
АКЦЕССОРНЫЙ КАССИТЕРИТ – ИНДИКАТОР РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО ПЕТРО- И РУДОГЕНЕЗА

© 2021 г. д. чл. В. И. Алексеев¹, *, почетный член Ю. Б. Марин¹

¹Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

*e-mail: alekseev_vi@pers.spmi.ru

Поступила в редакцию 02.06.2021 г.

После доработки 21.06.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Статья является научным обзором исследований акцессорного касситерита редкометалльных гранитов и пегматитов (и сопутствующих грейзенов). Период обзора 1990–2021 гг. Систематизирована ранее известная и новейшая информация о морфологии, физических и химических свойствах акцессорного касситерита и возможности его промышленного использования. Создана сводная база количественных данных о составе и других параметрах касситерита, включающая 1759 анализов из 100 опубликованных источников. Подтверждены известные и установлены новые типоморфные признаки касситерита редкометалльных гранитов, пегматитов и грейзенов: концентрации изоморфных компонентов (Ta, Nb, Fe, Ti, Mn, W, Sc, In, Zr, Hf, U), индикаторные отношения (Nb/Ta, Zr/Hf, Fe/Mn), главные схемы изоморфизма (“тапиолитовая” и “гидротермальная”). Среднее суммарное содержание примесей в касситерите: 6.68 мас. % в гранитах, 4.87 мас. % в пегматитах, 1.18 мас. % в грейзенах. По опубликованным данным вычислены пределы растворимости тапиолита (Fe, Mn)(Ta, Nb)₂O₆ в структуре касситерита: в гранитах 0.1–11.0%; в пегматитах 0.7–12.8%; в грейзенах 0.1–3.3%. Предел изоморфной емкости касситерита находится в интервале 0.1–12.8 мас. % тапиолитового компонента. Отмечено, что танталосодержащий касситерит встречается преимущественно в плюмазитовых гранитах Li-F типа и лепидолитовых пегматитах LCT-типа с высокой концентрацией фосфора (0.12–2.50% P₂O₅). Содержание примеси Ta₂O₅ в акцессорном касситерите может достигать 17.9–18.4 мас. % и определяет дополнительные промышленные перспективы редкометалльных пегматитов и гранитов. Касситерит может служить альтернативным источником редких металлов – тантала, индия и скандия. Выделены проявления типового акцессорного касситерита: в гранитах массива Бовуар (Франция); в пегматитах месторождений Пирлесс (США) и Варутреск (Швеция); в грейзенах месторождений Кестер и Полярное (Якутия). Акцессорный касситерит – перспективный минерал-геохронометр редкометалльных гранитов и пегматитов, так как не подвержен радиационному повреждению и нарушению изотопной U-Pb системы.

Ключевые слова: касситерит, типоморфизм, типохимизм, плюмазитовый редкометалльный гранит, редкометалльный пегматит, грейзен, редкометалльные месторождения, петрогенезис, рудогенез, тантал, изоморфизм

DOI: 10.31857/S0869605521040031

ВВЕДЕНИЕ

Касситерит известен более трех тысячелетий и, будучи главным источником олова, послужил одной из материальных основ раннего развития человеческой цивилизации. Научный интерес к минералу сохраняется и усиливается на протяжении послед-

них ста лет. Установлено многообразие природных обстановок его образования – от магматической кристаллизации в гранитах и пегматитах до средне-низкотемпературного гидротермального образования в грейзенах и других метасоматитах. За простым на первый взгляд составом и строением этого минерала скрывается множество физических и химических особенностей, делающих его эффективным индикатором петрогенезиса гранитоидов и промышленного типа месторождений (Максимюк, Воронина, 1989).

С развитием высоких технологий растет практическое значение касситерита как промышленного источника редких металлов – тантала и индия (Никишина, Дробот, 2014; Гаськов и др., 2017; Alfonso et al., 2020). Повышение извлечения из касситерита высокотехнологичных металлов равносильно открытию и освоению новых месторождений (Сидоренко и др., 1992). Добавим, что касситерит пегматитов и грейзенов – популярный коллекционный и нетрадиционный ювелирный минерал, повышающий рентабельность отработки месторождений олова и редких металлов (Петроченков, 2018).

Интерес к касситериту как к минералу-индикатору петрогенезиса и концентратору редких элементов привел к появлению в 1960–80-х гг. ряда научных обзоров, в которых была систематизирована информация о касситерите различных генетических типов (Минералы..., 1965; Дир и др., 1966; Кузьменко, Еськова, 1968; Долманова и др., 1969; 1975; Максимюк, 1973; Месторождения..., 1980; Евзикова, 1984; Некрасов, 1984; Möller et al., 1983; 1988; Иванов и др., 1989; Максимюк, Воронина, 1989). По данным реферативной базы данных Web of Sciences, с 1990 г. в мире были изданы 1844 работы по различным вопросам изучения и практического использования касситерита: в период 1990–2000 гг. – 346; в 2001–2021 гг. – 1498 статей. В этом информационном потоке нами выявлено 432 опубликованных источника важных данных об акцессорном касситерите¹ редкометалльных гранитов, пегматитов и грейзенов. Но научный обзор и системный анализ новой информации об акцессорном касситерите после 1989 г. не проводился.

Цель статьи – создание современного научного обзора типоморфных особенностей касситерита редкометалльных гранитов, пегматитов и сопутствующих грейзенов и оценка возможности его использования в качестве индикатора редкометалльного петро- и рудогенеза, а также промышленного источника редких металлов. Период обзора публикаций с 1990 г. по настоящее время.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ АКЦЕССОРНОГО КАССИТЕРИТА

Акцессорный касситерит установлен в гранитах в 1920-х гг. при поисках коренных источников оловянных россыпей Нигерии и Малайзии (Falconer, 1921; Scrivenor, 1928). Одним из полигонов его изучения стало плато Джос в Нигерии (Jacobson, 1945; Rushton, 1956; Williams et al., 1956; Максимюк, 1973; Möller et al., 1988). До 1970-х гг. касситерит гранитов и пегматитов изучали, наряду с его гидротермальными аналогами, как промышленный минерал олова. Кризис производства тантала в 1970-х гг. заставил искать новые источники сырья и пробудил интерес к магматическому касситериту как к источнику высокотехнологичных металлов.

В мировом производстве тантала все шире используются оловянные шлаки – продукты металлургической переработки касситерита месторождений редкометалльных гранитов и пегматитов (Редкометалльные..., 1997; Никишина, Дробот, 2014; Alfonso et al., 2020; Nambaje et al., 2020). Одним из наиболее продуктивных типов касситеритсодержащих пород являются редкометалльные Li-F граниты, с которыми связаны Sn-Ta месторождения (Атлас..., 1977; Некрасов, 1984; Солодов и др., 1987). Пегматиты образуют богатые комплексные месторождения, и практически весь тантал в мире получают из тантали-

¹ Акцессорный касситерит – сингенетический касситерит, образованный одновременно с вмещающими его редкометалльными гранитами, пегматитами, грейзенами.

та, микролита, воджинита и касситерита месторождений редкометалльных гранитов и пегматитов (Месторождения..., 1980; Солодов и др., 1987). В России промышленная танталосодержащая касситерита в последние десятилетия не обсуждалась, хотя и отмечена на месторождениях Этыка в Забайкалье, Кестер и Полярное в Якутии (Кузьменко, Еськова 1968; Флеров, 1976; Атлас..., 1977; Солодов и др., 1987). Касситерит является также дополнительным источником индия и потенциальным источником скандия (Botelho, Moura, 1998; Briskey, 2005; Sinclair et al., 2006; Гаськов и др., 2017; Алексеев и др., 2019; Hu et al., 2021).

Акцессорный касситерит встречается в редкометалльных оловоносных лейкогранитах и хрусталоносных, слюдоносных пегматитах, но особенно характерен для редкометалльных литий-фтористых гранитов и редкометалльных пегматитов, а также сопровождающих их онгонитов и редкометалльных грейзенов на Востоке России, в Австралии, Алжире, Анголе, Аргентине, Бразилии, Великобритании, Вьетнаме, Германии, Египте, Индии, Испании, Канаде, Казахстане, Китае, Малайзии, Марокко, Намибии, Нигерии, Новой Зеландии, Португалии, Руанды, Словакии, США, Таиланде, Финляндии, Франции, Чехии и других странах (Готман, 1941; Болдырева, 1941; Williams et al., 1956; Weibel, 1956; Ляхович, 1967; Burke et al., 1969; Кузьменко, Еськова 1968; Барсанов, Кузнецов, 1971; Атлас..., 1977; Бескин и др., 1979; Некрасов, 1984; Černý, Ercit, 1985; Černý et al., 1986; Ollila, 1986; Солодов и др., 1987; Ixer et al., 1987; Wang et al., 1987; Möller et al., 1988; Cuney et al., 1992; Spilde, Shearer, 1992; Abella et al., 1995; Černý, Nemes, 1995; Suwimonprecha et al., 1995; Trumbull, 1995; Neiva, 1996; Наарала, 1997; Murciago et al., 1997; Botelho, Moura, 1998; Raimbault, 1998; Raimbault, Burnol, 1998; Roda-Robles et al., 1999; Costi et al., 2000; Masau et al., 2000; Huang et al., 2002; Kesraoui, Nedjari, 2002; Sosa et al., 2002; Groat et al., 2003; Černý et al., 2004; Saleh et al., 2008; Pal et al., 2007; Rao et al., 2009; Klomínský et al., 2010; Martins et al., 2011; Wise, Brown, 2011; Canosa et al., 2012; Llorens, Moro, 2012; Antunes et al., 2013; Pieczka et al., 2013; Никишина, Дробот, 2014; Gaafar, 2014; Chicharro et al., 2015; Huang et al., 2015; Xie et al., 2015; 2018; 2019; Бескин, Марин, 2015; Zhu et al., 2015; Yan et al., 2016; Breiter et al., 2017; Fernandes, Moura, 2017; Hien-Dinh et al., 2017; Lerouge et al., 2017; Llorens et al., 2017; Zhang et al., 2017; Lerouge et al., 2017; Lopez-Moro et al., 2017; Simons et al., 2017; Singh et al., 2017; Alfonso et al., 2018; Broska, Kubis, 2018; Neymark et al., 2018; Fuchsloch et al., 2018; René, 2018; Cheng et al., 2019; Feng et al., 2019; Gonçalves et al., 2019; Neiva et al., 2019; Алексеев и др., 2020; Кигаи, 2020; Alfonso et al., 2020; Barros Neto et al., 2020; Carr et al., 2020; Garate-Olave et al., 2020; Kendall-Langlely et al., 2020; Liu et al., 2020a; Michaud et al., 2020; Soloviev et al., 2020; Hu et al., 2021; Lv et al., 2021; и др.). К началу периода, которому посвящен данный обзор, танталосодержащий касситерит редкометалльных пегматитов и гранитов прочно вошел в список важнейших промышленных минералов (Кузьменко, Еськова 1968; Атлас..., 1977; Солодов и др., 1987; Никишина, Дробот, 2014) и приобрел статус минерала-индикатора редкометалльного петро- и рудогенеза.

Можно выделить три главных направления развития исследований касситерита – конституционное (морфология, структура, состав), генетическое (условия образования, типоморфизм) и топоминералогическое (вариации минерала в различных горных породах, месторождениях, регионах и геологических обстановках). В русле первых двух направлений и написана настоящая статья. В круг объектов изучения, наряду с акцессорным касситеритом, включен касситерит грейзенов, генетически связанных с редкометалльными гранитами и пегматитами.

