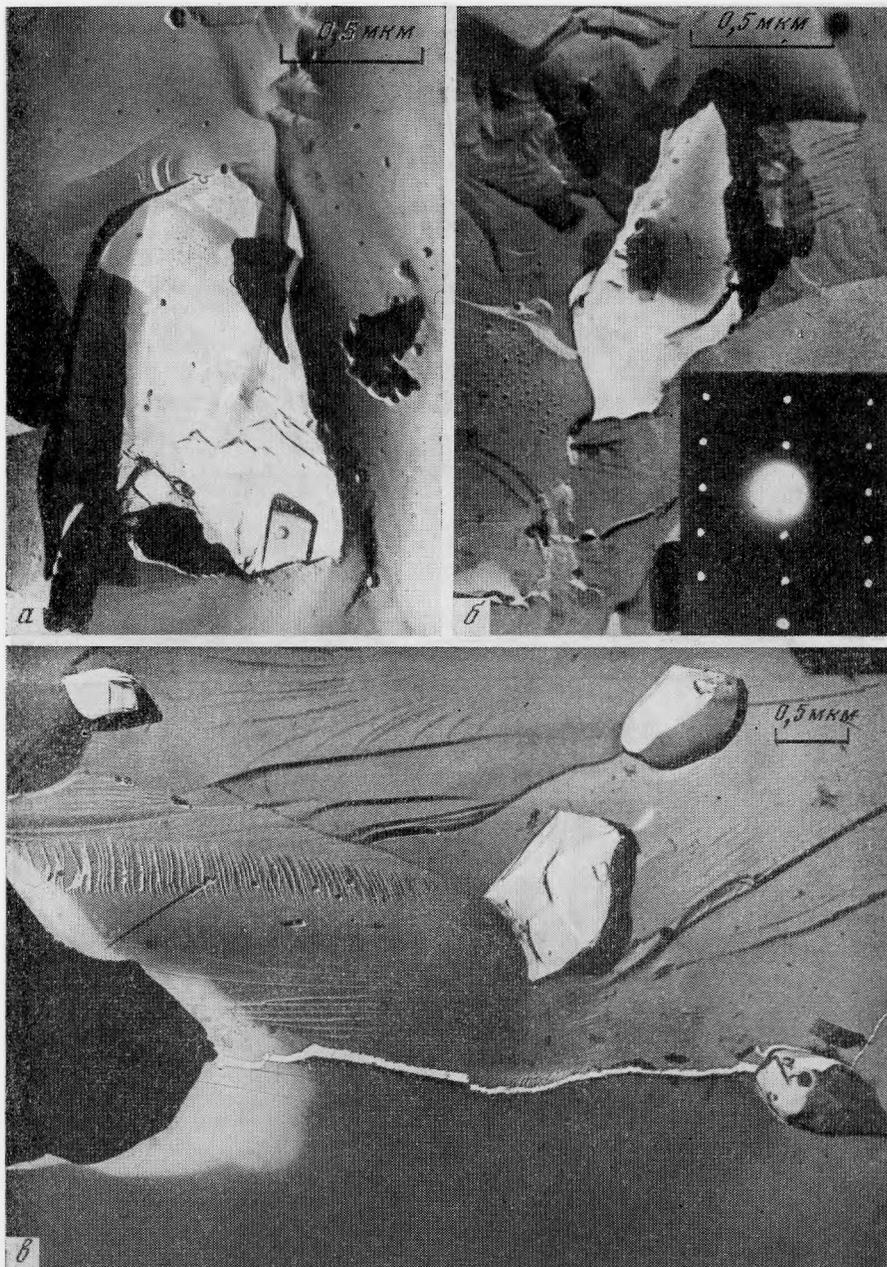


Рис. 5. Различная форма и расположение минералов-узников в вакуолях под электронным микроскопом

а — вскрытое газожидкое включение с кристаллами твердой фазы, выросшими на стенках вакуоли (угольная реплика); *б* — вскрытое газожидкое включение с чешуйками мусковита внутри.

