

С. М. АЛЕКСАНДРОВ

МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТЫЕ БОРАТЫ, ИХ ПРИРОДНЫЕ МОДИФИКАЦИИ И АНАЛОГИ

Рассматриваемые минералы принадлежат к ромбической или моноклинной сингониям и объединены химической формулой $M_2^{2+} (M_{0,5x}^{2+} M_{0,5x}^{4+} M_{1-x}^{3+})_n (VO_3)_n O_2$ ($n=1$, но 2 в варвиките), указывающей на широкие пределы изо- и гетеровалентного изоморфизма магния, марганца, железа, алюминия, титана и олова (но не бора) в их природных разностях. Переменный состав боратов отражает физико-химическую обстановку образования скарных месторождений бора и олова.

Наиболее распространенными являются минералы серии людвигита — вонсенита, принадлежащие к ромбической сингонии. Они установлены на месторождениях Карелии, Урала, Казахстана, Узбекистана, Таджикистана, Киргизии, Горного Алтая, Горной Шории, Прибайкалья, Центрального и Восточного Забайкалья, Южной и Полярной Якутии, Приморья, Дальнего Востока и Чукотки. За рубежом они описаны в США, Канаде, Перу, Англии, Франции, Испании, Италии, Болгарии, Румынии, ГДР, Швеции, Афганистане, КНР, КНДР и Японии. Людвигит диагностирован в хромитовых рудах Полярного Урала и в пироксеновых породах со дна Индийского океана (36-й рейс «Витязя», Л. В. Дмитриев, личное сообщение). Акцессорный вонсенит известен в пустотах лав и их туфов вулканов Италии. Менее распространены их титансодержащие и марганцевые аналоги, найденные в Прибайкалье и Швеции соответственно. Малораспространенным ромбическим боратом является варвикит, известный в скарнах Южной и Полярной Якутии, КНДР, Японии и США.

В меньшей мере изучены моноклинные магнезиально-железистые бораты серии гулсита — пайгеита, распространенные в скарнах горы Брукс и Из на Аляске (США) и сопредельных регионах Чукотки и Якутии; вероятно, что гулсит и пайгеит есть в Афганистане и Канаде, соответственно. Их природным марганцевым аналогом является пинакиолит месторождения Лонгбан (Швеция).

Обобщающие работы по минералогии и геохимии магнезиально-железистых боратов немногочисленны (Александров, 1961, 1968; Шабынин и др., 1964; Александров и др., 1968; Перцев, 1971), а справочная литература содержит устаревшие и даже неверные сведения.

Людвигит впервые был обнаружен на месторождении Окна де Фер в Румынии; его состав, определенный Э. Людвигом, отвечал формуле $(Fe_{0,19}^{3+} Mg_{0,81})_2 Fe^{3+} VO_3 O_2$. Позднее в шт. Юта (США) установлен магнезиолюдвигит (Schaller, Butler, 1917) — $(Fe_{0,02}^{2+} Mg_{0,98})_2 Fe^{3+} VO_3$, а в карьере Норт-Хилл (Риверсайд, Калифорния) найден умеренножелезистый

Таблица 1

Химический состав ромбических магнезиально-железистых боратов серии людвигита—вонсенита

Компоненты	Магнезиолюдвигит, $f=0-25\%$														
	Коротковское, Забай- калье (Канищев, Перцев, 1969)	падь Токовая, Забай- калье (Александров, 1961)	Тажеран, Прибайкалье (Конев и др., 1970)	Демхи, Айлахо, США, (Shampton, 1921)	хр. Тас-хаятах, Якутия, СССР (Александров, 1961)	Крестмор, Калифор- ния, США (Schaller, Viltsids, 1961)	Даван, Киргизия, СССР (Александров, 1961)	Корколле, Италия (Bachechi а. о, 1966)	Хольтон, КНДР (Маракушев, Лагов- ская, 1965)	Рид, Вашингтон, США (Schaller, Viltsids, 1962)	Хольтон, КНДР (Harada, 1938)	Тажеран, Прибай- калье, СССР (Конев и др., 1970)	Жолдыбай, Казахстан, СССР (Лисицын и др., 1966)	Никольское, Забай- калье, СССР (Смирнов, 1955)	Покровское, Забай- калье, СССР (Александров, 1961)
SiO ₂	Не опр.	0,37	1,35	0,90	1,19	Не опр.	1,00	0,45	0,49	—	0,46	—	1,92	0,31	1,62
TiO ₂	1,39	0,06	14,78	Не опр.	0,11	1,50	0,08	0,25	0,20	0,10	Не опр.	7,35	0,02	Не опр.	0,07
SnO ₂	Не опр.	Не опр.	0,00л	»	Не опр.	0,24	Не опр.	0,14	Не опр.	0,20	»	Не опр.	Не опр.	»	Не опр.
Al ₂ O ₃	12,70	0,47	0,33	2,08	11,14	10,97	3,04	4,02	7,49	2,00	3,02	1,30	1,88	0,94	0,10
Fe ₂ O ₃	21,72	34,64	15,37	35,90	25,88	22,59	35,95	32,68	27,32	36,77	28,92	23,18	36,49	36,25	39,96
B ₂ O ₃	18,58	15,91	18,30	14,59	16,89	18,15	16,78	17,79	17,10	16,84	16,30	18,28	14,26	16,16	13,62
FeO	0,70	3,32	5,04	5,14	4,74	5,60	5,46	6,38	7,42	8,16	8,52	10,80	10,53	11,57	16,03
MnO	Не опр.	0,04	0,11	Следы	0,10	0,02	0,02	0,17	0,10	0,16	0,14	0,30	0,09	Не опр.	0,20
MgO	44,91	35,25	45,09	36,42	40,13	40,67	32,17	37,95	37,81	35,77	29,69	37,39	32,59	31,86	28,12
CaO	—	5,09	0,35	Следы	—	—	2,24	—	—	0,14	4,48	0,43	1,15	1,01	—
CO ₂	—	4,00	—	—	—	—	1,76	—	—	—	5,53	—	1,11	1,29	—
Прочие	—	0,30	—	5,40	0,12	0,60	0,20	0,20	1,97	0,02	2,45	1,12	0,99	—	—
Сумма	100,00	99,27	100,77	100,43	100,20	100,34	98,60	100,13	99,90	100,26	99,61	100,15	100,08	99,39	99,87
Содержание, мол. %:															
железистого минала	0,9	5	6	7	7	7	9	9	10	11,5	14	14	16,5	17	20
марганцевого минала	Нет данных	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
алюминиевого минала	44,7	1,5	1	5	40	40	12	16	30	8	14	5	9	3	0
титанового минала	3,2	0	65	Нет данных	0	3,8	0	0,5	0	0	Нет данных	39	0	Нет данных	0

Примечание. Знак «—» соответствует «Не обнаружен».

Таблица 1 (окончание)

Компоненты	Магнезиолюдвигит, f=0—25%				Людвигит, f=25—75%				Вонсенит, f=75—100%						
	Хутанкоу, КНР (Asano, 1942)	Чингатайское Забай- калье, СССР ⁴ (Александров, 1961)	хр. Джугджур, Си- бирь, СССР (Граменицкий, 1966)	Лебединое, Якутия, СССР (Маракушев, 1959)	Бродфорд, Англия (Tilley, 1951)	хр. Джугджур, Сибирь, СССР (Граменицкий, 1966)	Аранасское, Якутия, СССР (Волосатов, 1947)	хр. Тас-хаятах, Якутия, СССР (Александров, 1961)	Риверсайд, Калифор- ния, США (обр. РК-01 Норт-Хилл)	Инское, Горный Ал- тай, СССР (Александ- ров, 1961)	хр. Тас-хаятах, Яку- тия, СССР (обр. В—0350)	хр. Тас-хаятах, Якутия, СССР (Александров, 1961)	Камаиши, Япония (Watanabe а. о., 1954)	Джейвилл, Нью-Йорк, США Leonard (Vlisl- dis, 1961)	Монки, Бургиллос, Испания (Ruiz, Salva- dor, 1971) ¹
SiO ₂	1,64	1,26	—	0,60	1,28	0,46	0,23	1,81	1,26	Не опр.	0,37	0,70	1,16	—	—
TiO ₂	Не опр.	0,16	0,31	Не опр.	0,30	0,31	—	0,26	0,01	»	0,01	0,66	0,11	0,13	—
SnO ₂	»	0,15	Не опр.	0,002	Не опр.	Не опр.	0,30	Не опр.	0,007	—	0,46	0,25	Не опр.	0,2	0,07
Al ₂ O ₃	2,36	2,90	1,37	1,26	2,25	2,62	—	1,18	4,62	—	1,74	—	—	1,45	0,22
Fe ₂ O ₃	32,02	33,83	36,20	39,05	35,31	33,56	37,67	32,61	30,65	35,57	31,62	32,94	29,84	29,59	29,51
B ₂ O ₃	15,52	14,05	16,20	17,74	15,74	16,50	13,80	14,10	13,54	12,67	12,80	13,54	13,24	13,13	12,40
FeO	13,22	15,32	15,80	15,17	16,36	17,60	20,73	32,31	35,24	40,92	43,39	45,52	48,72	53,06	54,14
MnO	0,11	0,42	2,78	0,24	0,29	4,20	—	0,29	0,46	0,23	2,88	1,91	0,62	0,27	0,20
MgO	31,55	27,76	27,90	29,03	28,33	25,20	27,00	17,21	13,99	6,29	6,15	4,73	1,51	0,55	0,28
CaO	0,31	—	—	—	0,07	—	—	0,35	0,48	1,70	0,08	0,36	1,60	—	0,05
CO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,14	—	—
Прочие	—	—	—	—	0,63	—	0,10	0,10	—	0,09	0,36	0,10	1,60	1,80	—
Сумма	96,73	96,15	100,56	93,09	100,56	100,47	98,43	100,15	100,58	97,47	100,36	100,71	99,54	93,98	96,87
Содержание, мол. %:															
железистого минала	20	21	23	23,5	25	26	27	55	62	78,5	76	85	95	98	100
марганцевого минала	0	1	6	0	0	8	Нет данных	0	2	0	8	5	1,5	0	0
алюминиевого минала	10	14	6	6	10	11	То же	5	15	Нет данных	5	0	Нет данных	7	0
титанового минала	Нет данных	0	1	Нет данных	1	1	»	0	0	То же	0	2	0	0	Нет данных

Таблица 2

Состав марганецсодержащих магнезиально-железистых боратов серии людвигита—вонсенита