Успехи в генетическом исследовании касситерита во многом опираются на экспериментальные методы минералогии и физико-химической петрологии. Изучены физико-химические условия кристаллизации касситерита в природных объектах (Quensel, 1941; Michel-Lévy, Wyart, 1947; Кузьмина, Литвин, 1963; Fujiki, Suzuki, 1973; Жилинский и др., 1981; Некрасов, 1984; Liu et al., 2020b). Оценена температура захвата расплавленных и флюидных включений в касситерите: 220–430 °C в грейзенах, 300–620 °C в

пегматитах, 450–570 °С в гранитах (Little, 1960; Доломанова и др., 1969; Giuliani, 1987; Холмогоров, 1989; Царева и др., 1993; Trumbull, 1995; Borisova et al., 2012; Nambaje et al., 2020; Soloviev et al., 2020; Zhang et al., 2020). Экспериментальная температура кристаллизации касситерита составляет 400–850 °С при давлении 300–850 МПа (Michel-Lévy, Wyart, 1947; Liu et al., 2020b). Лабораторный синтез касситерита показал, что кристаллизация минерала из расплава требует присутствия флюидной фазы (Жилинский и др., 1981).

Экспериментально установлена высокая растворимость SnO₂ в гранитных расплавах (>1000 г/т в восстановительных условиях при 750–800 °С) и сделан вывод о возможности магматической кристаллизации касситерита только в богатых К, Na, Al редкометалльных гранитных расплавах при их окислении (Некрасов, 1984; Рябчиков и др., 1984; Холмогоров, 1989; Štemprok, 1990; Taylor, Wall, 1992; Linnen et al., 1996; Bhalla et al., 2005; Yang et al., 2016; Singh et al., 2017; Yao et al., 2018). Предложена трехстадийная модель образования касситерита: кристаллизация его в силикатном расплаве, последующее метасоматическое преобразование под воздействием водно-солевого расплава и гидротермально-метасоматическая кристаллизация (Borisova et al., 2012; Kaeter et al., 2021).

Топоминералогические наблюдения показывают, что вариации состава касситерита в магматических телах контролируются процессами фракционной кристаллизации (Huang et al., 2002; Martins et al., 2011; Lopez-Moro et al., 2017; Singh et al., 2017; Cheng et al., 2019; Feng et al., 2019). Олово распределяется между касситеритом и сингенетичными минералами – биотитом, титанитом, ильменитом, полевыми шпатами и др. С падением температуры расплава и возрастанием в нем содержания H₂O происходит увеличение скорости диффузии олова и уменьшение его концентрации (Рябчиков и др., 1984; Yang et al., 2016). Отмечена важная роль в редкометалльных магмах фтора, повышающего растворимость касситерита. Олово, образующее фторид SnF₄, осаждается с увеличением $f(\text{H}_2\text{O})$ при подъеме магмы из глубинных очагов и ее декомпрессионном вскипании: $\text{SnF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SnO}_2 + 4\text{HF}$. Возможность прямой кристаллизации касситерита из остаточного силикатного расплава в оловоносных редкометалльных гранитах показана экспериментальными работами (Жилинский и др., 1981; Некрасов, 1984; Холмогоров, 1989; Spilde, Shearer, 1992; Naapala, 1997; Raimbault, Burnol, 1998; Roda-Robles et al., 1999; Černý et al., 2004; Pal et al., 2007; Martins et al., 2011; Llorens, Moro, 2012; Xie et al., 2015; Zhu et al., 2015; Llorens et al., 2017; Simons et al., 2017; Кига́й, 2020; Garate-Olave et al., 2020; Nambaje et al., 2020; Soloviev et al., 2020).

В последние десятилетия касситерит пегматитов и грейзенов исследуется с использованием катодолюминесценции, позволяющей изучать анатомию кристаллов, выявлять микродефекты и распределение даже минимальных содержаний примесей (Максимюк и др., 1982; Farmer et al., 1991; Wight et al., 2010; Zhang et al., 2017; Wille et al., 2018; Cheng et al., 2019; Nambaje et al., 2020; Hu et al., 2021; Kaeter et al., 2021). Применение масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS) определило появление нового направления – U-Pb датирования минерала и процессов редкометалльно-оловянного петро- и рудогенеза (Gulson, Jones, 1992; Liu et al., 2007; Li et al., 2016; Zhang et al., 2017; Neymark et al., 2018; Deng et al., 2018; Ризванова, Кузнецов, 2020; Carr et al., 2020). Изотопное исследование акцессорного касситерита в гранитах Язовского массива (Забайкалье) позволило установить факт наследования гранитной магмой касситерита из древнего протолита (Neymark et al., 2021).

ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Приведенные в статье сведения и выводы получены в результате обзора опубликованных научных статей о касситерите редкометалльных месторождений. Использованы реферативные базы данных РИНЦ, ВИНТИ РАН, Web of Science, Scopus и ав-

торские материалы по редкометалльно-оловорудным месторождениям Дальнего Востока.

На основе обзора всех мировых публикаций 1990–2021 гг. сформирована сводная база количественных данных о химическом составе и физических свойствах акцессорного касситерита редкометалльных гранитов, пегматитов и грейзенов. В сводке использованы также данные более ранних обзоров и избранных статей об акцессорном касситерите периода 1931–1989 гг. Сводная база данных включает 442 анализа (28 источников) касситерита из редкометалльных плюмазитовых гранитов (КГ); 501 анализ (41 источник) касситерита из редкометалльных пегматитов (КП); 816 анализов (31 источник) касситерита из грейзенов, сопровождающих редкометалльные граниты и пегматиты (КГр). Всего использовано 1759 анализов, полученных в основном методом EPMA. В 14 источниках 2016–2021 гг. приведены анализы LA-ICP-MS, в 7 источниках – результаты TIMS (табл. 1–3). Следует отметить, что реальное количество анализов, положенных в основу обзора, десятикратно превышает указанное количество, так как в большинстве использованных публикаций приведены лишь от 2 до 9 представительных анализов, выбранных из аналитических массивов объемом 30–220 проб.

ТИПОМОРФИЗМ АКЦЕССОРНОГО КАССИТЕРИТА

Касситерит служит ярким примером типоморфного минерала, форма, состав и физические свойства которого отражают его происхождение. В направлении от высокотемпературных к низкотемпературным генерациям установлены: изменение габитуса и удлинения кристаллов, уменьшение интенсивности окраски, повышение прочности, изменение состава и содержания примесей (Минералы..., 1965; Дир и др., 1966; Доломанова и др., 1969; 1975; Максимюк, 1973; Евзикова, 1984; Некрасов, 1984; Карякин, 1985; Иванов и др., 1989; Максимюк, Воронина, 1989; Бродская, Марин, 2016).

Неотъемлемой особенностью касситерита в редкометалльных гранитах и пегматитах является ассоциация с кварцем и литиевыми слюдами – Li-содержащим мусковитом, лепидолитом и циннвальдитом. В сростании с акцессорным касситеритом встречаются альбит, топаз, флюорит, амблигонит-монтебразит, апатит, турмалин и петалит. Акцессорные минералы редкометалльных гранитов и пегматитов – тантало-ниобаты, ильменорутит, стрюверит, ферберит, циркон, торит, монацит, алланит, ильменит, соседствуют с касситеритом или образуют в нем микровключения.

Акцессорный КГ и КП отличается очень темной, почти черной, окраской в коричневых тонах, смоляным или полуметаллическим блеском в изломе. В наиболее темных зернах возрастает магнитная восприимчивость. Удельный вес повышен: 6.90–7.12 г/см³. Исследователи отмечают совершенную и простую ограненность акцессорного касситерита, его дипирамидальный габитус, редкость двойников и матовые грани (Scrivepog, 1928; Готман, 1941; Болдырева, 1941; Williams et al., 1956; Дир и др., 1966; Доломанова и др., 1969; Grubb, Hannaford, 1966; Флеров, 1976; Атлас..., 1977; Месторождения..., 1980; Ollila, 1986; Giuliani, 1987; Wang et al., 1987; Иванов и др., 1989; Максимюк, Воронина, 1989; Spilde, Shearer, 1992; Царева и др., 1993; Trumbull, 1995; Neiva, 1996; Murciego et al., 1997; Rub et al., 1998; Roda-Robles et al., 1999; Costi et al., 2000; Гавриленко, Панова, 2001; Groat et al., 2003; Černý et al., 2004; Saleh et al., 2008; Rao et al., 2009; Chichagro et al., 2015; Zhu et al., 2015; Соколов, Нечелюстов, 2017; Llorens et al., 2017; Петроченков, 2018; Fuchsloch et al., 2018; Xie et al., 2018; Cheng et al., 2019; Feng et al., 2019; Xie et al., 2019; Garate-Olave et al., 2020; Michaud et al., 2020; Soloviev et al., 2020; Lv et al., 2021; Kaeter et al., 2021). Встречаются псевдопризматические индивиды с аномально развитыми параллельными гранями дипирамиды (111) (Артемьев, 1933; Болдырева, 1941).

Средний размер КГ микроскопический: 0.8 мм (размах 0.002–12 мм), а КП и КГр – макроскопический: соответственно 4.8 и 3.7 мм (0.01–110 и 0.001–135 мм) (Ahlfeld,

Таблица 1. Химический состав (мас. %) касситерита в редкометалльных гранитах
Table 1. Chemical composition (wt %) of cassiterite in rare metal granites

№	Месторождение	N	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	FeO ⁺	TiO ₂	MnO	WO ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Источник
1	Кестер, Якутия	148	85.72	10.78	1.24	1.86	0.07	0.11				Алексеев и др., 2020
2	Пенута, Испания	9	95.02	3.44	0.57	0.70	0.05	0.11	0.02			Alfonso et al., 2018
3	Подлеси, Чехия	6	93.86	2.54	1.19	0.80	0.95		0.11			Breiter et al., 2007
4	Грир-Лейк, Канада	2	94.20	4.80	0.00	0.85	0.00	0.13				Černý et al., 1986
5	Логросан, Испания	2	94.03	2.71	1.38	1.01	0.41	0.23	0.10			Chicharro et al., 2015
6	Мадейра, Бразилия	4	93.92	0.35	1.73	1.16	0.08					Costi et al., 2000
7	Бовуар, Франция	1	94.08	3.20	1.92	0.23	0.05	0.53				Cuney et al., 1992
8	Нувейби, Египет	2	91.90	2.00	2.39	1.14	0.00	0.16		0.28	0.22	Gaafar, 2014
9	Эурайоки, Финляндия	5	93.12	2.50	3.54	1.78	0.26					Haapala, 1997
10	Ичунь, Китай	9	94.16	2.37	0.65	0.28	0.26	0.24	0.15			Huang et al., 2002
11	Сянхуалин, Китай*	2	92.41	4.08	1.42	1.03	0.40	0.37	0.91			Huang et al., 2015
12	Риривай, Нигерия	4	95.13	1.82	2.53	0.97	0.13	0.01	0.00			Ixer et al., 1987
13	Эбелекан, Алжир	2	88.97	7.04	0.48	1.41	0.74	0.10	0.29			Kesraoui, Nedjari, 2002
14	Бовуар, Франция	46	99.96	0.15	0.25	0.03	0.05					Lerouge et al., 2017
15	Джалама, Испания	8	94.05	3.82	1.11	0.76	0.01	0.16				Llorens et al., 2017
16	Пенута, Испания	7	97.15	2.28	0.89	0.55	0.02	0.08				Lopez-Moro et al., 2017
17	Аргемела, Португалия	6	93.61	3.72	2.00	1.00	0.18	0.08	0.00			Michaud et al., 2020
18	Пенута, Испания	55	95.93	1.32	0.81	1.11	0.58	0.12				Murciego et al., 1997
19	Гольпехас, Испания	55	93.26	1.76	2.68	1.56	0.01	0.23				Murciego et al., 1997
20	Ришмон, Франция*	7	83.89	3.10	5.11	1.49	0.46	0.77	2.20	0.05		Raimbault, Burnol, 1998
21	Гебел Дихмит, Египет	3	94.52	3.35	0.69	0.55	0.17	0.25	0.08			Saleh et al., 2008
22	Кугарок, США	4	94.83	2.09	1.85	0.76	0.00	0.06	0.35			Soloviev et al., 2020
23	Сепарейшен-Рапидс, Канада	1	97.10	0.98	0.75	0.52		0.05				Tindle, Breaks, 1998
24	Бовуар, Франция	13	96.64	2.05	1.18	0.43	0.22	0.04	0.10			Wang et al., 1987
25	Цигулин, Китай*	23	95.04	0.53	1.10	0.85	2.48	0.03	0.42			Xie et al., 2015
26	Лайзилин, Китай	5	92.79	2.58	2.04	1.34	0.62	0.04	0.14			Xie et al., 2018
27	Ифен, Китай	6	90.78	4.53	1.90	0.73	0.02	0.40	0.10			Xie et al., 2019
28	Суншуган, Китай	7	88.52	8.52	1.04	1.77	0.47	0.09	0.14			Zhu et al., 2015

Примечание. * Касситерит из онгонитов. Приведены средние содержания по данным источников (N – количество анализов). Не указаны содержания Ca, Mg, Al, Sc, In, As, Y, Sb, REE, U. Пробел – нет данных. FeO⁺ = FeO+Fe₂O₃.