На врезке микродифракционная картина с подобными кристаллов: *в* — скол касситерита с группой вскрытых на его поверхности вакуолей, внутри которых выявляются кристаллы твердой фазы в виде отпечатков или извлечений (угольная реплика)

кристаллы (рис. 3, *г* и 5, *б*), и чешуйчатые бесформенные выделения или имеющие иногда гексагональные или псевдогексагональные контуры (рис. 5, *а*). Применение метода микродифракции к извлеченным на реплику из вакуолей твердых фаз позволило установить их принадлежность

к определенным минеральным видам. Так, среди изометричных по форме включений были установлены сильвин (KCl) и сульфогалит ($Na_6[SO_4]_2, F, Cl$).

На рис. 6 (врезка) показана цепочка вытянутых в одном направлении вскрытых вакуолей на поверхности довольно гладкого скола. Так же, как и на микрофотографиях в просвечивающем электронном микроскопе, форма и размер включений варьируют в широких пределах.

На рис. 6, *а*, *б* приводятся различные сечения обратной решетки для кристаллов, извлеченных на реплику (на врезках типичные формы выделения этих минералов внутри вакуолей), анализ которых подтверждает их принадлежность к сильвину и сульфогалиту.

Включения другого типа в виде удлиненных кристаллов, как правило, обладали значительной толщиной, что делало их непрозрачными для электронного пучка. С наиболее тонких из них удалось получить дифракционные картины только одного сечения (рис. 3, *г*), представленного в виде неискаженной гексагональной сетки рефлексов. Наряду с основными (интенсивными) рефлексами на представленной электронограмме видны едва заметные слабые рефлексы, расположенные между основными рефлексами на расстоянии друг от друга $2R/2$. Если принять слабые рефлексы за запрещенные (что очень вероятно, судя по их интенсивности), то характер их расположения на электронограмме отвечает минералу, принадлежащему кубической сингонии, и картина, приведенная на врезке рис. 3, *г*, соответствует сечению (111) обратной решетки. Прондцировав электронограмму, получаем $a=8,5 \text{ \AA}$, что отвечает якобситу $(Mn, Fe)_3O_4$ — минералу шпинелевой группы. Правильность диагностики подтверждается также рядом дополнительных факторов. Как известно, якобит магнитен, поэтому становится объяснимым появление на электронограмме запрещенных рефлексов, которые часто наблюдаются в магнитных системах и обусловлены доменной структурой. Другой минерал из группы шпинели — ганит $(ZnAl_2O_4)$ наблюдался Е. И. Долмановой при исследовании шлифов под оптическим микроскопом.

Одним из очень распространенных типов включений в вакуолях были пластинчатые (или чешуйчатые) выделения, которые иногда имели гексагональную или псевдогексагональную форму (рис. 5*а*, *б*). Эти включения встречались не только на дне и стенках вакуолей, но часто располагались на поверхности скола вблизи вакуолей, что позволяет с некоторой осторожностью предполагать их выход из вакуолей во время разрушения образца и последующих этапов препарирования. Дифракционные картины от этих включений представлены гексагональными сетками рефлексов, среди которых наиболее часто встречаются неискаженные. В ряде случаев удается получить картины, представленные на врезке к рис. 5, *б*, где рефлексы неискаженной гексагональной сетки образуют чередование рядов разной интенсивности (ряд сильных, ряд слабых рефлексов). Это явление характерно для кристаллов моноклинной сингонии, электронограммы которых в виде правильной гексагональной сетки отражают плоскость ab^* обратной решетки.

Сопоставления ориентаций дифракционных картин с изображением кристаллов (в случае гексагональных пластинок) также свидетельствуют о принадлежности их к моноклинной сингонии: ось a^* ориентирована вдоль направления, перпендикулярного граням гексагональной пластины, а ось b^* — вдоль направления, проходящего через ее вершины. Расчет электронограммы, представленной на рис. 5, *в*, дает значения для $a \simeq 5,16 \text{ \AA}$ и $b \simeq 8,94 \text{ \AA}$. Эти значения параметров могут соответствовать ряду минералов из группы силикатов (минералы каолиновой группы, слюды и др.).