Месторождение, регион	Содержание MnO, %	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$, %	Автор
Акба и Джума, Средняя Азия, СССР	0,55	0	Отрощенко, 1967
хр. Джугджур, Дальний Восток, СССР	2,32	12	Граменицкий, 1966, обр. ДЖ-47
То же	2,78	23	он же, обр. ДЖ-170
» »	4,20	26	» », обр. ДЖ-48
Солонго, Забайкалье, СССР	6,76	30	С. В. Малинко, обр. 3086
хр. Тас-хаяхта, Якутия, СССР	1,57	57	Л. И. Шабынин, обр. Г-5Д-64
То же	2,14	63	Перцев, 1971, обр. В-500
» »	3,45	76	Александров, обр. В-0360
» »	2,88	76	он же, обр. В-0350
» »	3,25	83	» », обр. В-0257
» »	1,91	85	Александров, 1961
вулкан Чимино, Италия	1,44	87	Federico, 1957
Камаиши, Япония	0,62	95	Watanabe, Ito, 1954
Джейвилл, США	0,27	98	Leonard, Vlisidis, 1961

людвигит, $(\text{Mg}_{0,37}\text{Fe}_{0,63}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$, названный вонсенитом (Eakle, 1920). Высоко и собственно железистые их разности обнаружены лишь в настоящее время (Александров, 1961; Federico, 1957; Leonard а. о., 1961, 1962; Ruiz, Salvador, 1971). Оловосодержащие гулсит и пайгеит установлены в скарнах Аляски в 1908 г. Проведенные исследования (Кнорф, Schaller, 1908; Schaller, 1911) позволяли утверждать подобие химического состава гулсита и людвигита, при явном кристаллографическом их различии, но это не было очевидным в отношении пайгеита без рентгенометрического изучения, так и не законченного В. Т. Шаллером.

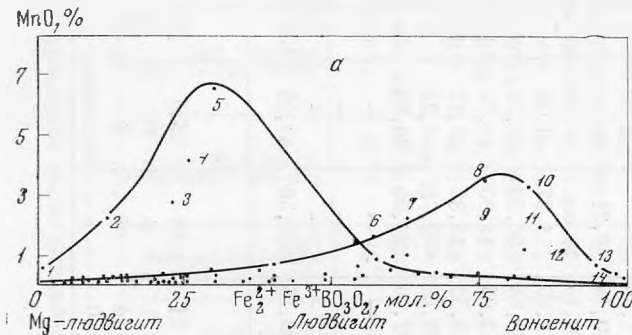
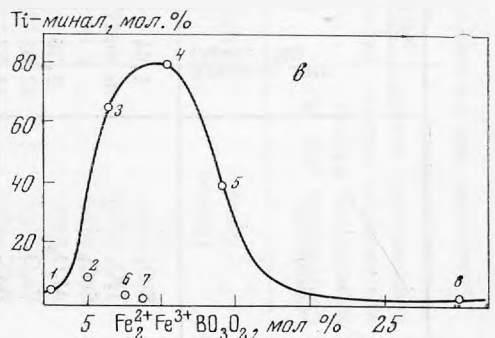
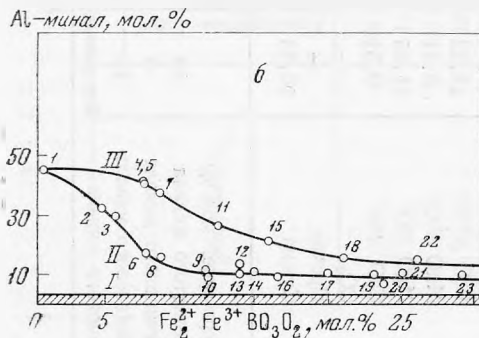


Рис. 1. Изменение содержания марганца (а), алюминия (б) и титана (в) в боратах серии людвигита — вонсенита. Цифры соответствуют месторождениям (табл. 2, 3)



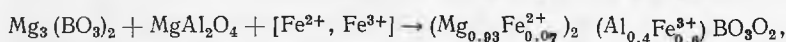
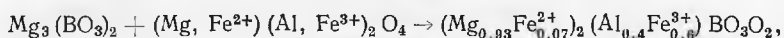
В 1929 г. им было предложено разделение магнезиально-железистых боратов на подгруппы людвигита и вонсенита по преобладанию магния или железа в их составе (Schaller, 1929), но затем по его же рекомендации эта минеральная серия подразделяется на людвигит и пайгеит (Дэна и др., 1953). В 1962 г. В. Т. Шаллер в письме вновь подтверждает правильность разделения серии на подгруппы людвигита и вонсенита и пишет о принадлежности пайгеита к оловосодержащим боратам. Все это не могло не сказаться на терминологии рассматриваемых минералов и во многих публикациях советских и зарубежных исследователей их названия не отражают состава и структурной принадлежности магнезиально-железистых боратов. Приведенные в настоящей работе данные о составе, кристаллохимии и минеральных ассоциациях боратов серии людвигита — вонсенита, серии гулсита — пайгеита и о выделяемых в их пределах подгрупп требуют соблюдения точности в названиях на основании их реальных составов, наблюдаемых закономерностей упорядоченного замещения двухвалентных катионов, принадлежности к моноклинной или ромбической сингониям и физико-химической обстановки их образования, отраженной в минеральных ассоциациях этих боратов (Александров, 1961; Александров, Перцев, 1968; Александров, 1975_{1, 2}).

По количеству находок и описанию новых разновидностей магнезиально-железистых и иных эндогенных боратов СССР занимает первое место; советским исследователям принадлежит и установление практической ценности руд скарных месторождений для извлечения из них бора, олова и других элементов. В нашей стране магнезиолюдвигит впервые найден академиком С. С. Смирновым в 1927 г. на Никольском месторождении близ с. Доно в Восточном Забайкалье (Смирнов, 1955), затем последовали находки оловосодержащих людвигитов в междуречье Яны и Индигирки (Вакар и др., 1934, Волосатов, 1947) и многие другие, частично указываемые в настоящей работе. Вонсенит обнаружен в 1958 г. на Инском месторождении в Горном Алтае и в скарнах Северо-Востока СССР (Александров, 1961, Бровкин и др., 1963, Шабынин и др., 1964).

В настоящее время в мире известно более 230 местонахождений боратов серии людвигита-вонсенита, состав которых определен более чем 150 химическими анализами или изучен с применением физических методов его диагностики. Имеющиеся данные позволяют утверждать наличие в природе не только собственно железистых и собственно магнезиальных, но и всех промежуточных по железистости разновидностей рассматриваемых боратов, т. е. имеет место неограниченный изоморфизм магния и двухвалентного железа в минералах серии людвигита-вонсенита (табл. 1), состав которых в простейшем случае выражается как $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$ или через содержание в них железистого минала, $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$ (f), %. Кристаллохимическими исследованиями установлен упорядоченный, а не статистический характер замещения магния железом и изменения структурных параметров, единообразные не для серии в целом, а лишь в пределах подгрупп магнезиолюдвигита ($f=0-25\%$), людвигита ($f=25-75\%$) и вонсенита ($f=75-100\%$). Справедливость такого разделения подтверждается и анализом минеральных парагенезисов боратов каждой из подгрупп (Александров, 1961, Бровкин и др., 1963, Александров и др., 1965, 1968, Александров, Перцев, 1968). В минералах этой серии проявлен изоморфизм марганца, алюминия, титана и олова.

Изоморфное вхождение марганца в состав боратов с замещением магния или двухвалентного железа является распространенным, но в количествах до 0,2%. Содержания марганцевого минала, $\text{Mn}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$, составляет менее 1% и лишь регионально достигает 5—10% в людвигите и вонсените (рис. 1, а, табл. 1, 2). Только на месторождении

учитываемые в приведенных реакциях:



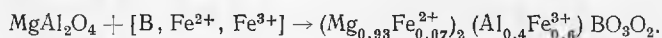
котоит

шпинель

алюминийсодержащий Mg-людвигит

последняя из которых предопределяет наличие железа в гидротермальных растворах. Возникающие магнезиально-железистые бораты являются сингенетическими с котоитом ранними минералами, наличие которых установлено в котоитовых мраморах хр. Черского, Дальнего Востока, на Аляске и во многих других регионах (табл. 3); для них типичны полная или частичная прозрачность с характерными синими тонами плеохроизма по Nm. Простота диагностики высокоалюминиевого магнезиолюдвигита позволяет использовать его как надежный признак при поисках котоитовых руд.

Линия III ограничивает составы алюминийсодержащего магнезиолюдвигита возникающих в бескотоитовых шпинельсодержащих кальцифирах гипабиссальных месторождений под воздействием бор- и железосодержащих высокотемпературных растворов:



шпинель

алюмосодержащий Mg-людвигит

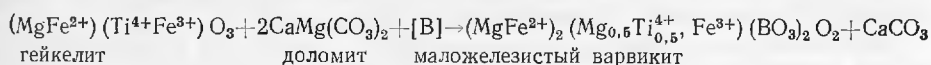
Образование этих разностей магнезиолюдвигита ограничено проявлено в скарнированных мраморах хр. Тас-хаяхтах, Чукотки, Средней Азии и в Крестмор (США) (табл. 3). Отмечается более медленное снижение содержания алюминия с увеличением железистости боратов по сравнению с изменением состава их аналогов в котоитовых мраморах.

В людвигите и вонсените количества алюминия невелики (табл. 1), что определяется не отсутствием их алюминийсодержащих разностей, а подчиненным их развитием по шпинели замещаемых скарнов, полностью или почти полностью превращенных в людвигитовые или вонситовые руды. Вкрапленность алюминийсодержащих их разностей макроскопически не диагностируется, и при подготовке проб к анализу они разбавляются количественно преобладающими безалюминиевыми разностями. Присутствие в рудах алюминийсодержащих разностей людвигита подтверждается спорадически обильным гидроталькиитом, образующимся при ссайбелиитизации магнезиально-железистых боратов (Александров, 1961, Александров и др., 1968).