Таблица 2. Химический состав (мас. %) касситерита в редкометалльных пегматитах
Table 2. Chemical composition (wt %) of cassiterite in rare metal pegmatites

№	Месторождение	N	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	FeO ⁺	TiO ₂	MnO	WO ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Источник
1	Вост. Саян, Сибирь	15	96.30	2.41	0.22	0.23	0.14	0.15				Белозерова, Макагон, 2005
2	Каравшин, Киргизия	1	91.57	2.62	1.63	0.74	0.06	0.08	0.00		0.08	Герасимов, 2015
3	Пегматиты Ц. Азии ¹⁾	6	95.96	1.79	1.45	0.52	0.15	0.09	0.01	0.04		Готман, 1941
4	Мало-Кулиндинское, Забайкалье	1	93.69	2.17	1.75	0.87	0.14	0.04	0.32	0.12		Доломанова и др., 1969
5	Пегматиты Ц. Азии ²⁾	3	94.43	1.69	0.94	0.59	0.03	0.09	0.09			Максимюк, 1973
6	Отбойное, Вост. Саян	21	91.57	6.01	1.04	0.93	0.15					Соколов, Нечелостов, 2017
7	Приискатель, Кольма	1	97.59	1.19	0.53	0.43	0.09		0.17			Флёров, 1976
8	Сегура, Португалия	6	96.44	1.21	2.00	0.05	0.02	0.20	0.17			Antunes et al., 2013
9	Серидозиньо, Бразилия	9	73.30	21.50	1.80	3.70	0.03	0.30				Burke et al., 1969
10	Пирлесс, США	6	94.68	3.83	0.48	0.52	0.06	0.06				Černý et al., 1985
11	Грир-Лейк, Канада	1	93.00	3.30	1.30	0.90	0.00	0.00				Černý et al., 1986
12	Йиглава, Чехия	2	97.05	0.23	0.83	0.25	0.18	0.04	0.08	0.01	0.00	Černý, Nemeš, 1995
13	Варутреск, Швеция	4	94.68	3.38	0.66	0.23	0.03	0.37	0.00	0.03		Černý et al., 2004
14	Могок, Бирма	1	83.34	13.67	0.51	2.27	0.04	0.17				Clark et al., 1976
15	Дахунлюгань, Китай	32	93.73	2.05	1.07	0.51	0.07	0.13	0.06	0.10	0.02	Feng et al., 2019
16	Масаиньяс, Португалия	2	91.66	6.97	0.00	1.38	0.00	0.00				Fernandes, Moura, 2017
17	Кросс-Юисс, Намибия	6	97.48	2.17	0.49	0.44	0.10	0.02	0.06			Fuchsloch et al., 2018
18	Трес Арройос, Испания	6	94.42	3.13	1.41	0.72	0.33	0.15	0.06			Garate-Olave et al., 2020
19	Гираул, Ангола	9	96.95	2.12	0.31	0.58	0.30	0.04	0.12			Gonçalves et al., 2019
20	Литл-Наханни, Канада	6	96.07	2.58	1.17	0.13	0.11	0.30	0.03	0.07		Groat et al., 2003
21	Пегматиты Ирландии ³⁾	5	96.52	1.82	0.52	0.39	0.02	0.05	0.01			Kaeter et al., 2021
22	Пегматиты Австралии ⁴⁾	4	96.05	2.13	0.73	0.55	0.18	0.03	0.00		0.04	Kendall-Langley et al., 2020
23	Пусьла, Китай	3	96.88	1.35	0.67	0.37	0.29	0.01	0.00			Liu et al., 2020
24	Джалама, Испания	4	94.33	3.12	1.02	0.58	0.19	0.14	0.00	0.00		Llorens, Moro, 2012
25	Барросо-Альвао, Порт. ⁵⁾	2	96.32	1.94	0.44	0.40	0.21	0.18	0.10			Martins et al., 2011

Таблица 2. Окончание

№	Месторождение	<i>N</i>	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	FeO ⁺	TiO ₂	MnO	WO ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Источник
26	Энни Клайм, Канада	3	91.14	6.45	0.69	0.11	0.00	0.83	0.08	0.14	0.00	Masau et al., 2000
27	Пегматиты Испании ⁶⁾	220	94.22	1.70	1.78	0.78	0.63	0.20				Murciego et al., 1997
28	Карагве-Анколе, Руанда	36	95.17	2.67	1.28	0.45	0.06	0.18	0.00	0.14	0.03	Nambaje et al., 2020
29	Пегматиты Португалии ⁷⁾	7	92.68	5.30	1.04	1.24	0.14	0.04	0.04			Neiva, 1996
30	Граванхо, Португалия	3	93.75	4.01	1.35	0.08	0.08	0.61	0.09			Neiva et al., 2019
31	Малкангири, Индия	4	90.70	6.80	0.92	0.76	0.00	0.42	0.01			Pal et al., 2007
32	Пилава-Гурна, Польша	8	92.85	4.26	0.84	1.07	0.29		0.25			Pieczka et al., 2013
33	Шедевил, Франция	3	91.00	5.65	1.89	0.11	0.08	0.80	0.00			Raimbault, 1998
34	Наньпин, Китай	4	84.93	11.62	1.14	2.20	0.02	0.11	0.11			Rao et al., 2009
35	Фрегенета, Испания	10	96.90	1.79	0.49	0.37	0.09	0.03				Roda-Robles et al., 1999
36	Кавадгаон, Индия	5	91.70	4.40	3.90							Singh et al., 2017
37	Пегматиты США ⁸⁾	7	96.15	2.31	0.69	0.32		0.31	0.21			Spilde, Shearer, 1992
38	Пхукет, Тайланд	4	95.43	2.78	0.55	0.47	0.13	0.19	0.07			Suwimonprecha et al., 1995
39	Сепарейшен-Рапидс, Канада	8	95.84	2.91	0.40	0.58		0.09				Tindle, Breaks, 1998
40	Синцени, Эсватини	4	98.75	0.66	0.33	0.27	0.11	0.03	0.02			Trumbull, 1995
41	Дахунлютань, Китай	19	97.15	1.52	0.29	0.62	0.15	0.01	0.03			Yan et al., 2016

Примечание. ¹⁾ Верхне-Баймурзинское, Урунхайское (Казахстан); Биляги-Дон (Сев. Осетия); Ново-Дурлуговское, Завитая (Забайкалье). ²⁾ Бакенное (Казахстан), Мало-Кулиндинское (Забайкалье), Памир. ³⁾ Аклэр, Мойлиша. ⁴⁾ Мулиелла, Маунт-Франциско, Сифлете-Ревод, Гринбушес. ⁵⁾ Португалия. ⁶⁾ Лас Навас, Сандо, Баркила, Фрегенета. ⁷⁾ Кабрасан, Фентал, Виерос. ⁸⁾ Боб Ингерсолл, Тин Маунтин.

1931; Артемьев, 1933; Амичба, Воронцова, 1978; Roda-Robles et al., 1999; Costi et al., 2000; Герасимов, 2015; Chicharro et al., 2015; Петроченков, 2018; Alfonso et al., 2018; 2020; Cheng et al., 2019; и др.). Интересно, что касситерит грейзенов сопоставим по размерам с кристаллами из пегматитов, иногда достигая по удлинению 10–13.5 см (Доломанова и др., 1969; Петроченков, 2018). На наш взгляд, это связано со склонностью КГр к росту в виде двойников. Наиболее мелкий касситерит наблюдается в основной массе онгонитов: 8–50 мкм (Raimbault, Burnol, 1998; Huang et al., 2015; Xie et al., 2015).

В шлифах аксессуарный касситерит выделяется красновато-бурой окраской (в пегматитах очень редко – грязно-зеленой), нередко зональной и резко различной по осям: от вишнево-бурого, шоколадно-коричневого или бутылочно-зеленого цвета по *Ng* до желто-бурого или зеленовато-желтого по *Np*. Показатели преломления и дву-

Таблица 3. Химический состав (мас. %) касситерита в редкометалльных грейзенах
Table 3. Chemical composition (wt %) of cassiterite in rare metal greisens