Но, учитывая генетические особенности исследуемых образцов, их химический состав и результаты исследований другими методами, наибо-

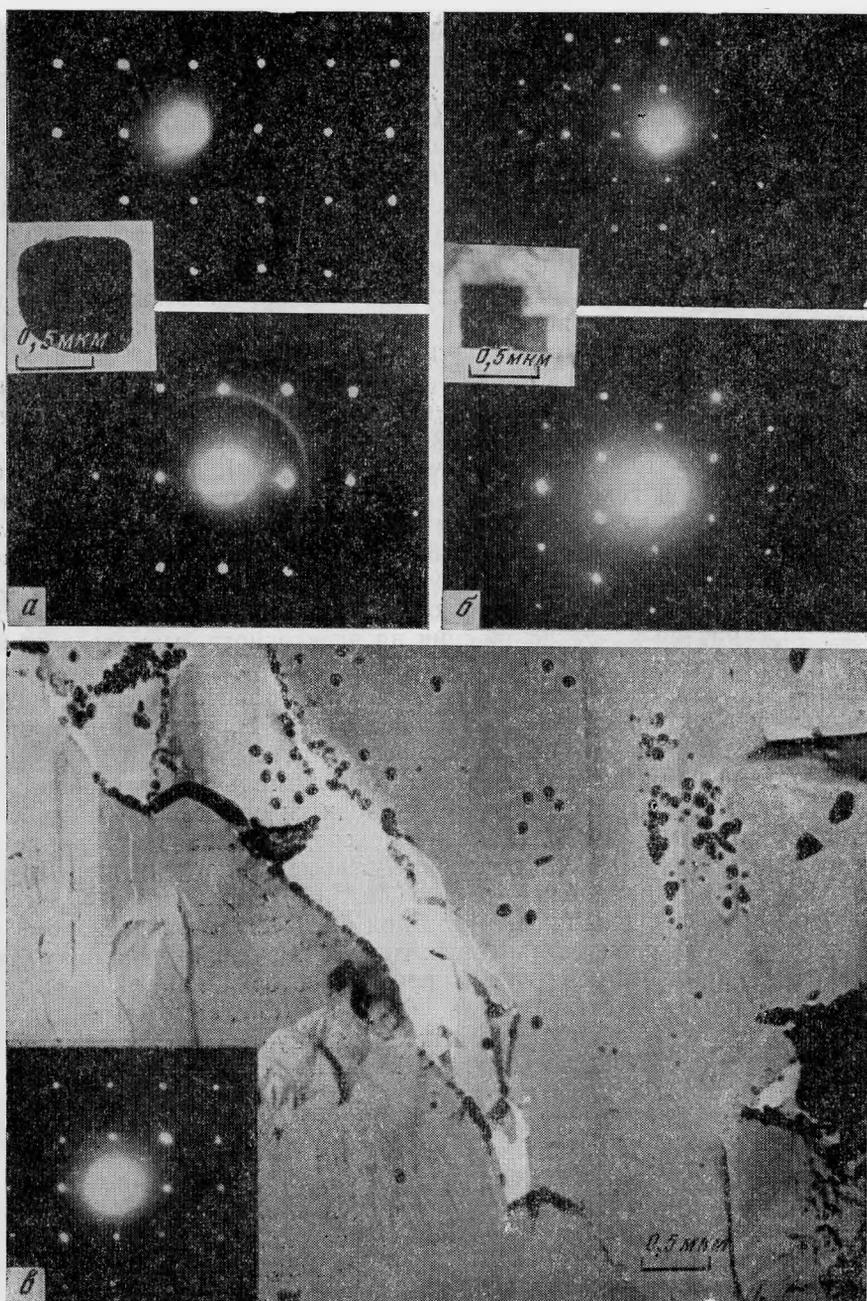


Рис. 6. Микродифракционные картины с минералов-узников

a — отображающие плоскости (100) обратной решетки с кристаллов KCl, извлеченных из вскрытых вакуолей (на врезке типичная форма кристалла KCl); *б* — с кристаллов сульфогалита (плоскости обратной решетки (100) и близкая к (111), на врезке типичная форма кристаллов сульфогалита); *в* — поверхность скола касситерита со вскрытым газовой-жидким включением и микрокристаллами гаюина вокруг него, образовавшимися в результате расскристаллизации разбрызганной при вскрытии вакуоли жидкой фазы (на врезке дифракционная картина с кристалла гаюина, отображающая плоскость (001))

лее вероятно предположить, что включения принадлежат мусковиту. Подобные включения в вакуолях наблюдались и в образцах Центральной Африки; но они не были диагностированы.

Все выявленные и продемонстрированные микровключения наблю-

дались внутри вскрытых вакуолей (на их дне или стенках) и поэтому могут рассматриваться как минералы-узники. Наряду с ними вблизи вскрытых вакуолей были обнаружены кристаллы (рис. 6, в), образовавшиеся из жидкой фазы, выброшенной при падении давления при вскрытии вакуолей и раскристаллизованной на поверхности скола. Подобные явления нами уже наблюдались ранее на образцах касситеритов, сфалеритов и отмечалась возможность использовать этот эффект для изучения состава раскристаллизовавшейся жидкой фазы.

Обнаруженные на поверхности скола кристаллы по соседству со вскрытым газово-жидким включением, иногда извлекаются на реплику, и тогда удается методом микродифракции определить их принадлежность к определенному минералу. В частности, анализ дифракционных картин, полученных с кристаллов на рис. 6, в, показал, что они относятся к гаюину $(\text{Na}, \text{Ca})_{4-8}[\text{AlSiO}_4]_6[\text{SO}_4]_{1-2}$.

Выявление значительного количества минералов, находящихся в газово-жидких включениях, позволяет связывать с их присутствием многие элементы-примеси, фиксируемые в касситерите.