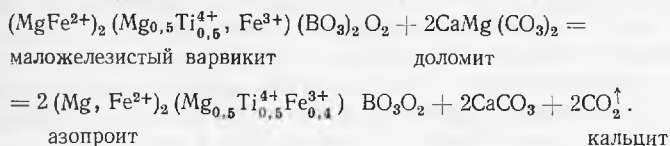
Содержания титана в минералах серии людвигита-вонсенита не превышают 0,2% за исключением некоторых разностей магнезиолюдвигита (табл. 1, рис. 1, в), присутствующих в виде вкрапленности в доломит-, периклаз- или котоитсодержащих скарнированных мраморах, обрамляющих скарны фации малых глубин. А. А. Коневым и его коллегами в кальцифирах Тажерана, Прибайкалья обнаружены магнезиолюдвигиты, в которых трехвалентное железо на 40—80% замещено титаном и магнием (Конев и др., 1970). Эти разности предлагается называть титанолюдвигитом при содержании титанового минала, $\text{Mg}_2(\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}^{4+}) \cdot \text{VO}_3\text{O}_2$ менее 50% и азопроитом при больших его содержаниях. Формула анализированного азопроита: $(\text{Mg}_{0,94}\text{Fe}_{0,06}^{2+})_2(\text{Fe}_{0,35}^{3+}\text{Mg}_{0,28}\text{Ti}_{0,37}^{4+}) \cdot \text{VO}_3\text{O}_2$. Предполагается, что в азопроите около 10% позиций трехвалентного железа занято титаном без компенсации зарядов, либо титан частично трехвалентен. Необходимо отметить, что в боратах Тажерана содержится 5% алюминиевого минала, а в алюминийсодержащих магнезиолюдвигитах из Крестмор (США) и Центрального Забайкалья — от 7 до 16% титанового минала (Канищев, Перцев, 1969).

Образование титансодержащих разностей магнезиолюдвигита по доломит- и периклазсодержащим кальцифирам определяется реакциями

борсодержащих щелочных растворов с ранними минералами титана в этих породах (гейкелитом), но невозможностью существования варвикита в высокомагнезиальных парагенезисах:



замещаемый в высокомагнезиальных парагенезисах азопроитом:



Отсутствие на Тажеране котоита может означать, что образование азопроита происходило при непосредственном замещении гейкелита и доломита, что подтверждается его ассоциацией с реликтовым гейкелитом, но новообразованиями кальцита. Более полно приведенным реакциям отвечают парагенезисы полихромных магнезиолюдвигитов в кальцифирах ручья Кид в хр. Тас-хаяхтах и г. Брукс (Аляска) (обр. В-01156 и АС-0255, соответственно), в которых титансодержащие ядра кристаллов бората на периферии сменяются почти безжелезистыми ($f=3-5\%$) оторочками магнезиолюдвигита; такие титанистые магнезиолюдвигиты ассоциируют с их алюминийсодержащими разностями и котоитом в мармарах. Варвикит на первом месторождении установлен только в скалах клиногумитового состава с суанитом (Перцев, 1971), что подтверждает правильность приведенных реакций.

Характерной особенностью боратов серии людвигита-вонсенита является постоянное присутствие в них олова, количества которого обнаруживают региональную изменчивость. Наименьшая оловоносность установлена в магнезиолюдвигитах из Окна де Фер (Румыния) и Крумово (Болгария), в которых содержания олова не превышают тысячных и десятитысячных долей процента. Подобные содержания отмечены в людвигите из месторождения Большая Гора в Горной Шории и в вонсените Инского месторождения в Горном Алтае (обр. МР-01, КР-01, БГ-0,24, ИН-5-01).

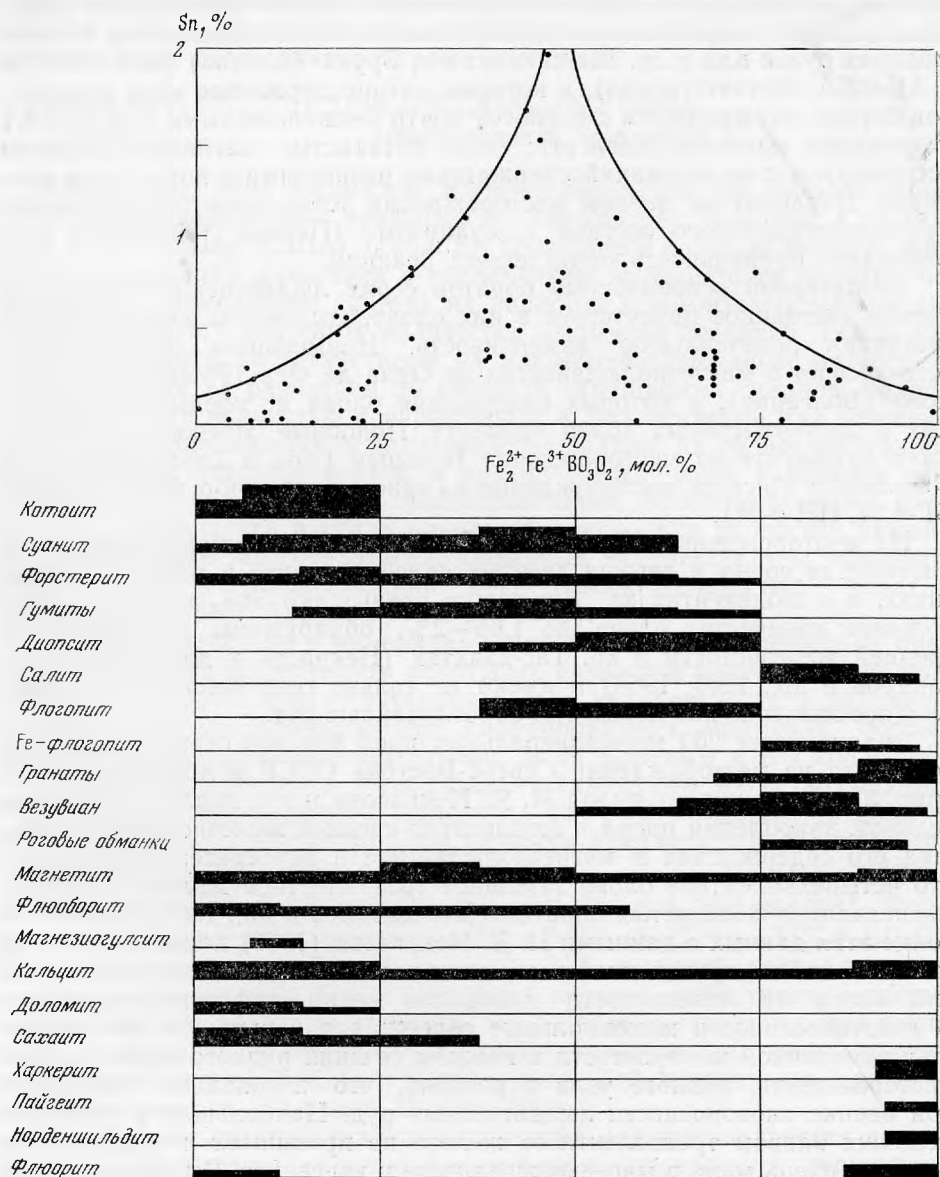
На месторождениях Восточного Забайкалья содержания олова возрастают до сотых и первых десятых долей процента в магнезиолюдвигитах, а в людвигитах хр. Джугджур превышают эти значения. Наибольшие количества олова, до 1,65—2%, обнаружены в людвигитах средней железистости в хр. Тас-хаяхтах (Некрасов и др., 1965, Александров и др., 1967, 1968) и имеют не только генетическое, но и прикладное значение как новый тип борооловянных руд.

Анализ более 200 мономинеральных проб боратов серии людвигита-вонсенита из месторождений Северо-Востока СССР и других регионов (рис. 2) подтверждает вывод И. Я. Некрасова и его коллег об избирательном накоплении олова в людвигитах средней железистости и меньших его содержаниях в магнезиолюдвигите и вонсените; установлено, что четырехвалентное олово замещает трехвалентное железо в составе магнезиально-железистых боратов (Александров и др., 1967). Сопоставление этих данных с данными И. Я. Некрасова (1966) показывает идеализированность приведенной им и его коллегами зависимости содержания олова от железистости минералов серии людвигита-вонсенита. В действительности максимальные содержания варьируют для разностей идентичной железистости в каждом сечении рудного тела, залежи, месторождения, рудного узла и региона, что необходимо учитывать при оценке оловоносности людвигитовых руд. Наибольшая степень замещения оловом трехвалентного железа не превышает в людвигитах 2—4% и очень мала в магнезиолюдвигите и вонсените. Высокооловонос-

ные разности людвигита являются наиболее высокотемпературными, ассоциируют с форстеритом (оливином), диопсидом, флогопитом и суанитом (рис. 2), замещая скарны и руды указанного состава, и их железистость близка к 50% (Александров, Перцев, 1968).

Приведенные данные свидетельствуют о сложности химического состава минералов серии людвигита — вонсенита, общая формула которых $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{Mg}_x, \text{Ti}_x^{4+}, \text{Sn}_x^{4+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Fe}_{1-2x}^{3+})\text{BO}_3\text{O}_2$ учитывает рассмотренные виды изо- и гетеровалентного изоморфизма катионов. Изучение ИК-спектров поглощения алюминийсодержащих и безалюминиевых магнезиально-железистых боратов этой серии (Александров и др., 1965) показало отсутствие замещения бора алюминием, предполагаемого некоторыми исследователями (Shannon, 1921 и др.).

Рис. 2. Изменение оловоносности боратов серии людвигита — вонсенита и их минеральные ассоциации с породообразующими и рудными минералами



Кристаллическая структура боратов серии людвигита - вонсенита изучена сравнительно недавно (Takeuchi а. о., 1950, Takeuchi, 1957), а затем уточнена в отношении конкретных по составу разновидностей (Silva а. о., 1955, Federico, 1957, Leonard а. о., 1962, Бровкин и др., 1963, Мокеева, 1968, Мокеева, Александров, 1969). Ранними исследованиями были установлены принадлежность боратов к ромбической сингонии с пространственной группой $P_{bam}D_{2h}^9$ и расположение двухвалентных катионов в элементарной ячейке по трем позициям с кратностью 2 : 4 : : 2, обозначаемым далее M_1 , M_2 и M_3 (рис. 3). Последующее рентгенометрическое изучение выявило не статистический, а строго упорядоченный характер замещения магния двухвалентным железом в ячейке боратов по позициям M_1 , M_2 и M_3 в пределах подгрупп магнезиолюдвигита ($f=0-25\%$), людвигита ($f=25-75\%$) и вонсенита ($f=75-100\%$), отраженный в ступенчатом, а не линейном изменении их структурных параметров (Бровкин, Барсуков, Александров, Некрасов, 1963).