№	Месторождение	N	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	FeO ⁺	TiO ₂	MnO	WO ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Источник
1	Урмийское, Приамурье	95	99.50	0.00	0.05	0.04	0.34	0.01	0.06			Алексеев и др., 2019
2	Грейзены Якутии ¹⁾	4	98.61	0.11	0.27	0.25	0.16	0.11		0.03	0.01	Амичба, Воронцова, 1978
3	Иульгин, Чукотка	1	98.12	0.14	0.22	0.29	0.28	0.17	0.03	0.10		Готман, 1941
4	Грейзены Сибири ²⁾	7	96.26	0.09	0.14	0.99	0.30	0.02	0.11			Максимюк, 1973
5	Грейзены Якутии ³⁾	2	99.01	0.10	0.14	0.30	0.03		0.06			Флёров, 1976
6	Кап-де-Креус, Испания	2	96.68	1.71	0.01	0.45	0.00	0.00	0.00			Abella et al., 1995
7	Мокамбо, Бразилия	7	98.69	0.00	0.10	0.44	0.24	0.01	0.17			Barros Neto et al., 2020
8	Подлеси, Чехия	1	97.00	0.01	0.00	1.47	0.16		0.08			Breiter et al., 2007
9	Логросан, Испания	5	98.64	0.20	0.21	0.14	0.69	0.00	0.03			Chicharro et al., 2015
10	Мадейра, Бразилия	1	99.54	0.02	0.08	0.09	0.48					Costi et al., 2000
11	Кросс-Юисс, Намибия	5	96.15	1.43	1.39	0.77	0.17	0.02	0.00			Fuchsloch et al., 2018
12	Сохрет Алал, Марокко	21	99.40	0.01	0.06	0.12	0.43		0.01			Giuliani, 1987
13	Эурайоки, Финляндия	5	99.08	0.00	0.30	0.16	0.44					Haapala, 1997
14	Иньянь, Китай	28	96.51	0.10	0.31	1.71	0.88	0.01	0.33	0.11	0.01	Hu et al., 2021
15	Риривай, Нигерия	4	98.56	0.81	0.29	0.28	0.12	0.01	0.00			Ixer et al., 1987
16	Грейзены Франции ⁴⁾	292	99.12	0.31	0.20	0.16	0.47					Lerouge et al., 2017
17	Грейзены Испании ⁵⁾	102	99.46	0.39	0.18	0.09	0.57					Lerouge et al., 2017
18	Джалама, Испания	4	98.86	0.00	0.21	0.09	0.46	0.02	0.03	0.00		Llorens, Moro, 2012
19	Лумбралес, Испания	55	97.66	0.01	0.64	0.42	1.24	0.01				Murciego et al., 1997
20	Грейзены Англии ⁶⁾	17	98.93	0.03	0.09	0.18	0.03		0.34			Moore, Howie, 1979
21	Карагве-Анколе, Руанда	20	98.64	0.14	0.11	0.05	0.19	0.01	0.00	0.01	0.00	Nambaje et al., 2020
22	Грейзены Португалии ⁷⁾	26	99.24	0.08	0.07	0.63	0.51	0.03	0.08			Neiva et al., 1996; 2008
23	Малкангири, Индия	4	98.57	0.86	0.05	0.92	0.00	0.03	0.00			Pal et al., 2007
24	Хаб Шток, Чехия	8	99.57	0.01	0.02	0.09	0.05	0.01	0.11			René, 2018
25	Кугарок, США	2	98.36	0.26	0.13	0.36	0.00	0.01	0.69			Soloviev et al., 2020
26	Бом Футуро, Бразилия	25	98.45	0.18	0.16	0.16	1.03		0.10			Souza, Botelho, 2009
27	Грейзены Испании ⁸⁾	2	97.50	0.36	0.30	0.65	0.85					Weibel, 1956
28	Монбеле, Франция	45	98.97	0.71	0.56	0.33	0.44					Wille et al., 2018
29	Блэк Маунтин, США	7	97.31	1.53	0.80	0.49	0.02	0.07				Wise Brown, 2011
30	Цигулин, Китай	17	98.50	0.09	0.04	0.35	0.77	0.01	0.28			Xie et al., 2015
31	Суншуган, Китай	2	95.23	1.25	1.06	0.57	1.07	0.05	0.22			Zhu et al., 2015

Примечание. ¹⁾ Кестер, Полярное, Одинокое, Ыттыр-Халан. ²⁾ Онон, Этыка (Забайкалье); Чапаевское (Приморье); Иульгин (Чукотка). ³⁾ Кестёр, Полярное. ⁴⁾ Монбеле, Ла Вильедер, Сен-Ренан. ⁵⁾ Магрос, Маркофан. ⁶⁾ Сент-Майклз-Маунт, Клигга-Хед. ⁷⁾ Филарозу, Кэррис, Ломбо-де-Бой, Линьяриш, Фонте-Фигейра, Вале-Дас-Гатас, Мурала, Карвальял, Панаскейра, Монтесиньо, Аргозелу. ⁸⁾ Траскилон, Логросан.

Таблица 4. Средний химический состав (мас. %) касситерита в редкометалльных гранитах, пегматитах и грейзенах мира**Table 4.** Average chemical composition (wt %) of cassiterite in rare metal granites, pegmatites and greisens in the world

Компонент	Касситерит в гранитах		Касситерит в пегматитах		Касситерит в грейзенах	
	Ср. (442)	Макс.	Ср. (501)	Макс.	Ср. (816)	Макс.
SnO ₂	93.17		94.98		98.57	
Ta ₂ O ₅	3.42	18.28	3.03	21.50	0.29	3.07
Nb ₂ O ₅	1.58	12.02	0.90	4.10	0.23	2.40
FeO*	0.93	5.02	0.55	5.27	0.24	3.22
TiO ₂	0.26	2.48	0.12	1.64	0.30	1.50
MnO	0.21	3.55	0.14	1.41	0.02	0.35
WO ₃	0.20	6.86	0.04	1.05	0.08	1.61
Sc ₂ O ₃	0.03	0.95	0.00	0.07	0.00	0.09
CaO	0.05	0.37	0.04	0.59	0.01	0.53
ZrO ₂	0.01	0.40	0.03	0.41	0.00	0.11
HfO ₂	0.00	0.24	0.01	0.08	0.00	0.04
MgO	0.00	0.40	0.01	0.20	0.00	0.10
In ₂ O ₃	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.08
Y ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03
Sb ₂ O ₃	–	–	0.00	0.12	–	–
As ₂ O ₃	–	–	0.00	0.03	–	–
Σ	6.68	27.10	4.87	27.33	1.18	6.23
Nb/Ta	0.5		0.3		0.8	
Fe/Mn	4.5		4.0		13.6	
Zr/Hf	2.1		4.8		10.5	

Примечание. Приведены средний состав касситерита (Ср., в скобках – количество анализов) и максимальные значения содержаний компонентов (Макс.). Σ – сумма элементов-примесей. Прочерк – нет данных; FeO* – сумма FeO + Fe₂O₃.

преломление касситерита в пегматитах больше, чем в грейзенах: в КП N_g 2.06–2.10, ($N_g - N_p$) 0.082–0.099; в КГр N_g 1.98–2.07, ($N_g - N_p$) 0.060–0.090; нередко КП аномально двуосный: $2V$ до 21° (Готман, 1941; Григорьев, Доломанова, 1951; Минералы..., 1965; Дир и др., 1966; Доломанова и др., 1969).

В катодолюминесценции высокотемпературный касситерит обнаруживает осциляторную зональность. С интенсивностью свечения сильно коррелирует содержание Ta, Nb; менее отчетливо – Fe, U (темные зоны), W, Ti (светлые зоны) (Farmer et al., 1991; Cheng et al., 2019; Hu et al., 2021). Микротвердость аксессуарного касситерита 824–1220 кгс/мм² заметно меньше, чем гидротермального 1069–1506 кгс/мм² (Барсанов, Кузнецов, 1971; Быховский и др., 1972).

Структура касситерита типа рутила стабильная. Ранее считалось, что параметры элементарной ячейки касситерита не зависят от его генезиса и не связаны с содержанием химических и минеральных примесей: $a = 4.71\text{--}4.74 \text{ \AA}$, $c = 3.17\text{--}3.19 \text{ \AA}$ (Болдырева, 1941; Минералы..., 1965; Доломанова и др., 1969; Иванов и др., 1989). В настоящее время установлено, что касситерит пегматитовых и грейзеновых месторождений отличается типом рентгеновского дифракционного спектра и минимальным параметром $c = 3.181\text{--}3.185 \text{ \AA}$, коррелирующим в пегматитах с содержанием Nb₂O₅ и Ta₂O₅, а в

грейзенах – с содержанием TiO_2 . При этом КП характеризуется наибольшим параметром $a = 4.738\text{--}4.739 \text{ \AA}$ и нерегулярными структурными встройками тапиолита-моссита, а в КГр установлены рутиловые слои с параметром $a = 4.734\text{--}4.737 \text{ \AA}$ (Амичба, Воронцова, 1978; Кривоконова, Сирина, 2005). Эксперименты показали, что структурные параметры синтетического касситерита являются функцией температуры и рН среды минералообразования (Сидоренко и др., 1992).

Касситерит в грейзенах имеет более светлую окраску (коричневую, желтую, розовую) или является бесцветным, полупрозрачным, со стекляннм или сильным алмазным блеском граней и жирным изломом. Под микроскопом слабо плеохроирует, зональная окраска наблюдается редко, а пятнистая – часто. Окраска кристаллов с чередованием темных и светлых зон в касситерите является аллохроматической и отражает колебание состава и содержания химических и минеральных примесей (Готман, 1941; Болдырева, 1941; Григорьев, Доломанова, 1951; Weibel, 1956; Флеров, 1976; Амичба, Воронцова, 1978; Карякин, 1985; Giuliani, 1987; Ixer et al., 1987; Abella et al., 1995; Murgieo et al., 1997; Costi et al., 2000; Шнайдер, 2008; Chicharro et al., 2015; Fuchsloch et al., 2018; Алексеев и др., 2019; Barros Neto et al., 2020; Hu et al., 2021; Nambaje et al., 2020). Встречаются слабомагнитные окрашенные КГр, содержащие включения вольфрамита (Доломанова и др., 1969; Moore, Howie, 1979).

Постмагматический касситерит разнообразен по своей морфологии, что положено в основу кристалломорфологического метода оценки оловорудных проявлений (Евзикова, 1984). В грейзенах, сопровождающих редкометалльные граниты и пегматиты, касситерит ксеноморфный или короткопризматический (100), (110), реже дипирамидальный (111), (101). Форма кристаллов осложнена дополнительными гранями призм и острых дипирамид (hkl) и пинакоида (001), неравномерным развитием одноименных граней и разнообразными двойниками – простыми, полисинтетическими и комплексными (Готман, 1941; Болдырева, 1941; Флеров, 1976; Евзикова, 1984; Вдовина, 1987).

ТИПОХИМИЗМ АКЦЕССОРНОГО КАССИТЕРИТА

Хотя касситерит является главным источником олова, его состав в редкометалльных гранитах и пегматитах привлекает все больше внимания в связи наличием примесей, имеющих практическое и генетическое значение. Акцессорный касситерит ассоциирует с тантало-ниобатами – колумбитом, танталитом, тапиолитом, воджинитом, иксиолитом, микролитом, вольфрамоиксиолитом и ильменорутилом; Та в нем преобладает над Nb (Кузьменко, Еськова, 1968; Максимюк, 1973; Khvostova et al., 1983; Černý, Ercit, 1985; Klementova, Rieder, 2005). Эволюция состава КГ и КП происходит по пути обогащения Та, что определяется тенденцией накопления Та в процессе дифференциации редкометалльной гранитовой магмы и избирательной изоморфной емкостью касситерита.

Главные химические примеси в акцессорном касситерите (≥ 0.1 мас. %): Та, Nb, Fe, Mn, Ti, W; редкие примеси (50–500 г/т): Ca, Sc, Zr, Hf, In; очень редкие примеси (< 50 г/т): Mg, Sb, U, As, Y, REE (рис. 1). Сумма примесей в КГ может достигать до 27.10 мас. % (в среднем 6.68 мас. %); в КП – до 27.33 мас. % (4.87 мас. %); в КГр – до 6.23 мас. % (1.18%) (табл. 4). Состав элементов-примесей объясняется кристаллохимическим сродством части из них с ионом Sn^{4+} . Типоморфные примеси акцессорного касситерита гранитов и пегматитов – Та, Mn и Hf. Это отражено в низких значениях отношений Nb/Ta, Fe/Mn, Zr/Hf (табл. 4) и отмечено в обзорных статьях (Möller, Dulski, 1983; Cheng et al., 2019; Feng et al., 2019; и др.).