Установление среди включений минералов сложного состава (сульфогалит, гаюин) свидетельствуют о наличии в растворах сложных комплексов.

Возможность диагностировать в электронном микроскопе не только твердые фазы (минералы-узники), но и раскристаллизовавшуюся жидкую фазу открывает пути к познанию сложного состава минералообразующих растворов.

* * *

Выявленный с помощью рентгеноспектрального микроанализа и микрофракции сложный химический состав осадков в вакуолях касситерита отражает состав гидротермальных растворов, из которых образовалось месторождение, если судить о нем по валовому минеральному составу руд. Можно предполагать, что среди минералов-узников широко распространены галогениды, силикаты и алюмосиликаты, сложные и простые окислы, карбонаты, вольфраматы, сложные сульфаты.

Широкое распространение в вакуолях галогенидов, наличие сульфатгаллоидных соединений и фельдшпатоидов с дополнительными анионами может указывать на химические реакции при образовании осадков и на формы переноса элементов в растворах в определенных условиях кислотности — щелочности. О высокой щелочности и многокомпонентности «остаточного» раствора в вакуоли свидетельствует образование из него гаюина при вскрытии вакуоли.

Высококонцентрированные, гидротермальные растворы многокомпонентны и содержат большое количество летучих элементов. По мере снижения температуры раствора выпадают осадки различного состава. Выявление последовательности кристаллизации минералов из раствора может дать сведения об изменении рН и Eh с течением времени.

Месторождение Эренфридерсдорф начало формироваться из растворов, находившихся в надкритическом состоянии. Об этом свидетельствуют температуры гомогенизации и декрепитации жидко-газовых включений в касситерите, топазе и кварце. При температуре, соответствующей критической для воды (370—400° в зависимости от P) образуется наибольшее количество газово-жидких включений. По-видимому, переход раствора из флюидного состояния в гидротермальное способствует образованию таких включений.