Применение рентгенометрического исследования монокристаллов (Мокеева, 1968, Мокеева, Александров, 1969) и порошков боратов методами ИК- и ГР-спектроскопии (Александров и др., 1965, 1968, Ермаков и др., 1969, Кураш и др., 1972) уточнили закономерности замещения магния двухвалентным железом (рис. 4—7, табл. 4—7). Этими методами подтверждена упорядоченность замещения в пределах выделенных в серии людвигита — вонсенита подгрупп, но в последовательном заполнении позиций магния двухвалентным железом как M_3 , M_2 , M_1 . Действительно, если в магнезиолюдвигите это замещение проявлено только в позиции M_3 , то в людвигитах преимущественно замещается позиция M_2 и частично M_1 , а в вонсените замещение магния осуществляется преимущественно в M_1 и частично в M_2 (рис. 8). Изменения частот поглощения в ИК-спектрах минералов выделяемых подгрупп наиболее четко отражают упорядоченный характер замещения, но только исследование монокристаллов позволило количественно определить структурное положение конкретных позиций замещения в ячейке боратов. Сочетание этих методов обуславливает определение железистости рассматриваемых боратов с точностью химического анализа.

Закономерности в изменении физических свойств боратов серии людвигита — вонсенита (удельного веса, твердости, отражающей способности, прозрачности и т. п.) рассмотрены в ряде работ (Александров, 1968, Александров и др., 1968); установлено их линейное изменение для всей серии в целом. Не рассматривая их детально, отметим, что прозрачность магнезиолюдвигита ($f=0-15\%$) и изменение окраски плеохроизма железистых, алюминиевых и титановых разновидностей являются надежными диагностическими признаками визуальной оценки его состава, тем более при изучении его полихромных кристаллов.

Образование магнезиально-железистых боратов серии людвигита-вонсенита характеризует высокотемпературный этап постмагматического преобразования магнезиальных скарнов, а изменение их состава

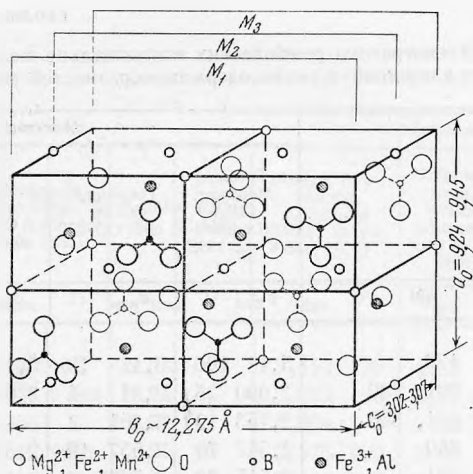


Рис. 3. Кристаллическая структура ромбических магнезиально-железистых боратов серии людвигита — вонсенита

Указаны позиции M_1 , M_2 и M_3 двухвалентных катионов

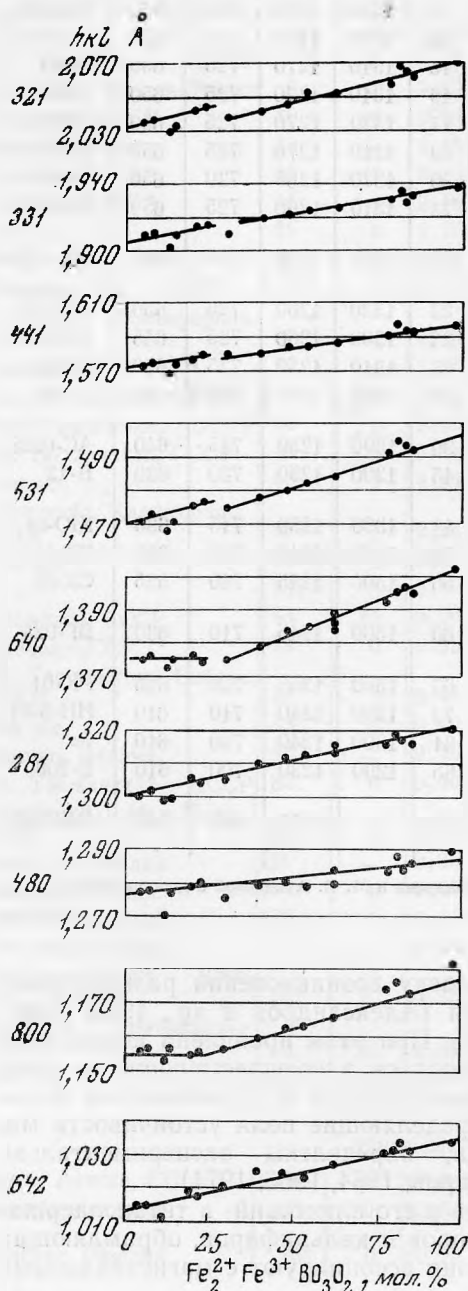
Таблица 4

Рентгенограммы ромбических магнизиально-железистых боратов серии людвигита—вонсенита и их алюминий- и титансодержащих разностей магнизиолюдвигита и рентгенограмма варвикита

<i>hkl</i>	Магнизиолюдвигит						Людвигит	
	Трешер, Монтана, США (Leonard а. о., 1962)	Токовая, СССР обр. СО-03	хр. Тас-хаттах, СССР обр. В-195	Тажеран, СССР (Конев и др., 1970)	Покровское, СССР обр. П-02	Аранасское, СССР обр. А-1		
	<i>d</i> _{изм} <i>I</i>	<i>d</i> _{изм} <i>I</i>	<i>d</i> _{изм} <i>I</i>	<i>d</i> _{изм} <i>I</i>	<i>d</i> _{изм} <i>I</i>	<i>d</i> _{изм} <i>I</i>		
120	5,12 100	5,12 10	5,13 10	5,07 8	— —	5,09 6		
001, 230	2,990 25	3,01 4	3,010 3	2,99 4	3,02 3	3,020 6		
021, 320	2,753 9	2,761 2	— —	2,77 5+β	— —	2,729 1		
240	2,547 70	2,557 10	2,547 10ш	2,52 10дв	2,556 10	2,547 10		
201	2,515 70	2,527 5	— —	— —	2,532 5	— —		
131	2,363 2	2,345 2	2,335 3	2,37 2	2,371 2	2,350 3		
400	2,327 9	— —	— —	2,32 3	— —	2,26 1		
250	2,167 35	2,169 7	2,157 7	2,16 6	2,167 5	2,165 5		
321	2,027 50	2,034 6	2,029 7	2,021 6	2,041 7	2,037 7		
160	1,995 18	1,998 4	— —	1,988 2	— —	1,995 3		
241	1,946 6	1,952 3	— —	1,940 2	— —	— —		
331, 350	1,903 25	1,907 5	1,902 8	1,900 5	1,914 5	1,909 6		
520, 421	1,757 9	1,767 4	1,765 4	1,757 3	1,771 5	1,767 4		
161	1,664 6	1,660 4	— —	1,658 3+β	1,671 3	— —		
351	1,619 2	1,616 4	— —	1,618 2	1,619 2	— —		
441	1,579 25	1,574 8	— —	Далее линии не приведены	1,578 6	1,579 7		
521	1,534 6	1,530 6	1,524 5		1,531 4	1,529 5		
171	1,492 18	1,495 8	1,492 10		1,496 3	1,497 5		
361	— —	— —	— —		1,482 7	— —		
531	1,478 2	1,470 6	1,467 6		1,475 5	1,474 4		
640	1,377 18	1,375 8	1,372 10		1,376 9	1,375 6		
281, 242	1,309 2	1,308 2	— —		1,306 6	1,305 5		
332	1,294 13	1,296 6	1,287 6		— —	— —		
480	1,279 3	1,277 5	1,270 1		1,279 3	1,275 2		
390	1,247 2ш	1,245 2	— —		1,251 1	1,254 4		
162	1,204 1ш	— —	1,198 1		1,206 1	— —		
291	1,200 2	1,199 4	— —		— —	— —		
481	1,183 2ш	— —	— —		1,179 1	1,177 1		
800	1,157 4	1,155 4	1,152 6		1,154 5	1,155 2		
3.10.0	1,139 1	— —	1,136 1		1,141 1	1,139 2		
4.10.0	1,084 4	1,083 6	1,078 5		1,085 3	1,084 4		
3.11.0	— —	1,047 3	— —		— —	— —		
1.11.1	1,039 2	— —	— —		— —	1,0418 3		
690	1,022 2	1,021 3	1,0162 2		— —	— —		
642	1,018 2	1,014 6	1,0111 10ш		1,0187 10ш	1,0193 10ш		
—	1,015 3	— —	— —		1,0095 2	— —		
—	0,998 1	1,0032 2	— —		0,9994 2	— —		
771	0,996 4	0,9941 10ш	0,9913 10ш		0,9960 5ш	0,9966 5ш		
652	0,985 1	0,9871 3ш	— —		0,9876 4ш	0,9391 4ш		
722	— —	0,9830 2ш	— —		— —	— —		
—	— —	— —	— —		— —	— —		
Fe ²⁺ Fe ³⁺ BO ₃ O ₂ , %	2,5	5	7	6	20	30		
Mg ₂ AlBO ₃ O ₂ , %	5	1,5	40	1	0	0		
Mg ₂ (Mg _{0,5} Ti _{0,5} ⁴⁺)·BO ₃ O ₂ , %	3	0	0	65	0	0		