Тантал и ниобий в акцессорном касситерите. Характерной особенностью касситерита редкометалльных гранитов и пегматитов является существенная изоморфная примесь тантала и ниобия (Готман, 1941; Quensel, 1941; Hutton, 1950; Дир и др., 1966; Барсанов, Кузнецов, 1971; Флеров, 1976; Некрасов, 1984; Černý et al., 1986; Солодов и др., 1987;

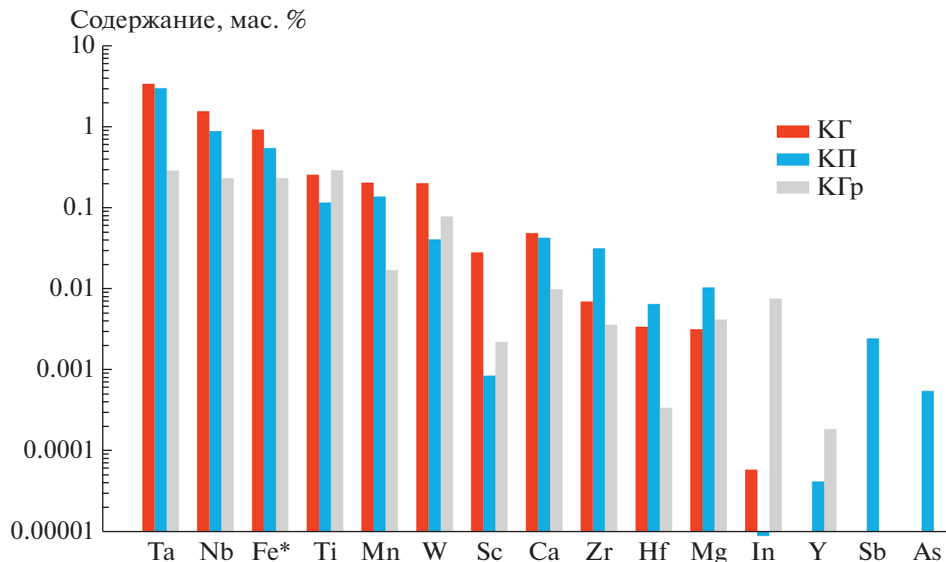


Рис. 1. Средние содержания элементов-примесей в касситерите редкометалльных гранитов (КГ), пегматитов (КП) и грейзенов (КГр) мира (сводные данные, 1759 анализов). Приведены содержания оксидов элементов. Fe* = FeO + Fe₂O₃.

Fig. 1. Average contents of trace elements in cassiterite of rare-metal granites (КГ), pegmatites (КП) and greisens (КГр) in the world (summary data, 1759 analyses). There are contents of element oxides. Fe* = FeO + Fe₂O₃.

Wang et al., 1987; Möller et al., 1988; Сидоренко и др., 1992; Cuney et al., 1992; Spilde, Shearer, 1992; Царева и др., 1993; Černý, Nemeš, 1995; Suwimonprecha et al., 1995; Trumbull, 1995; Редкометалльные..., 1997; Naapala, 1997; Murciego et al., 1997; Roda-Robles et al., 1999; Masau et al., 2000; Huang et al., 2002; Kesraoui, Nedjari, 2002; Groat et al., 2003; Klementova, Rieder, 2005; Wise, Brown, 2011; Antunes et al., 2013; Gaafar, 2014; Chicharro et al., 2015; Yan et al., 2016; Breiter et al., 2017; Lopez-Moro et al., 2017; Singh et al., 2017; Broska, Kubis, 2018; Xie et al., 2018; 2019; Gonçalves et al., 2019; Neiva et al., 2019; Алексеев и др., 2020; Alfonso et al., 2020; Nambaje et al., 2020; Soloviev et al., 2020; Kaeter et al., 2021; Lv et al., 2021) (рис. 2). Этой особенностью не обладает акцессорный касситерит оловоносных лейкогранитов (Кузьменко, Еськова 1968; Максимюк, 1973; Максимюк, Воронина, 1989).

Как показывает обзор литературы, акцессорный касситерит содержит Ta₂O₅ 3.06 (21.50) мас. % ; Nb₂O₅ 1.14 (12.02) мас. % ². Наибольшие концентрации Ta₂O₅ и Nb₂O₅ наблюдаются в КГ: в среднем соответственно 3.42 и 1.58 мас. % (табл. 4); нередко они повышены до 5.88–12.35 мас. % и 1.58–12.02 мас. % (Месторождения..., 1980; Raimbault, Burnol, 1998; Kesraoui, Nedjari, 2002; Chicharro et al., 2015; Huang et al., 2015; Llorens et al., 2017; Michaud et al., 2020; Soloviev et al., 2020) (табл. 1). В касситерите редкометалльных гранитов России и Китая зафиксированы экстремальные концентрации Ta₂O₅: 17.9 мас. % (Алексеев и др., 2020) и 18.4 мас. % (Zhu et al., 2015). Тантал всегда преобладает над ниобием. Отношение Nb/Ta составляет 0.3–0.5. Исключение составляет касситерит из онгонитов: в дайке Цигулин (Ю. Китай) Nb₂O₅ 1.23–1.59 мас. %, Ta₂O₅

² Здесь и далее указаны среднее, в скобках – максимальное содержание элемента-примеси.

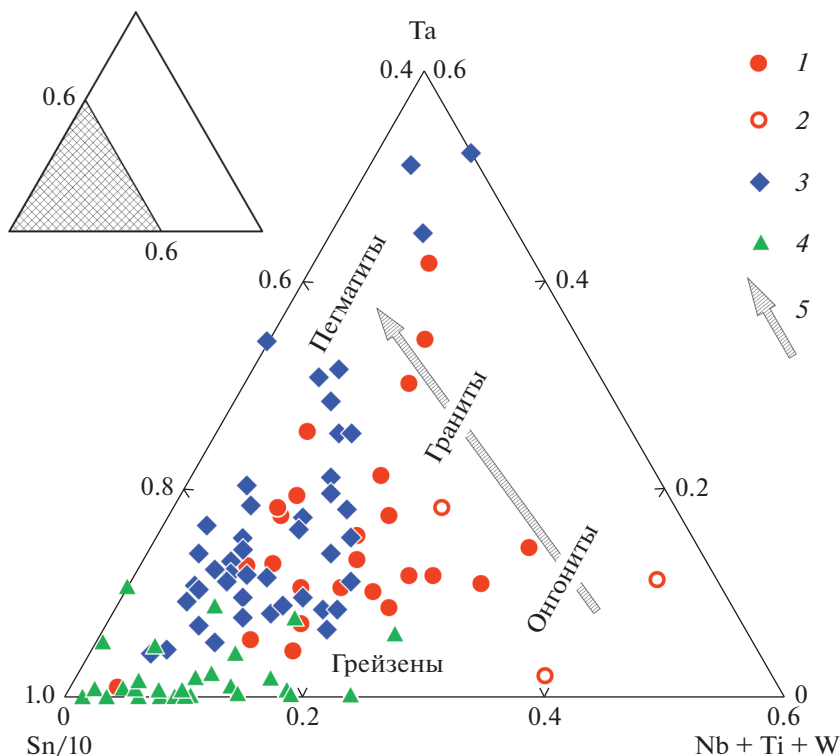


Рис. 2. Соотношение атомных количеств Sn, Ta и (Nb + Ti + W) в касситерите из редкометалльных гранитов (1), онгонитов (2), пегматитов (3) и грейзенов (4) мира. Стрелкой (5) показан тренд изменения модальных значений отношения Ta/(Nb + Ti + W) в акцессорном касситерите.

Fig. 2. Ratios of atomic quantities of Sn, Ta and (Nb + Ti + W) in cassiterite from rare-metal granites (1), ongonites (2), pegmatites (3) and greisens (4) in the world. The arrow (5) shows the trend in change of modal values of the Ta/(Nb + Ti + W) ratio in accessory cassiterite.

0.34–0.66 мас. % (Xie et al., 2015); в дайке Ришмон (Франция) Nb₂O₅ 6.24–12.02 мас. %, Ta₂O₅ 3.64–7.43 мас. % (Raimbault, Burnol, 1998) (табл. 1, 4; рис. 2).

В КП концентрации Ta₂O₅ составляют 3.03 мас. %, Nb₂O₅ – 0.90 мас. % (табл. 4), и могут достигать соответственно 6.28–13.67 мас. % и 0.90–4.10 мас. % (Clark et al., 1976; Khvostova et al., 1983; Černý et al., 1985; Neiva, 1996; Raimbault, 1998; Tindle, Breaks, 1998; Masau et al., 2000; Белозерова, Макагон, 2005; Pal et al., 2007; Rao et al., 2009; Pieczka et al., 2013; Соколов, Нечелюстов, 2017; Fernandes, Moura, 2017; Alfonso et al., 2018; Neiva et al., 2019; Xie et al., 2019) (табл. 2). В бразильском редкометалльном пегматите Серидозиньо касситерит содержит 20.1–22.4 мас. % Ta₂O₅ (Burke et al., 1969). С наличием примеси Ta, Nb в количестве первых процентов, а также Fe, Ti и W традиционно связывают густую красную, бурую и оранжевую окраску акцессорного касситерита (Neuhaas, Noll, 1949; Khvostova et al., 1983; Neiva, 1996; Гавриленко, Панова, 2001; Nascimento, Souza, 2017; Алексеев и др., 2020).

Танталсодержащая разновидность касситерита впервые описана в 1863 г. в пегматитах Финляндии и получила название “айналит” (Quensel, 1941; Khvostova et al., 1983). Повышенные содержания изоморфных примесей Ta, Nb, Fe в касситерите редкометалльных пегматитов Бразилии и Восточной Сибири обусловили попытку выде-

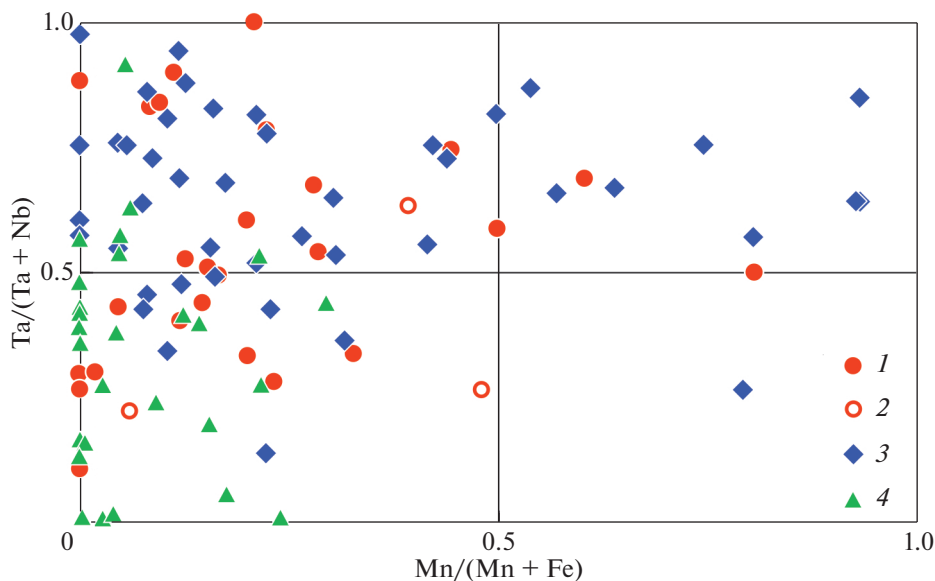


Рис. 3. Соотношение атомных количеств катионов Ta, Nb, Mn, Fe в касситерите из редкометалльных гранитов (1), онгонитов (2), пегматитов (3) и грейзенов (4) мира на диаграмме “колумбитовый четырехугольник” (Černý, Ercit, 1985).

Fig. 3. Ratios of atomic quantities of Ta, Nb, Mn, Fe cations in cassiterite from rare-metal granites (1), ongonites (2), pegmatites (3) and greisens (4) in the world on the diagram “columbite quadrangle” (Černý, Ercit, 1985).

лить самостоятельный минеральный вид – старингит (Burke et al., 1969; Хвостова и др., 1974), который ныне считается смесью касситерита и тапиолита-(Fe) (Кривовичев, 2008).