Несомненно, что комплексное исследование минералов, слагающих руды, — их химического состава, микровключений минералов по зонам их роста, минералов-узников в вакуолях, химического состава газовой и жидкой фаз в тех же вакуолях, определение давления и общей концентрации растворов при температуре их гомогенизации — дает искомые данные об условиях образования месторождений.

1. Григорьев Ив. Ф., Доломанова Е. И. Генетические типы оловорудных месторождений Забайкалья.— Тр. МГРИ, 1956, т. 29.
2. Доломанова Е. И., Боярская Р. В., Ракчеев А. Д., Яковлевская Т. А. Касситерит и его типоморфные свойства.— В кн.: Типоморфизм минералов. М.: Наука, 1969.
3. Доломанова Е. И., Гасоян М. С., Королев Н. В., Рудницкая Е. С., Тютнева Г. К., Успенская А. Б., Элинсон М. М. Типоморфные особенности гидротермального жильного кварца.— В кн.: Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, 1972.
4. Доломанова Е. И., Носик Л. П., Власова Е. В., Богоявленская И. В., Боярская Р. В. Форма нахождения углерода в минералах оловорудных месторождений Забайкалья и концентрация CO₂ в газовой-жидких включениях.— Изв. вузов. Геология и разведка, 1977, № 10.
5. Schröcke H. Sächsische Zinnerzlagertstätten ihre Paragenesen und Altersstellung.— Freiberger Forsch., 1952, Hf. C3.
6. Oelsner C. Die Abhängigkeit der Paragenese erzgebirgischer Lagerstättenbezirke vom Intrusionsalter der zugehörigen Granite.— Freiberger Forsch., 1952, Hf. C3.
7. Oelsner C. Abschlussbericht über Gravimetermessungen im Gebiet Ehrenfriedersdorf. Unterlagenzentrale STGK. Berlin, 1960.
8. Stempok M. Genetische Probleme der Zinn-Wolfram-Vererzung im Erzgebirge.— Mineralium Deposita, v. 2. (W-) Berlin, 1967.
9. Baumann L. Stand und Aufgaben der geologischen Erkundung in den Buntmetallbergbaubetrieben des erzgebirgischen Raumes. Ber. geol. Ges. DDR, N 7. Berlin, 1962.
10. Baumann L., Tägl F. Neue Erkundungsergebnisse zur Tektonik und Genesis der Zinnerzlagertstätte von Ehrenfriedersdorf.— Freiberger Forschungsheft C 167, 1963.
11. Tischendorf G. Stand der Kenntnisse bei der Suche nach Zinnlagerstätten im Osterzgebirge.— Ztschr. für angewandte Geologie, 1964, B. 10, Hf. 5.
12. Tischendorf G. Das System der metallogenetischen Faktoren und Indikatoren bei der Prognose und Suche endogener Zinnlagerstätten.— Ztschr. für angewandte Geologie, 1968, B. 14, Hf. 8.
13. Осипов М. А. Усадочные явления в остывающих магмах как причина образования камерных пегматитов.— Геол. рудн. месторожд., 1967, № 6.
14. Осипов М. А. «Литейный цех» планеты, — Природа, 1972, № 8.
15. Доломанова Е. И., Подольский А. М., Добровольская Н. В., Лосева Т. И., Савинский И. Д., Рабинович С. Г. К вопросу об изоморфизме в касситерите.— В кн.: Изоморфизм в минералах. М.: Наука, 1975.
16. Доломанова Е. И., Лидер В. В., Рожанский В. Н. Состав микроминералов, включенных в касситерите, по данным точечного рентгеноспектрального анализа.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1966, ч. 95, сер. 2.
17. Грицаенко Г. С., Звягин Б. Б., Боярская Р. В., Горшков А. И., Самогоин Н. Д., Фролова К. Е. Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, 1968.
18. Доломанова Е. И., Боярская Р. В., Варламов Н. И., Дмитриева М. Т., Дубакина Л. С., Лосева Т. И. Касситерит из месторождений Центральной Африки и его типоморфные особенности.— В кн.: Особенности геологии рудных месторождений. М.: Наука, 1978.