Людвигит		Вонсенит						Варвикит					
Риверсайд, Калифорния, США обр. РК-01		Инское. Горный Алтай, СССР обр. ИН-5-01	хр. Тас-хаях-тах, СССР обр. В-206	Джейвилл, Нью-Йорк, США (Leonard а. о., 1962)	Аляска, США обр. АС-0208	Монки, Бургиллос, Испания (Ruiz, Salvador, 1971)	Чхенгян-чхен, КНДР (Маракушев и др., 1960)						
$d_{изм}$	I	$d_{изм}$	I	$d_{изм}$	I	$d_{изм}$	I						
5,17	6	5,14	5	5,14	6	5,16	50	5,03	4	5,152	30	4,23	2
3,050	2	—	—	3,061	1	3,061	3ш	3,04	1	3,070	3	2,97	3
2,730	3	2,751	5	2,742	2	2,753	9	2,72	2	2,804	7	2,84	2
2,554	10	2,568	10	2,570	10	2,580	100	2,55	10	2,575	100	2,56	10
—	—	—	—	—	—	2,494	0,5	—	—	2,496	3	2,20	2
2,362	6	2,371	5	2,371	5	2,372	25ш	2,35	6	2,363	7	2,10	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,170	7	2,174	7	2,170	6	2,171	25ш	2,16	10	2,180	5	1,98	4
2,053	7	2,058	6	2,064	6	2,074	16	2,06	1	2,070	7	1,83	1
2,004	2	2,007	1	1,998	1	2,001	4	1,994	2	2,002	5	1,79	1
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,600	6
1,926	8	1,931	8	1,934	7	1,937	18	1,929	7	1,937	12	1,547	4
1,777	5	1,785	4	1,786	4	1,793	4	1,783	4	1,791	3	1,505	4
—	—	—	—	—	—	1,678	1	1,668	0,5	1,677	1	1,381	4
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,610	1	1,325	4
1,586	7	1,593	8	1,594	7	1,602	13	1,595	7	1,603	3	Далее линии не приведены	
1,528	8	1,533	8	1,533	8	—	—	1,533	6	1,536	17		
1,500	8	1,499	8	1,501	6	1,507	13	1,501	6	1,505	5		
—	—	—	—	—	—	1,499	13	—	—	1,498	5		
1,483	6	1,491	5	1,493	5	—	—	—	—	—	—		
1,385	6	1,396	6	1,395	6	1,403	9	1,399	5	1,402	15		
1,313	9	1,315	8	1,316	8	1,321	9	1,316	6	1,319	8		
—	—	—	—	1,285	5	1,289	4	1,289	5	1,288	7		
1,280	4	1,283	4	1,285	5	1,289	4	1,289	5	1,288	7		
1,250	3ш	1,252	2	1,253	2	1,258	1	1,254	2	1,256	1		
1,215	3	—	—	1,218	1	1,221	0,7	1,229	1	1,218	1		
1,197	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
1,180	2	—	—	1,182	3	1,182	3	1,181	4	Далее линии не приведены			
1,165	4ш	1,174	3	1,173	3	1,171	0,5	—	—				
—	—	—	—	—	—	1,147	0,7ш	—	—				
1,084	6	1,086	6	1,086	4	1,087	2	1,086	2				
1,050	2	—	—	1,051	2	1,054	1ш	1,059	0,5				
1,041	3	—	—	1,043	3	1,045	2ш	—	—				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
1,025	10ш	1,032	10ш	1,0312	10ш	1,036	4	1,037	7				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
1,0010	8ш	1,0071	4ш	1,0061	5ш	—	—	—	—				
0,9939	6ш	0,9995	2ш	0,9989	5ш	1,000	1	—	—				
—	—	0,9952	2	0,9950	4ш	0,997	1	—	—				
0,9812	7ш	0,9864	3	0,9843	4ш	0,988	2ш	—	—				
62	15	78	0	85	5	98	7	98	?	100	0	6	12
0	0	0	0	2	0	0	0	?	?	0	0	80	

боратами (котоитом, суанитом и сахаитом) в зависимости от фации глубинности и иных факторов. Для людвигита, особенно его мономинеральных руд, характерно развитие с замещением шпинельсодержащих форстеритовых и, частично, диопсидовых скарнов, их преобразованных разностей, суанитовых и регионально магнетитовых руд, в которых он ассоциирует с форстеритом, оливином, диопсидом, гумитами, флогопитом, суанитом, магнетитом; регионально, например, в хр. Тас-хяхтах форстеритовые скарны, а в Восточном Забайкалье и ряде штатов США и магнетитовые руды замещаются магнезиолюдвигитом ($f=15-25\%$). Вонсениты обнаруживают отчетливую приуроченность к наложенным на магнезиальные известковым скарнам салитового, амфиболового, везувианового и гранатового составов при подчиненном развитии турмалина и магнетита и замещают людвигит (см. рис. 2) (Александров, 1961, Александров и др., 1968).



Относительно редкой ромбической модификацией магнезиально-железистых боратов является варвикит, обнаруженный в бездоломитовых кальцифирах США, КНДР, Якутии и Японии (Дэна и др., 1953, Watanabe, 1954, Шабынин, Перцев, 1956, Маракушев и др., 1960, Watanabe a. o., 1963, Перцев, 1971) и в титанклиногумитовом скарне Наледного месторождения (Перцев, 1971), в доломитсодержащих кальцифирах которого встречен полихромный магнезиолюдвигит (обр. В-01156) в ассоциации с замещаемым периклазом, но в клиногумитовом кальцифире со шпинелью ассоциирует варвикит (обр. В-01112). На проявлении Эфкачан, Селенняхский кряж, обильный варвикит ассоциирует с суанитом в клиногумитовом скарне (обр. В-01395).

Рис. 4. Зависимость межплоскостных расстояний от состава (железистости) минералов серии людвигита — вонсенита

Рис. 5. Зависимость параметров элементарной ячейки от состава (железистости) минералов серии людвигита — вонсенита

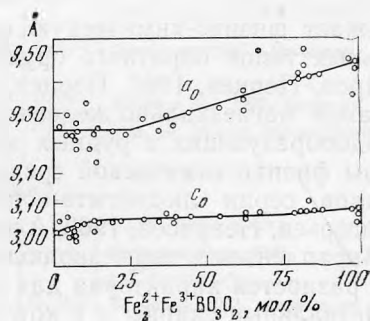


Таблица 7

ГР-спектры поглощения ромбических боратов серии людвигита—вонсенита

Минерал	f, %	Величина химического сдвига			Величина квадрупольного расщепления			Образец
		Fe ²⁺ (M ₃)	Fe ²⁺ (M ₁ +M ₂)	Fe ³⁺ , мм/сек	Fe ²⁺ (M ₃)	Fe ²⁺ (M ₁ +M ₂)	Fe ³⁺ , мм/сек	
Магнезио-людвигит	5	1,077	—	0,451	2,24	—	1,31	CO-03
	7	1,092	—	0,456	2,190	—	1,31	B-195
	23	1,092	1,120	0,500	2,06	2,29	1,340	TK-01
Людвигит	30	1,055	1,125	0,528	1,775	2,17	1,275	B-0666
	48	1,075	1,162	0,529	1,74	2,175	1,235	КЮ-01
	58	1,030	1,145	0,532	1,66	2,11	1,170	B-048
Вонсенит	80	1,035	1,184	0,557	1,500	2,085	1,04	B-0270
	92	1,033	1,202	0,565	1,42	2,015	1,00	B-0264

Примечание. По данным В. В. Кураша и др., 1972.

Приведенные в литературе анализы позволяют выразить формулу варвикита как $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Mg}_{0,5x}\text{Ti}_{0,5x}^{4+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Al}_{1-x})_2(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$. Исследования Ф. Берто (Bertaut, 1950) установили изоструктурность слагающих формулу миналов $\text{Mg}_2\text{Fe}_2^{3+}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$, $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ и $\text{Mg}_2(\text{MgTi}^{4+})(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$. Для полного выражения состава варвикита необходим алюминиевый минал, $\text{Mg}_2\text{Al}_2(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$, который не изоструктурирен с сингалитом, MgAlBO_3 (Перцев, 1971): структуры варвикита и куспидина идентичны (Мамедов, Белов, 1964), но сингалит изоструктурирен с форстеритом. Исследования И. Такеучи и его коллег (Takeuchi а. о., 1950) показали эквивалентность позиций разновалентных катионов в минерале, а, следовательно, компенсация зарядов определяется статистическим соотношением двух-, трех- и четырехвалентных катионов. Формулы $(\text{Mg}_{0,94}\text{Fe}_{0,06}^{2+})_2(\text{Mg}_{0,44}\text{Ti}_{0,39}^{4+}\text{Al}_{0,12}\text{Fe}_{0,06}^{3+})_2 \cdot (\text{B}_{0,96}\text{O}_3)_2\text{O}_2$ и $(\text{Mg}_{0,79}\text{Fe}_{0,21}^{2+})_2(\text{Mg}_{0,19}\text{Ti}_{0,17}\text{Al}_{0,26}\text{Fe}_{0,34}^{3+})(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ близко соответствуют составам варвикита из КНДР и Якутии (Перцев, 1971), обнаруживая те же изоморфные замещения, что рассмотрены для титансодержащих разновидностей магнезиолюдвигита.

Сравнение объемов элементарной ячейки варвикита из Эденвилла (США) ($a_0=9,20$, $b_0=9,45$, $c_0=3,01$ Å, $v_0=258$ Å³, $z=4$, пространственная группа $P_{\text{нат}}D_{2h}^{16}$ и азопроита (табл. 5, $v_0=341$ Å³) указывает на их большое различие. Но это не может быть причиной распространенности варвикита в абиссальных, а титансодержащих магнезиолюдвигитов в гипабиссальных метасоматитах, ибо противоречит наблюдаемым фактам и тому, что обрастание людвигита варвикитом проявлено и в скарнах абиссальной фации. Большее значение имеет магнезиальность замещаемых парагенезисов и химический потенциал бора: в бездоломитовых и безпериклазовых мраморах и скарнах (с форстеритом, диопсидом, клиногумитом, а тем более с суанитом) образуется варвикит, а не титансодержащий магнезиолюдвигит, как показано в ранее приведенных реакциях образования последнего с учетом реальных парагенезисов (ассоциаций).

Моноклинные аналоги магнезиально-железистых боратов серии людвигита-вонсенита изучены в меньшей мере, что, в частности, определялось их отсутствием до настоящего времени на месторождениях СССР (Александров и др., 1968, стр. 41, Александров, 1974, 1975₂), и представлены боратами серии гулсита-пайгеита и пинакиолитом, которые изоструктурны и имеют почти одинаковые физические свойства (табл. 8).

Это определяет возможность их сравнения с учетом различия в химических составах и намечает дальнейшие пути их исследования. Литературные данные (Takeuchi а. о., 1950, Randmets, 1961, Clark, 1965) устанавливают принадлежность гулсита и пинакиолита к моноклинной сингонии (рис. 10) и пространственным группам $P2_1$, $P2_1/m$, C_{2v}^{2n} — $P2_1/m$ соответственно. Химический состав этих минералов недостаточно изучен и в приведенных исследованиях постулируется для пинакиолита по данным Флинка (1980 г., см. Дэна и др., 1953), а для гулсита по данным В. Т. Шаллера (Schaller, 1911). Пайгеит ранее рентгенометрически не исследовался, и это название сохранено нами для обозначения высокожелезистых разновидностей безводных ортоборатов в единой изоморфной серии гулсита-пайгеита (Александров, 1975₂).