Наблюдается снижение средних концентраций Ta и Nb в генетическом ряду КГ → КП → КГр (рис. 1). Пропорции главных примесей также эволюционируют: отношение Nb/Ta уменьшается от онгонитов к гранитам и пегматитам (рис. 2, 3). В КГр содержания Ta и Nb на порядок меньше, чем в КГ и КП, а отношение Nb/Ta приближается к 1.0 (табл. 4). Стоит отметить устойчивое возрастание содержания Ta от ядра к периферии кристаллов КГ и КП.

С увеличением содержания примеси Ta в акцессорном касситерите возрастает роль Mn, причем в большинстве публикаций отмечен преимущественно железистый характер КП и КГ: $Mn/(Mn + Fe) < 0.4$ (Masau et al., 2000; Černý et al., 2004; Rao et al., 2009; Wise, Brown, 2011; Llorens et al., 2017; Alfonso et al., 2018; Fuchsloch, et al., 2018; Xie, et al., 2018; и др.). Корреляция $Mn/(Mn + Fe) - Ta/(Ta + Nb)$ подтверждена при анализе сводной базы данных. Но следует отметить достаточно широкое распространение в редкометалльных пегматитах, гранитах и онгонитах высокомарганцевого касситерита (рис. 3).

Титан и вольфрам в акцессорном касситерите. Примесь титана наиболее характерна для КГр (Weibel, 1956; Амичба, Воронцова, 1978; Giuliani, 1987; Naapala, 1997; Rub et al., 1998; Гавриленко, Панова, 2001; Souza, Botelho, 2009; Llorens, Moro, 2012; Chicharro et al., 2015; Lerouge et al., 2017; Fuchsloch et al., 2018; René, 2018; Wille et al., 2018; Soloviev et al., 2020) и составляет 0.30 TiO_2 (1.50) мас. % (табл. 3, 4; рис. 1). В составе редкометалльных гранитов и пегматитов нередко встречается грейзеновая генерация касситерита, в которой примесь Ta уступает место титану: в КГ 0.26 (2.48) мас. % TiO_2 , в КП 0.12 (1.64) мас. % TiO_2 (табл. 1, 2, 4; рис. 2). Такая примесь – результат простого изомор-

физма $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$, предел которого в касситерите составляет 1–2 мас. % TiO_2 (Кривоконова, Сирина, 2005).

Примесь вольфрама в аксессуарном КГ и КП незначительна: 0.20 и 0.04 мас. % WO_3 (табл. 4). Исключение составляет касситерит из онгонитов, где отмечается экстремально высокое содержание WO_3 : Лайзилин (Китай) 1.82–5.13 мас. % (Huang et al., 2015); Ришмон (Франция) 0.62–6.86 мас. % (Raimbault, Burnol, 1998); Цигулин (Ю. Китай) 0.1–0.42 мас. % (Xie et al., 2015) (табл. 1; рис. 2). Такие аномалии изредка встречаются и в редкометалльных пегматитах: например, в КП Тин Маунтин (США) WO_3 до 1.05 мас. % (Spilde, Shearer, 1992), Пилава-Гурна (Польша) WO_3 до 0.57 мас. % (Piec-zka et al., 2013) (табл. 2). В касситерите грейзенов, сопровождающих редкометалльные гранитоиды, W является типоморфным элементом по мнению (Максимюк, 1973; Долманова и др., 1975; Флеров, 1976; Moore, Howie, 1979; Giuliani, 1987; Möller et al., 1988; Максимюк, Воронина, 1989; Neiva, 1996; 2008; Гавриленко, Панова, 2001; Fuchsloch et al., 2018; René, 2018; Алексеев и др., 2019; Barros Neto et al., 2020; Hu et al., 2021). Однако содержание WO_3 в КГр сильно колеблется от 0.01 до 1.61 мас. % (табл. 3) и в среднем (0.08 мас. %) сопоставимо с таковым в КГ, КП (табл. 4; рис. 2).

Скандий и индий в аксессуарном касситерите. Скандий – редкая примесь в КГ: 0.03 (0.95) мас. % Sc_2O_3 . Например, в КГ Забайкалья, Алтая и Северо-Востока содержание Sc 10–200 г/т (Быховский и др., 1972). Менее характерен Sc для КП: 0.001 (0.07) мас. % и КГр 0.002 (0.09) мас. % Sc_2O_3 (табл. 4). В КП Якутии содержание Sc 9–100 г/т (Флеров, 1976). Повышенные концентрации Sc зафиксированы в касситерите цвиттеров месторождений Иньянь (Китай) 55–474 г/т (Hu et al., 2021) и Востока России 12–1660 г/т (Быховский и др., 1972; Максимюк, 1973; Флеров, 1976; Амичба, Воронцова, 1978; Максимюк, Воронина, 1989; Гавриленко, Панова, 2001; Алексеев и др., 2019).

Индий в аксессуарном касситерите обычно не определяется ни микрозондовым анализом, ни ICP-MS, так как содержится в КГ и КП в количествах $n \times 0.001$ г/т (Plimer et al., 1991). Исключение составляют редкометалльные граниты Востока России и Монтебра (Франция), где в касситерите зафиксировано содержание In соответственно 3–190 и 63 г/т (Lerouge et al., 2017; Быховский и др., 1972; Максимюк, Воронина, 1989). Существенная концентрация индия (0.01–1.23 мас. %) наблюдается в касситерите грейзенов, чаще всего, цвиттеров (Быховский и др., 1972; Флеров, 1976; Амичба, Воронцова, 1978; Moore, Howie, 1979; Никулин, 1981; Максимюк, Воронина, 1989; Botelho, Moura, 1998; Гавриленко, Панова, 2001; Briskey, 2005; Sinclair et al., 2006; Шнайдер, 2008; Гаськов и др., 2017; Алексеев и др., 2019; Nambaje et al., 2020) (табл. 4). Предполагается, что высокое содержание In в КГр частично объясняется интерференцией электронных облаков матрицы минерала и включений индиевых минералов – рокезита, джалиндита, сакураиита и In-содержащих сульфидов – сфалерита, халькопирита, станнина, кестерита. Элементное картирование зерен КГ и КГр Центрально-Французского и Армориканского массивов позволило установить изоморфный характер примеси In (Lerouge et al., 2017). Точное определение нейтронно-активационным методом показало содержание In в КГр 38–90 г/т (Sinclair et al., 2006).

Цирконий и гафний в аксессуарном касситерите. Систематическая информация о Zr и Hf в касситерите не накоплена. Экспериментально установлено, что замещение олова цирконием сопряжено с увеличением параметров элементарной ячейки: $a = 4.759 \text{ \AA}$, $c = 3.201 \text{ \AA}$ при содержании 20 мас. % ZrO_2 (Дир и др., 1966). Содержание Zr и Hf в КГ 0.01 (0.40) мас. % и 0.003 (0.24) мас. %, в КП 0.03 (0.41) мас. % и 0.01 (0.08) мас. % (табл. 1, 2, 4).

Опубликованы данные о существенной роли примесей Zr и Hf в составе аксессуарного касситерита. В КП месторождений Дахунлютань (Китай) содержится Zr 104–4903 г/т, Hf 49–959 г/т (Feng et al., 2019); Энни (Канада) Zr 666–1555 г/т (Masau et al.,

2000); Карагве Анколе (Руанда) Zr 460–1900 г/т, Hf 62–500 г/т (Nambaje et al., 2020); Каравшинское поле (Киргизия) Hf 700 г/т (Герасимов, 2015); В.-Баймурзинское (Казахстан) Zr 1110 г/т (Готман, 1941); Ново-Дурулгуевское (Забайкалье) Zr 590 г/т (Готман, 1941); в пегматитах Восточной Сибири, Забайкалья и Средней Азии Zr до 1000 г/т, Hf до 240 г/т (Максимюк, 1973). В КГ массива Нувейби (Египет) содержится Zr 1185–2961 г/т, Hf 1696–2035 г/т (Gaafar, 2014). В КГр месторождений Карагве Анколе (Руанда) содержится Zr 5.5–239 г/т, Hf 0.2–15 г/т (Nambaje et al., 2020), Иньянь (Китай) Zr 372–1098 г/т, Hf 37–161 г/т (Hu et al., 2021); района Гэцзю (Китай) Zr 34.6–77.2 г/т, Hf 0.54–1.12 г/т (Zhang et al., 2020) (табл. 1–3). Изучение касситерита из 16 пегматитовых месторождений Африки и Ю. Америки показало, что содержание в нем Zr составляет 16–510 г/т, Hf – 1.4–180 г/т (Möller, Dulski, 1983).

По сводным данным, наблюдается прямая корреляция содержаний пар элементов Та–Zr и Та–Hf (табл. 1). Фракционирование редкометалльных расплавов ведет к существенному повышению отношения Zr/Hf в ряду КГ (2.1) → КП (4.8) → КГр (10.5) (табл. 4). Эта эволюция касситерита отмечена в ряде публикаций: граниты (0.7–1.5), пегматиты (1.4–7), грейзенизированные граниты (5–17) (Максимюк, Воронина, 1989; Jiang et al., 2004; Gaafar, 2014; Cheng et al., 2019; Feng et al., 2019; Zhang et al., 2020; Hu et al., 2021).

Сравнивая приведенные значения отношения Zr/Hf и данные по гидротермальному касситериту (Zr/Hf ~ 30) и породообразующим минералам (~43) (Möller, Dulski, 1983), можно сделать вывод об обогащении акцессорного касситерита гафнием (рис. 1). Отношение Zr/Hf служит индикатором генезиса касситерита. В частности, доказано преобладание в ряде россыпей касситерита из пегматитов (Möller, Dulski, 1983). Отношения Nb/Та и Zr/Hf коррелируют между собой. Hf в паре с Zr ведет себя в касситерите геохимически подобно Та в паре с Nb: концентрации Hf и Та увеличиваются в процессе эволюции редкометалльного магматизма, а в конкретных кристаллах касситерита – от ядра к периферии (Feng et al., 2019; Kaeter et al., 2021).

РЗЭ в акцессорном касситерите. Изучение примесей РЗЭ и Y в касситерите началось в последние годы, и обобщение пока делать рано. Касситерит пегматитов Западного Куньлуня (Китай) содержит Σ REE 0.23–0.88 г/т, Y 0–0.05 г/т (Feng et al., 2019); в пегматитах Моле (Австралия) содержание Σ REE составляет 0.3 г/т (Plimer et al., 1991). Опубликованные данные свидетельствуют о более существенном накоплении РЗЭ в КГр ряда месторождений: Юньлон (Китай) Σ REE 1.68–1.83 г/т, Y 1.26–1.31 г/т (Jiang et al., 2004); в районе Гэцзю (Китай) Σ REE 2.7–9.2 г/т, Y 0.1–0.8 г/т (Zhang et al., 2020); Эмеральд (Австралия) Σ REE 4.59–15.60 г/т (Plimer et al., 1991), Правоурмийское (Приморье) Y 1.80–2.30 г/т (Гавриленко, Панова, 2001).

Наблюдаются относительно пологие, почти плоские, спектры распределения РЗЭ, осложненные отрицательными аномалиями Eu (Eu/Eu* 0.13–0.76). Сходство состава РЗЭ в КГр и вмещающих гранитах доказывает магматогенную природу грейзенизирующих флюидов. Различные спектры РЗЭ в КГ и КГр показывает повышенную фугитивность кислорода при грейзенизации (Zhang et al., 2020). Вариации отношения LREE/HREE в касситерите отражают распределение РЗЭ при кристаллизации сингенетических слюд, топаза, турмалина, флюорита, монацита и др. Низкое содержание РЗЭ в КП указывает на их преимущественное поглощение указанными минералами (Plimer et al., 1991).

Уран в акцессорном касситерите. U⁴⁺ способен изоморфно замещать Sn⁴⁺ в кристаллической решетке касситерита. Размах содержаний U и Pb в КГ составляет 0.5–30.0 и 2.5–4.4 г/т, в КП соответственно 0.1–26.9 и 0.01–5.3, в КГр – 0.09–46.6 и 0.01–7.5 г/т (Максимюк, 1973; Gulson, Jones, 1992; Costi et al., 2000; Chen et al., 2014; Li et al., 2016; Yan et al., 2016; Zhang et al., 2017; 2020; Neymark et al., 2018; Cheng et al., 2019; Feng et al., 2019; Carr et al., 2020; Kendall-Langley et al., 2020; Lehmann et al., 2020; Moscati, Neymark, 2020; Nambaje et al., 2020; Zhang, Jiang, 2021). Необычно высокая концентрация

У 37–481 г/т зафиксирована в касситерите из цвиттеров месторождения Иньянь (Китай) (Hu et al., 2021).

ИЗОМОРФИЗМ В АКЦЕССОРНОМ КАССИТЕРИТЕ

Изоморфизм касситерита и его пределы обсуждаются до настоящего времени. Требуется, во-первых, объективно оценить соотношение изоморфных примесей Ta, Nb, Fe, Mn, Ti, W и включений минералов этих элементов в кристаллах касситерита различного генезиса; во-вторых, разработать критерии отличия захваченных при росте включений от микроминералов – продуктов распада твердого раствора (Neuhaus, Noll, 1949; Минералы..., 1965; Дир и др., 1966; Барсанов, Кузнецов, 1971; Максимюк, 1973; Амичба, Воронцова, 1978; Максимюк и др., 1982; Černý, Ercit, 1985).

Электронное сканирование с высоким разрешением показывает, что гомогенные кристаллы касситерита без минеральных включений тантало-ниобатов содержат до 5 и более мас. % Ta_2O_5 . Ta, Nb, Fe, Mn, Ti, W присутствуют в касситерите как изоморфные компоненты (Khvostova et al., 1983; Murciego et al., 1997; Макагон и др., 2001; Saleh et al., 2008; Rao et al., 2009; Fuchsloch et al., 2018; Feng et al., 2019; Nambaje et al., 2020). Исследователи не исключают возможности эндокриптного изоморфизма (Попов, 1966; Доломанова и др., 1969; 1975). Детальные исследования КГ и КП *in situ* и кристаллохимические построения доказывают гетеровалентное замещение катиона Sn^{4+} катионами Ta^{5+} , Nb^{5+} , Fe^{2+} и Ti^{4+} (Доломанова и др., 1969; 1975; Wang et al., 1987; Suwimonprecha et al., 1995; Neiva, 1996; Наапала, 1997; Murciego et al., 1997; Tindle, Breaks, 1998; Sosa et al., 2002; Černý et al., 2004; Klementova, Rieder, 2005; Breiter et al., 2007; Wise, Brown, 2011; Llorens, Moro, 2012; Lerouge et al., 2017; Feng et al., 2019; Gonçalves et al., 2019; Garate-Olave et al., 2020). Например, установлено изоморфное вхождение 0.37–6.35% Ta_2O_5 и 0.34–1.23% Nb_2O_5 в структуру касситерита из редкометалльных пегматитов Восточного Саяна (Белозерова, Макагон, 2005).

Изоморфизм касситерита изучен рентгеноструктурным методом. Изоморфное замещение олова катионами Ta, Nb, Fe, Mn доказано фактом колебания объема элементарной ячейки пегматитового касситерита в зависимости от количества примеси (Доломанова и др., 1975). В структуре касситерита выявлены нерегулярно расположенные слои тапиолита (Кривоконева, Сирина, 2005).

Ионные радиусы тантала (0.68 Å) и олова (0.74 Å) достаточно близки для того, чтобы имело место частичное замещение $Ta^{6+} \leftrightarrow Sn^{4+}$ без какого-либо нарушения структуры и с компенсацией 2-валентными катионами. Методом электронного парамагнитного резонанса доказано сходство спектров железа в рутиле и касситерите и изоморфное вхождение Fe в структуру последнего (Шербакова и др., 1970). Наиболее распространенный изоморфный компонент в составе акцессорного касситерита – $(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$ (Groat et al., 2003). По мнению В.А. Корнетовой, в решетку рутилового типа может входить до 25 мол. % $FeNb_2O_6$ или $FeTa_2O_6$ (Минералы..., 1965).

В случае обнаружения в касситерите микроминералов Ta, Nb, Fe, Mn, Ti, W лишь иногда предпринимаются попытки отличить первичные включения от продуктов распада твердого раствора и их сегрегации (Доломанова и др., 1969; 1975; Барсанов, Кузнецов, 1971; Максимюк, 1973; Černý et al., 1985; Spilde, Shearer, 1992; Suwimonprecha et al., 1995; Neiva, 1996; Tindle, Breaks, 1998; Соколов, Нечелюстов, 2017; Llorens et al., 2017; Fuchsloch et al., 2018; Feng et al., 2019). Как продукты распада твердого раствора интерпретированы микровключения танталита и тапиолита в касситерите пегматитов Пирлесс (США) (Černý et al., 1985). В качестве продуктов трансформации кристаллической решетки касситерита описаны тапиолит, колумбит, танталит, воджинит, танталовый рутил. Например, в пегматитах Энни (Канада) описан касситерит со

структурами распада и вторичными выделениями Zr-Hf-содержащего воджинита (Masau et al., 2000).

Продуктами распада повсеместно считаются скопления ксеноморфных микровыделений Ta-Nb оксидов (<1 мкм), приуроченные к кристаллографическим зонам и секторам роста касситерита (Григорьев, Доломанова, 1951; Доломанова и др., 1969; 1975; Максимюк, 1973). Свидетельством распада твердого раствора касситерита служат также морфология включений тантало-ниобатов и зависимость их количества и видового состава (тапиолит-(Fe), минералы групп колумбита, воджинита, рутила) от концентрации и состава примесей в матрице первичного касситерита (Барсанов, Кузнецов, 1971; Доломанова и др., 1975; Wang et al., 1987; Rao et al., 2009).

Доказательством вторичной природы микровключений в аксессуарном касситерите является уменьшение вокруг них содержания Ta, Nb, Fe, Mn вследствие распада твердого раствора и зарождения вторичных тантало-ниобатов (Spilde, Shearer, 1992; Neiva, 1996; Соколов, Нечелюстов, 2017). Деpletирование примесей Ta, Nb, Fe, Mn вокруг продуктов распада достигает 5 и более мас. % (Mn,Fe)(Ta,Nb)₂O₆. Изменение состава касситерита вблизи микровключений отражается в обесцвечивании или более густой окраске. Области изменения окраски вокруг зерен тантало-ниобатов напоминают “плеохроичные дворики” и часто вытянуты в определенных кристаллографических направлениях (Григорьев, Доломанова, 1951; Доломанова и др., 1969).

Структуры распада подтверждены исследованиями кристаллографической ориентировки включений. Дифракция рентгеновских лучей и дифракция электронов согласованно показывают, что соответственные кристаллографические оси тантало-ниобатов в касситерите приблизительно параллельны одной из осей минерала-хозяина: [101], [011] и др. Выделения находятся на поздней стадии распада, характеризующейся укрупнением и небольшим вращением границ новообразованных фаз (Klementova, Rieder, 2005).

Установлено, что химические и минеральные примеси избирательно концентрируются в секторах роста основных граней касситерита (100), (111), (101), (110) (Григорьев, Доломанова, 1951; Доломанова и др., 1969). В гидротермальном касситерите примеси W, Nb, Fe захватываются преимущественно гранями дипирамиды, а In, Sc – гранями призмы; градиент концентрации примесей гранями достигает $n \times 100\%$ (Евзикова, 1984). Исследование подобной закономерности в аксессуарном касситерите не проводилось.

Всеобщее признание в мире получила “тапиолитовая” схема изоморфизма магматического касситерита, предложенная (Černý et al., 1985): $(\text{Fe}, \text{Mn})^{2+} + 2(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} \leftrightarrow \leftrightarrow 3(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+}$ (Spilde, Shearer, 1992; Neiva, 1996; Costi et al., 2000; Neiva, 2008; Rao et al., 2009; Souza, Botelho, 2009; Wise, Brown, 2011; Llorens, Moro, 2012; Antunes et al., 2013; Chicharro et al., 2015; Lerouge et al., 2017; Nascimento, Souza, 2017; Alfonso et al., 2018; Fuchsloch et al., 2018; Gonçalves et al., 2019; Neiva et al., 2019; Алексеев и др., 2020; Hu et al., 2021). Ранее была предложена схема: $2\text{Ta}^{5+} + (\text{Mn}, \text{Fe})^{2+} \leftarrow 3\text{Sn}^{4+}$ (Кузьменко, Еськова 1968). “Тапиолитовый” изоморфизм характерен для магматических систем с Fe^{2+} и изучен расчетами баланса заряда и мёссбауэровской спектроскопией (Feng et al., 2019). Схема предусматривает катионный обмен ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$) и ($\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$). “Тапиолитовый” изоморфизм в КГ, КП без участия катионов Ti^{4+} ($3\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \leftrightarrow 2(\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+}$) установлен в работах (Möller et al., 1988; Редкометалльные..., 1997; Murciego et al., 1997; Tindle, Breaks, 1998; Макагон и др., 2001; Kesraoui, Nedjari, 2002; Pal et al., 2007; Pieczka et al., 2013; Chicharro et al., 2015; Huang et al., 2015; Xie et al., 2015; 2018; Соколов, Нечелюстов, 2017; Breiter et al., 2017; Llorens et al., 2017; René, 2018; Xie et al., 2019; Garate-Olave et al., 2020; Michaud et al., 2020).

Более сложные схемы изоморфизма в КГ, КП установлены в аномальных геохимических обстановках. Например, нельзя исключать возможность замещения олова при

дефиците 2-валентных элементов с образованием вакансий: $5\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 4\text{Ta}^{5+} + \square$ (Möller et al., 1988; Редкометалльные..., 1997; Макагон и др., 2001). Наличие примеси вольфрама в КГ и КГр связывают с гетеровалентным изоморфизмом: $2(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} \leftrightarrow \text{W}^{6+} + \text{Fe}^{2+}$ (Souza, Botelho, 2009; Nascimento, Souza, 2017; Barros Neto et al., 2020). В КП Центрального массива (Франция) и Иберийского массива (Испания) при наличии в магме Li^+ и дефиците других компенсаторов заряда – ионов Fe^{2+} , Mn^{2+} предполагается изоморфизм: $3(\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}) + \text{Li}^+ \leftrightarrow 4\text{Sn}^{4+}$ (Raimbault, 1998; Garate-Olave et al., 2020). В присутствии примесей In, Sc, Nb, Ta обмен катионами в структуре касситерита редкометалльных гранитов принимает вид: $(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} + \text{In}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$ (Lerouge et al., 2017) и $(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} + \text{Sc}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$ (Барсанов, Кузнецов, 1971).

На примере грейзенизированных редкометалльных гранитов и пегматитов показано, что в окислительной обстановке минералообразования в КГр возможен “гидротермальный” изоморфизм: $2\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow (\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} + \text{Fe}^{3+}$ (Кузьменко, Еськова 1968; Редкометалльные..., 1997; Murciego et al., 1997; Tindle, Breaks, 1998; Lerouge et al., 2017; Breiter et al., 2017; Xie et al., 2015; 2018; Yan et al., 2016; Hu et al., 2021) или $\text{Sn}^{4+} + \text{O}^{2-} = \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ (Доломанова и др., 1975; Солодов и др., 1987; Möller et al., 1988; Murciego et al., 1997; Rub et al., 1998; Макагон и др., 2001; Souza, Botelho, 2009).