Исследование моноклинных оловосодержащих боратов из месторождений Аляски, Чукотки и Якутии показано, что их железистость изменяется в различных парагенезисах от 10 до 95% при сохранении класса

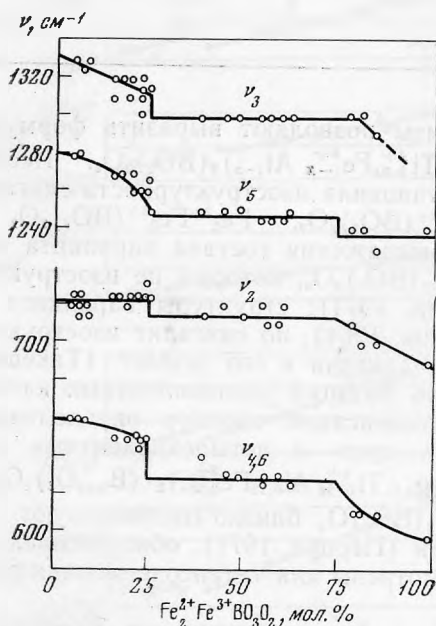


Рис. 6. Зависимость ИК-спектров поглощения от состава (железистости) минералов серии людовгита — вонсенита

$\nu_{3,5}$ — асимметричное валентное колебание,
 ν_2 — симметричное неплоское колебание,
 $\nu_{4,6}$ — асимметричное деформационное колебание

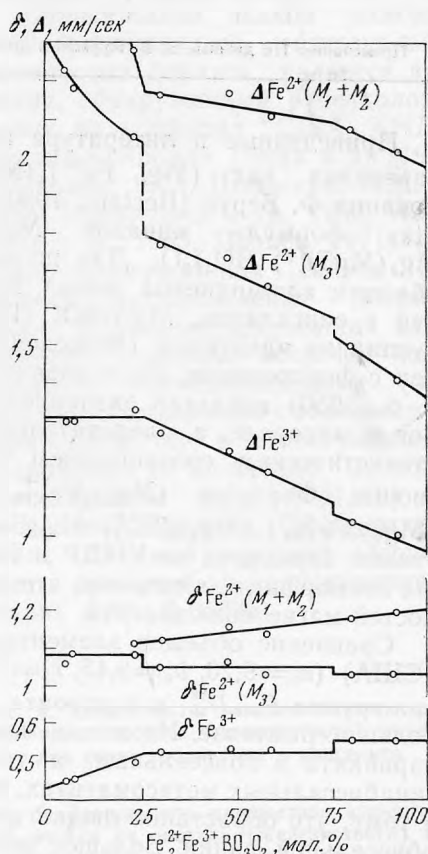


Рис. 7. Зависимость ГР-спектров поглощения от состава (железистости) минералов серии людовгита — вонсенита в отношении двух- и трехвалентного железа

Δ — величина квадрупольного расщепления,
 δ — величина химического сдвига относительно линии поглощения в нержавеющей стали

Рис. 8. Нестатистический (упорядоченный) характер замещения катионных позиций магния двухвалентным железом в минералах серии людовгита — вонсенита по данным кристаллохимических и мессбауэровских исследований

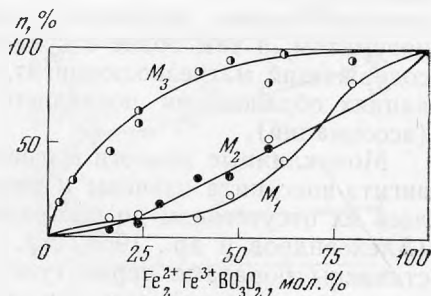


Таблица 8

Рентгенограммы минералов серии гулсита — пайгеита и пинакиолита, моноклинных аналогов боратов серии людвигита — вонсенита

Mg-гулсит		Гулсит				Пайгеит				Пинакиолит	
Чукотка, обр. ЧД-08		г. Брукс, Аляска, США				обр. АС-0465		хр. Тас-хаяхтах, обр. В-0262		Лонгбан, Швеция (Randmets, 1961)	
		обр. АС-0521		Clark, 1965							
I	d _{изм}	I	d _{изм}	I	d _{изм}	I	d _{изм}	I	d _{изм}	I	d _{изм}
0,5	5,52	—	—	—	—	—	—	1	5,47	8	5,39
—	—	5	5,17	70	5,35	4	5,19	4	5,19	—	—
0,5	4,74	—	—	35	4,93	2	4,62	1	4,63	2	4,94
1	3,68	1	3,49	10	3,68	0,5	3,65	0,5	3,67	2	3,61
—	—	2ш	2,95	15	3,10	2	2,87	0,5	2,92	4	3,00
4	2,68	10	2,63	100	2,63	10	2,63	10	2,75	10	2,75
2	2,57	2	2,57	70	2,59	10	2,54	8	2,55	8	2,55
3	2,51	1	2,49	35	2,49	3	2,47	4	2,47	—	—
10	2,49	1	2,29	20	2,37	6	2,34	5	2,34	3	2,31
3	2,19	1	2,20	10	2,18	0,5	2,23	4	2,16	7	2,16
3	2,141	6	2,119	10	2,131	4	2,112	5	2,105	3	2,07
6	1,985	8	2,017	50	2,039	2	2,057	6	2,024	—	—
5	1,958	—	—	10	1,972	3	2,024	6	1,961	7	1,990
7	1,892	—	—	5	1,942	5	1,929	3	1,929	—	—
4	1,849	—	—	10	1,861	4	1,849	4	1,849	3	1,837
2	1,813	—	—	—	—	—	—	—	—	2	1,807
6	1,779	—	—	5	1,777	2ш	1,793	—	—	—	—
3	1,750	2ш	1,755	—	—	3ш	1,760	3	1,764	—	—
5	1,658	1	1,648	10	1,641	4	1,636	4	1,632	6	1,631
2	1,573	3	1,584	10	1,579	4	1,591	1	1,595	—	—
1	1,533	5	1,556	10	1,560	0,5	1,559	1	1,573	4	1,548
—	—	—	—	20	1,549	7	1,534	8	1,529	6	1,520
5	1,498	—	—	5	1,506	7	1,502	7	1,496	4	1,504
6	1,428	2	1,420	10	1,437	5	1,442	7	1,437	2	1,433
6	1,322	4	1,329	—	—	3	1,333	3	1,327	—	—

симметрии. Учитывая факт синтеза моноклинного соединения $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{VO}_3$ (Некрасов и др., 1970), оказывается возможным полагать неограниченный изоморфизм магния и двухвалентного железа в минералах серии гулсита-пайгеита, подобно тому как это имеет место в боратах серии людвигита-вонсенита. Содержания марганца, алюминия и титана в гулситах средней железистости составляют доли процента (Р. Эрд, личное сообщение, 1973 г.). Существенной особенностью моноклинных боратов является их высокая оловоносность вследствие замещения трехвалентного железа четырехвалентным оловом (Александров и др., 1967, Александров, 1975₂), количество которого в гулсите достигает 11—15% SnO_2 (рис. 11, табл. 9). Закономерное изменение содержания олова в зависимости от железистости минералов серии гулсита-пайгеита позволяет разделить ее на подгруппы магнезиогулсита ($f=0-25\%$), гулсита ($f=25-75\%$) и пайгеита ($f=75-100\%$), содержания окиси олова в которых изменяются от 0 до 5% (в магнезиогулсите), возрастают до 15% в боратах средней железистости и затем снижаются до 8% (в гулсите) и продолжают снижаться от 8 до 0% (в пайгеите). Сопоставление содержаний олова в разностях аналогичной железистости моноклинных и ромбических боратов (рис. 11) показывает их различие почти в 10 раз, при этом степень замещения трехвалентного железа достигает 45% против 2—4% в людвигите идентич-

ной железистости, что близко соответствует формуле: $(\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}^{2+})_2(\text{Mg}_{0,25}\text{Sn}_{0,25}^{4+}\text{Fe}_{0,5}^{3+})\text{BO}_3\text{O}_2$. Содержание окиси олова в таком гулсите составляет 17%. Железистость изученных моноклинных боратов определялась по удельному весу, а принадлежность к моноклинной сингонии устанавливалась по рентгенограммам (табл. 8), ИК-спектрам поглощения и габитусу кристаллов. Высокомагнезиальные разновидности гулсита диагностировались и по степени их прозрачности. Ранее магнезиогулсит не был известен (Schaller, 1911, Александров, 1975₂).

Изложенный материал позволяет представить состав моноклинных боратов как гомогенный твердый раствор минералов $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$, $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Mg}_{0,5}\text{Sn}_{0,5}^{4+}\text{BO}_3\text{O}_2$ и $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{BO}_3\text{O}_2$, в которых трехвалентное железо замещается оловом при компенсации различия зарядов эквивалентным количеством магния. Возможность такого изоморфизма осуществляется в отношении титана в ромбических боратах и как вариант предполагается Е. Н. Диманом по данным синтеза гулсита (Некрасов и др., 1970). Следовательно, общая формула минералов серии гулсита — пайгента соответствует $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_{2+0,425x}(\text{Sn}_x^{4+}\text{Fe}_{1-2x}^{3+})\text{BO}_3\text{O}_2$.

Сосуществование магнезиогулсита и магнезиолюдвигита в магнезиальных скарнах Якутии, а высокожелезистых разновидностей пайгента, вонсенита в наложенных на магнезиальные известковых скалах Аляски и Якутии (Александров, 1975₂) определяет близость условий возникновения и стабильности моноклинных и ромбических магнезиально-железистых оловосодержащих боратов, а также их взаимопревращения, по крайней мере, в отношении высокомагнезиальных и высокожелезистых их разновидностей. Главным фактором отличия класса симметрии боратов серии гулсита-пайгента является гетеровалентный изоморфизм олова и проявление неполного заполнения структурных позиций трехвалентного железа по сравнению с минералами серии людвигита-вонсенита. Причины моноклинности пинакиолита из месторождения Лонгбан не столь очевидны, тем более что там известен и его ромбический аналог — ортопинакиолит. Не исключено, что исследование состава пинакиолита может выявить присутствие в нем олова. Это предположение основано на

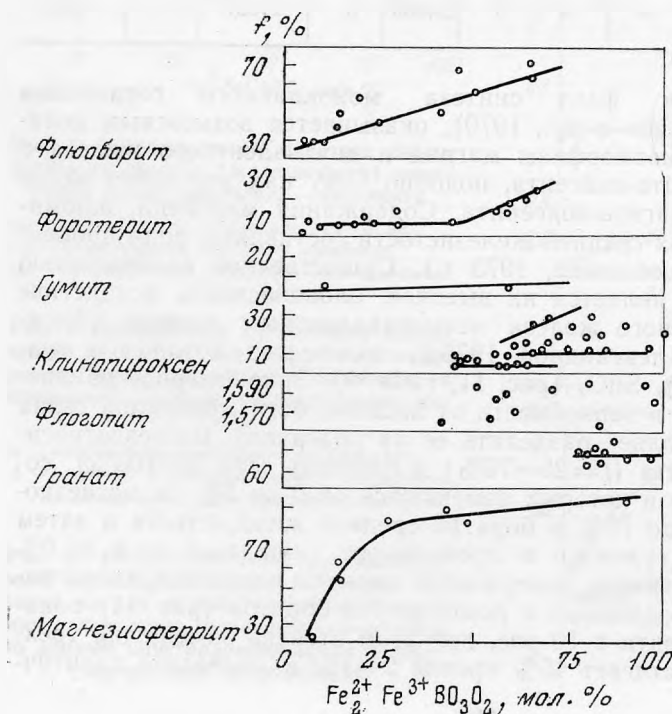


Рис. 9. Корреляция составов рудных и породообразующих минералов с составом боратов серии людвигита—вонсенита на месторождениях формации магнезиальных скарнов

замещении гулсита шoenфлайситом, $MgSn(OH)_6$ (Faust, Schaller, 1971), а на месторождении Лонгбан известен викманит, $MnSn(OH)_6$. Формула пинакиолита напоминает формулу магнезиолюдвигита: $(Mg_{0,75}Mn_{0,20}^{2+}Fe_{0,05}^{2+})_2(Mn_{0,95}^{3+}Fe_{0,05}^{3+}) \cdot BO_3O_2$.

Исследование структуры пинакиолита (Takeuchi a. o., 1950) показало, что двухвалентные катионы занимают не три, как в людвигите, а четыре позиции в элементарной ячейке, но данные об упорядоченном или статистическом их замещении отсутствуют; параметры элементарных ячеек пинакиолита и гулсита приведены в табл. 5.

Минеральные парагенезисы боратов серии гулсита — пайгеита коррелируются с их составом. Во всех известных месторождениях бораты развиваются с замещением магнезиальных скарнов и кальцифиоров на высокотемпературном этапе постмагматического минералообразования и сингенетичны как процессу преобразования скарнов магматической стадии, сопровождаемому возникновением клиногумита по форстериту, или флогопита по шпидельсодержащим форстеритовым и диопсидовым парагенезисам, так и

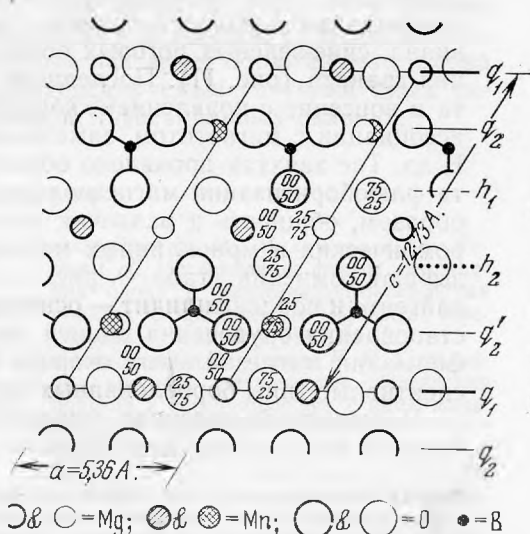


Рис. 10. Кристаллическая структура моноклинных магнезиально-железистых боратов на примере пинакиолита, в котором зафиксировано четыре позиции двухвалентных катионов

Таблица 9

Зависимость содержаний олова от состава моноклинных магнезиально-железистых боратов серии гулсита — пайгеита и сосуществующих с ними ромбических боратов серии людвигита—вонсенита

Минерал и его железистость, %	Содержание SnO_2 , %	Регион	Номер образца, автор
Магнезиолюдвигит	15	хр. Тас-хаяхтах	B-0672
Магнезиогулсит	14		B-0674
	17		B-0236
	16		B-0325
	20	г. Брукс, Аляска	AC-0503
Гулсит	25	Восточная Чукотка	ЧД-08
	56	г. Брукс, Аляска	Clark, 1965
	71		AC-0521
	78		Schaller, 1911
	84		Smith, Zuckerman, 1967
Пайгеит	87		AC-0468
	88		AC-0489
	89		Schaller, 1911
	91		Там же
	92		AC-0467
	94	хр. Тас-хаяхтах	B-0262
Вонсенит	86		B-0259

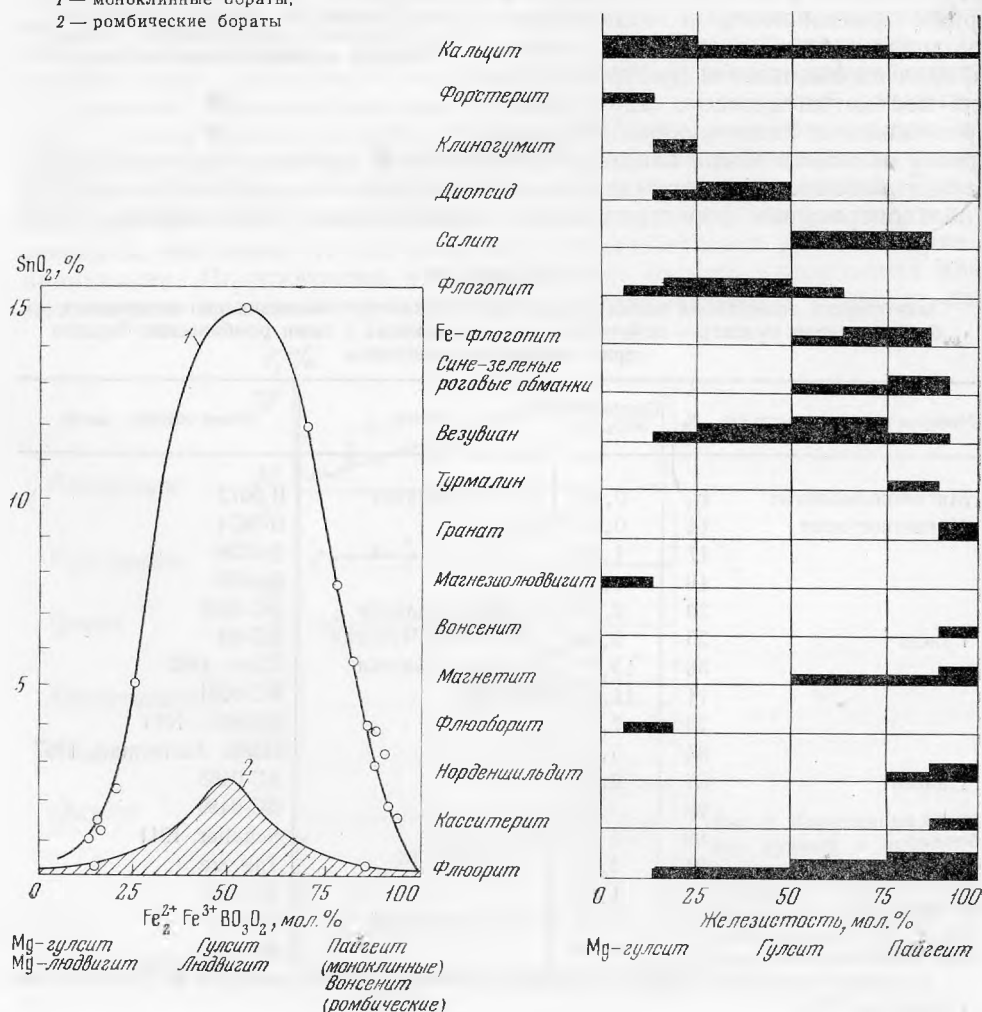
Примечание. Железистость боратов (содержание железистого минала) определена по удельному весу с точностью ± 5%.

процессам известковоскарнового замещения магнезиальных скарнов, проявленных в новообразованиях железистого флогопита, салита, везувиана, сине-зеленых роговых обманок и турмалина, вплоть до появления граната (рис. 11). Последнему сопутствует преобразование пайгеита в вонсенит с появлением норденшильдита и касситерита в тесной ассоциации с магнетитом, замещающим железистые бораты (вонсенит). В хр. Тас-хяхтах проявлено образование магнезиолусита как продукта флюоборитизации магнезиолюдвигита (Александров, 1975_{1,2}). Таким образом, общность и различия минеральных ассоциаций оловоносных ромбических и моноклинных магнезиально-железистых боратов не вызывают сомнения (табл. 9, рис. 2 и 11). Минералы серии гулсита — пайгеита и норденшильдит — **основные концентраторы олова** в процессе становления оруденения ранней щелочной стадии на месторождениях формации магнезиальных скарнов и рассматриваются как новые, перспективные типы борооловянных руд.

Изложенный материал минералого-геохимического изучения магнезиально-железистых боратов лишь частично характеризует широко рас-

Рис. 11. Закономерности изменения оловоносности моноклинных боратов серии гулсита — пайгеита и их сравнение с аналогичными закономерностями в ромбических боратах серии людвигита — вонсенита. Справа приведено изменение минеральных ассоциаций минералов серии гулсита — пайгеита на месторождениях формации магнезиальных скарнов Чукотки, Якутии и Аляски

- 1 — моноклинные бораты,
2 — ромбические бораты



пространенные, но недостаточно исследованные минеральные формы нахождения бора, олова, титана, алюминия и марганца, представляющие значительный практический интерес как руды бора, железа, олова или как сопровождающие и легкодиагностируемые спутники иных типов эндогенного боратного оруденения в магнезиальных скарнах.

ЛИТЕРАТУРА

- Александров С. М. Геохимические особенности вторичных изменений лодвигитовых руд.— *Геохимия*, 1959, № 2.
- Александров С. М. Некоторые геохимические особенности процесса ашаритизации магнезиально-железистых боратов.— *Геохимия*, 1961, № 6.
- Александров С. М. Гидротермальный синтез магнезиально-железистых боратов.— Тезисы докладов VIII Всес. сов. по эксперимент. минералогии и техн. петрографии. Львов, 1964.
- Александров С. М. Некоторые геохимические особенности образования эндогенных боратов по данным экспериментального исследования.— В кн. «Исследование природного и технического минералообразования». Изд-во «Наука», 1966.
- Александров С. М. Некоторые вопросы минералогии и диагностики магнезиально-железистых боратов (серия лодвигита — вонсенита).— «Минеральное сырье», 1968, № 18.
- Александров С. М. Геохимические условия формирования боратного оруденения в свете экспериментальных исследований.— В кн. «Геохимия гидротермального рудообразования». Изд-во «Наука», 1971.
- Александров С. М. Некоторые черты геохимии олова на месторождениях бора магнезиально-скарновой формации.— Труды I Междунар. геохимического конгресса. ВИНТИ, 1973.
- Александров С. М. Геохимические особенности образования борооловянной минерализации в магнезиальных скарнах Восточной Чукотки.— *Геохимия*, 1974, № 5.
- Александров С. М. Геохимические особенности проявления эндогенной боратной минерализации в Италии.— *Геохимия*, 1974, № 10.
- Александров С. М. Геохимические особенности проявления стадии кислотного выщелачивания на месторождениях бора и олова магнезиально-скарновой формации.— *Геохимия*, 1975, № 3.
- Александров С. М. Геохимические особенности образования борооловянных руд на месторождениях Аляски, США.— *Геохимия*, 1975, № 4.
- Александров С. М., Ахманова М. В., Карякин А. В. Исследование с помощью ИК-спектров боратных минералов серии лодвигита — вонсенита.— *Геохимия*, 1965, № 9.
- Александров С. М., Барсуков В. Л., Щербина В. В. Геохимия эндогенного бора. Изд-во «Наука», 1968.
- Александров С. М., Малышева Т. В., Родин С. С. Исследование формы нахождения олова в магнезиально-железистых боратах с применением эффекта Месбауэра.— *Геохимия*, 1967, № 10.
- Александров С. М., Перцев Н. Н. Корреляция составов магнезиально-железистых боратов и ассоциирующих с ними минералов в магнезиальных скарнах.— *Геохимия*, 1968, № 11.
- Барсуков В. Л., Курильчикова Г. Е. Об условиях образования эндогенного ашарита.— *Геохимия*, 1957, № 4.
- Бровкин А. А., Александров С. М., Некрасов И. Я. Рентгенометрическое изучение минералов лодвигит — вонсениговой серии.— «Рентгенография минерального сырья», 1963, № 3.
- Вакар В. А., Книпович Э. В., Шафрановский И. И. Лодвигит из Полярной Якутии.— Записки Всес. мин. об-ва, 1934, № 2.
- Волосатов А. А. Геологическое строение северо-восточных цепей хребта Черского.— Труды ГГУ ГУСМП Сов. Мин. СССР, 1947, вып. 31.
- Граменицкий Е. Н. Анализ парагенезисов флюоборита.— *Геология рудн. местор.*, 1966, № 1.
- Григорьев А. П., Некрасов И. Я. Гидротермальный синтез минералов лодвигит — вонсенитового ряда.— Докл. АН СССР, 1963, 151, № 3.
- Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Фрондель К. Система минералогии. т. 2, полутом 1. ИЛ, 1953.
- Ермаков А. Н., Александров С. М., Кураш В. В., Малышева Т. В. Исследование изоморфизма магния и железа в боратах серии лодвигита — вонсенита методом ГР-спектроскопии.— *Геохимия*, 1969, № 10.
- Канищев А. Д., Перцев Н. Н. Котонитовое и алюмолодвигитовое оруденение в Коротковском магнезиально-скарновом месторождении (Центральное Забайкалье).— *Геология рудн. местор.*, 1969, № 2.
- Конев А. А., Лебедева В. С., Кашаев А. А., Ушаповская З. Ф. Азопронт — новый минерал из группы лодвигита.— Записки Всес. мин. об-ва, 1970, ч. 99, № 2.
- Кураш В. В., Урусов В. С., Малышева Т. В., Александров С. М. О причинах упорядочения магния и железа в изоморфном ряду лодвигит — вонсенит.— *Геохимия*, 1972, № 2.
- Лисицын А. Е., Малинко С. В., Панова М. А. Эндогенные бораты из Казахстана.— «Минеральное сырье», 1966, № 14.

- Мамедов Х. С., Белов Н. В. О структурной аналогии (изоструктурности) между диортоосиликатами и ортоборатами.— *Геохимия*, 1964, № 11.
- Маракушев А. А. Гипогенные бораты в кембрийских доломитах Алданского щита.— *ДАН СССР*, 1959, 124, № 4.
- Маракушев А. А. Парагенезисы людвигита.— В сб. «Генетические проблемы руд» (Труды Междунар. геол. конгресса, XXI сессия, доклады советских геологов). Госгеолтехиздат, 1960.
- Маракушев А. А., Хетчиков Л. Н., Ефимова М. И., Ким Мин Себ, Ким Чан Вон, Ким Хак Дзе. О находке варвикита и пайгента в докембрийских доломитовых мраморах Северной Кореи.— *ДАН СССР*, 1960, 134, № 1.
- Мишкин М. А., Рязанцева М. Д. О находке магнетит — людвигитовых скарнов в Ханкайском кристаллическом массиве.— В кн. «Геохимия и минералогия магматогенных образований». Владивосток, 1966.
- Мокеева В. И. Уточнение структуры алюминийсодержащего магнезиолюдвигита и распределение Mg^{2+} и Fe^{2+} по катионным позициям структуры.— *Геохимия*, 1968, № 8.
- Мокеева В. И., Александров С. М. Распределение магния и железа в структуре боратов серии людвигита — вонсенита.— *Геохимия*, 1969, № 4.
- Некрасов И. Я. Геохимия олова и редких элементов Верхояно-Чукотской складчатой области. Изд-во «Наука», 1966.
- Некрасов И. Я., Григорьев А. П., Григорьева Т. А., Бровкин А. А., Диман Е. Н., Новгородов П. Г., Сукнев В. С., Никишева Л. В. Изучение высокотемпературных боратов. Изд-во «Наука», 1970.
- Некрасов И. Я., Диман Е. Н., Бровкин А. А., Комар Л. В. О новом типе оловянного оруденения в магнезиальных скарпах Северо-Востока СССР.— *Геология рудн. местор.*, 1965, № 2.
- Отрощенко В. Д. О гипогенной боратной минерализации в скарпах Средней Азии.— *Записки Узб. отд. Всес. минерал. об-ва*, 1967, № 19.
- Перцев Н. Н. Парагенезисы борных минералов в магнезиальных скарпах. Изд-во «Наука», 1971.
- Перцев Н. Н., Александров С. М. Людвигит с высоким содержанием глинозема.— *Записки Всес. мин. об-ва*, 1964, № 1.
- Смирнов С. С. Избранные труды. Изд-во АН СССР, 1955.
- Шабунин Л. И., Перцев Н. Н. Варвикит и серендит из магнезиальных скарнов Южной Якутии.— *Записки Всес. мин. об-ва*, 1956, ч. 85, № 4.
- Шабунин Л. И., Перцев Н. Н., Малинко С. В. Условия нахождения и диагностические признаки борных минералов скарновых месторождений. Изд-во «Недра», 1964.
- Asano G. Occurrence and properties of some boric minerals of the Tahsicha and Tahuangkou regions, Kuantien prefecture,antung province, Manchuria.— *Bull. Geol. Surv. of Manchuria*, 108, 1943.
- Bachechi F., Federico M., Fornaseri M. La ludwigite e i minerali che l'accompagnano nelle geodi delle «pozzolane nere» di Corcolle, Tivoli, Colli Albani. *Period. Mineral.*, 1966, 35, N 3.
- Bertaut E. F. Structures des boroferrites. *Acta Cryst.*, 1950, 3, N 6.
- Clark J. R. Crystallographic data for the iron borate mineral, hulsite.— *Amer. Mineral.*, 1965, 50, N 1—2.
- Eakle A. S. Vonsenite — a preliminary note on a new mineral.— *Amer. Mineral.*, 1920, 5, N 8.
- Faust G. T., Schaller W. T. Schoenfliesite, $MgSn(OH)_6$.— *Zeitschr. Cris.*, 1971, 134.
- Federico M. Sulla breislakite. *Period. Mineral.*, 1957, v. 26, n. 1.
- Federico M. Vonsenite nel Piperno di Pianura, Campi Flegrei, Napoli. *Period. Mineral.*, 1969, 38, N 1.
- Harada Z. Beiträge zur kenntnis der chemischen eigenschaften des ludwigites von Hol-Kol bei Suan, Korea. *J. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ.*, ser. 4, 1938, 4, N 1—2.
- Leonard B. F., Hildebrand F. A., Vlisidis A. C. Members of the ludwigite-vonsenite series and their distinction from ilvaite. *Petr. studies: a volume to honor A. F. Buddington*, 1962.
- Leonard B. F., Vlisidis A. C. Vonsenite at the Jaywill magnetite deposit, St. Lawrence county, New York.— *Amer. Mineral.*, 1961, 46.
- Knopf A., Schaller W. T. Hulsite and paigeite — two new minerals of contact-metamorphic origin.— *Amer. J. of Sci.*, 4 ser., 1908, 25.
- Moore P. B., Smith J. V. Wickmanite, $MnSn(OH)_6$, a new mineral from Langban. *Arkiv Mineral. och Aeol.*, 1967, 4, N 16.
- Randmets R. Orthopinakiolite, a new modification of $Mg_3Mn^{2+}Mn^{3+}B_2O_{10}$ from Langban, Sweden.— *Arkiv Mineral. och Geol.*, 1961, 2, N 6.
- Ruiz J. L., Salvador P. S. Chemical and crystallographic data for vonsenite from Burgillos del Cerro, Badajoz, Spain.— *Amer. Mineral.*, 1971, 56, N 9—10.
- Schaller W. T. Chemical composition of hulsite and paigeite.— *U. S. Geol. Surv.*, 1911, bull. 490.
- Schaller W. T. The ludwigite group.— *Amer. Mineral.*, 1929, 14, N 3.
- Schaller W. T., Butler B. S. Magnesioludwigite, a new mineral.— *Wash. Acad. Sci. J.*, 1917, 7.
- Schaller W. T., Vlisidis A. C. Composition of aluminian ludwigite from Crestmore, California.— *Amer. Mineral.*, 1961, 46, N 3—4.
- Schaller W. T., Vlisidis A. C. Ludwigites from the Read magnetite deposits, Stevens county, Washington.— *Econ. Geol.*, 1962, 57, N 6.
- Shannon E. V. Ludwigites from Idaho and Korea.— *Proc. U. S. Nation Museum*, 1921, 49.
- Silva J. C., Clark J. R., Christ C. L. Crystal structure of ludwigite, $Mg_3Fe^{3+}BO_3O_2$.— *Bull. Geol. Soc. of America*, 1955, 66, N 12, pt. 2.