В этих условиях происходит обогащение КГр титаном и вольфрамом: $2\text{Sn}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$ (Souza, Botelho, 2009; Lerouge et al., 2017; Nascimento, Souza, 2017); $\text{W}^{6+} + 2\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow 3\text{Sn}^{4+}$ (Moore, Howie, 1979; Möller et al., 1988; Hu et al., 2021;) или $2(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+} \leftrightarrow \text{W}^{6+} + \text{Fe}^{2+}$ (Barros Neto et al., 2020). В КГр развит изоморфизм $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ (Costi et al., 2000; Llorens, Moro, 2012; Chicharro et al., 2015; Lerouge et al., 2017; Llorens et al., 2017). В грейзенах Центрально-Французского и Армориканского массивов КГр содержит $(\text{Fe}, \text{In})^{3+}$, замещающие Sn: $(\text{Fe}, \text{In})^{3+} + (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} \leftrightarrow 2(\text{Sn}, \text{Ti})^{4+}$ (Lerouge et al., 2017). Обнаружение с помощью LA-ICP-MS множества примесей позволяет предполагать в КГр крайне сложный изоморфизм: $(2 - n)(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{V})^{5+} + (1 - n)(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Mg})^{2+} + n(\text{Al}, \text{Sc}, \text{Fe})^{3+} \leftrightarrow (3 - n)\text{Sn}^{4+}$, где $0 \leq n \leq 1$ (Nambaje et al., 2020).

Статистический анализ сводной базы данных подтвердил “тапиолитовую” схему изоморфизма КГ, КП и показал отчетливое разделение магматического и пневматолитового касситерита вследствие различия в механизмах изоморфизма. На диаграмме Тиндла-Брейкса (Tindle, Breaks, 1998) эти разновидности касситерита характеризуются трендами $(\text{Ta} + \text{Nb})/(\text{Fe} + \text{Mn})$ равными соответственно 2 : 1 (“тапиолитовый” изоморфизм) и 0 : n (“гидротермальный” изоморфизм). Отдельные точки КГр, расположенные в поле пегматитов, соответствуют реликтовому касситериту протолита (КГ или КП) в грейзенах (рис. 4).

Однако часть точек КГ, в том числе все точки касситерита онгонитов, отклоняются от “тапиолитового” тренда 2 : 1 в сторону тренда 1 : 1 (рис. 4). Некомпенсированное повышение $(\text{Fe} + \text{Mn})$ можно объяснить резким возрастанием отношения $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe})$ в высокотанталитом касситерите, которое ранее отмечалось в редкометалльных пегматитах (Fuchsloch et al., 2018; Garate-Olave et al., 2020). Как видно, такая тенденция больше характерна для касситерита онгонитов и гранитов (Murciego et al., 1997; Raimbault, 1998; Huang et al., 2015; Xie et al., 2015; Lerouge et al., 2017). Объяснением отклонения от тренда 2 : 1 может являться возрастание фугитивности O_2 на позднемагматическом этапе кристаллизации (Рябчиков и др., 1984; Yang et al., 2016) и усиление в КГ “гидротермального” изоморфизма $2\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow (\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} + \text{Fe}^{3+}$. Из этого следует, что КП более стабилен кристаллохимически, чем КГ.

Предел изоморфной емкости касситерита. Большое теоретическое и практическое значение имеет вопрос о пределе изоморфной емкости касситерита в отношении тантала и ниобия. Изучение природного касситерита показывает, что высокая изоморф-

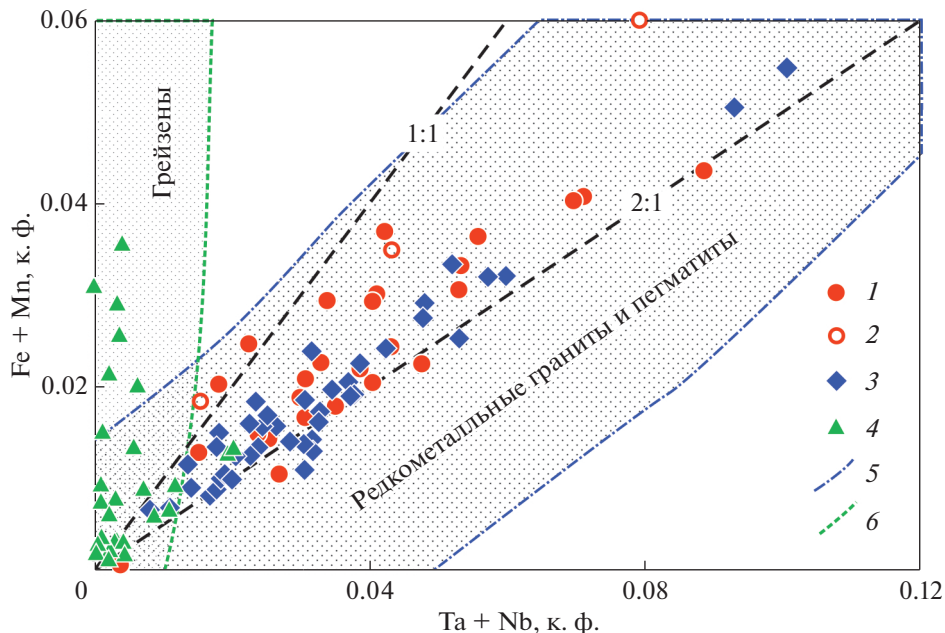


Рис. 4. Корреляция атомных количеств (Fe + Mn) и (Ta + Nb) в касситерите из редкометалльных гранитов (1), онгонитов (2), пегматитов (3) и грейзенов (4) мира. Показаны средние составы касситерита различных регионов (1759 анализов, по данным табл. 1–3). Поля касситерита из редкометалльных пегматитов (5) и грейзенов (6) по (Tindle, Breaks, 1998). Не показан “старингит” (Burke et al., 1969).

Fig. 4. Correlation of atomic quantities of (Fe + Mn) and (Ta + Nb) in cassiterite from rare-metal granites (1), ongonites (2), pegmatites (3) and greisens (4) in the world. The average compositions of cassiterite in different regions are shown according to Tables 1–3 (1759 analyses). Fields of cassiterite from rare-metal pegmatites (5) and greisens (6) according to (Tindle, Breaks, 1998). “Staringite” is not shown (Burke et al., 1969).

ная емкость достигается в высокотемпературных условиях магматической кристаллизации. С давних пор предполагается возможность образования твердого раствора касситерита и тапиолита с содержанием последнего до 3.86 мас. % (Hutton, 1950), до 10.4 мас. % (Quensel, 1941).

В 1960–80-х гг. бытовало мнение, что изоморфная емкость структуры касситерита ограничена величиной в $n \times 0.1$ мас. % $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$, и высокие концентрации примесей связаны с минеральными включениями (Кузьменко, Еськова 1968; Зубков, 1971; Максимюк, 1973; Šterný, Ercit, 1985). Формированию таких представлений способствовало несовершенство методов локального анализа, небольшое количество изученных проб и преобладание в них гидротермального касситерита, который отличается низкой изоморфной емкостью и обилием минеральных включений. Позднее И.Е. Максимюк изменила свое мнение и указала предел замещения Sn в КП до 3 мас. % Ta_2O_5 (Максимюк и др., 1982). В.Е. Загорский с соавторами отметил на примере КП Восточного Саяна предел замещения до 1.5 мас. % тантала (Редкометалльные..., 1997).

Возможность широкого изоморфизма Ta, Nb и Fe в касситерите доказывается его изоструктурностью с рутилом, который может содержать твердый раствор до 25 мас. % $\text{Fe}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ (Минералы..., 1965; Соколов, Нечелюстов, 2017). В последние 20 лет предполагается высокая смесимость касситерита и тапиолита: до 9 мас. % (Masau et al., 2000); до 10 мас. % (Breiter et al., 2007; Геохимия..., 1964); до 15 мас. % (Wise,

Brown, 2011); до 16.1 мас. % (Алексеев и др., 2020). Сводная база данных позволяет оценить изоморфную емкость касситерита по отношению к тапиолиту следующим образом: КГ 0.1–11.0 мас. %; КП 0.7–12.8 мас. %; КГр 0.1–3.3 мас. %.

Таким образом, предел изоморфной емкости акцессорного касситерита требует дальнейших исследований и заключен в интервале 0.1–12.8 мас. % (Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆. Главным фактором растворимости Ta, Nb в касситерите является температура. От акцессорного касситерита к пневматолитовому и гидротермальному концентрация изоморфных примесей закономерно уменьшается на 2–4 порядка. На постмагматическом этапе минералообразования со снижением температуры наблюдается уменьшение способности микроэлементов входить в кристаллическую решетку минерала. Высокотемпературный акцессорный касситерит с тапиолитовым компонентом распадается при понижении температуры на касситерит и вторичные включения тапиолита, танталита или колумбита (Геохимия..., 1964; Кузьменко, Еськова 1968; Доломанова и др., 1975; Месторождения..., 1980; Wang et al., 1987; Neuhaus, Noll, 1949; Hutton, 1950; Neiva, 1996; Tindle, Breaks, 1998; Fuchsloch et al., 2018).

Минеральные включения в акцессорном касситерите. Одной из форм концентрации примесей в касситерите являются включения минералов Nb, Ta, Fe, Ti, Zr и др. Пегматитовый касситерит нередко содержит в небольших количествах зерна колумбита, танталита, тапиолита, воджинита, иксиолита, микролита размером от 0.01–1 до 20 мкм, реже до 40–400 мкм. Описаны также такие минералы-узники, как рутил, ильменорутит, стрюверит, ферберит, циркон, торит, монацит, алланит и др. (Григорьев, Доломанова, 1951; Минералы..., 1965; Кузьменко, Еськова 1968; Барсанов, Кузнецов, 1971; Максимюк, 1973; Максимюк и др., 1982; Иванов и др., 1989; Сидоренко и др., 1992; Spilde, Shearer, 1992; Редкометалльные..., 1997; Tindle, Breaks, 1998; Singh et al., 2017; Петроченков, 2018; Kaeter et al., 2021). Касситерит редкометалльных гранитов обычно свободен от включений и насыщен изоморфными микроэлементами (Ollila, 1986; Murciego et al., 1997; Saleh et al., 2008; Zhu et al., 2015; Breiter et al., 2017; Lerouge et al., 2017; Llorens et al., 2017; Xie et al., 2018; Cheng et al., 2019; Michaud et al., 2019; Soloviev et al., 2020; Lerouge et al., 2017). Даже в кристаллах касситерита с экстремальными концентрациями 17.9 и 18.4 мас. % Ta₂O₅ (месторождения Кестер в России и Суншуган в Китае соответственно) прецизионное электронное сканирование не выявило Ta-содержащих минеральных фаз (Алексеев и др., 2020; Zhu et al., 2015).

Многие исследователи фиксируют микровключения в акцессорном касситерите, не разделяя их на первичные минералы и вторичные продукты распада и сегрегации (Амичба, Воронцова, 1978; Černý, Ercit, 1985; Trumbull, 1995; Martins et al., 2011; Antunes et al., 2013; Singh et al., 2017; Петроченков, 2018; Alfonso et al., 2018). В действительности, включения тантало-ниобатов в КГ и КП являются не столько причиной повышенного содержания примеси Ta и Nb, сколько его следствием, обнаруживая морфологические и кристаллохимические признаки продуктов распада твердого раствора [SnO₂ – (Ta + Nb)₂O₅] на постмагматическом этапе (Доломанова и др., 1969; 1975; Барсанов, Кузнецов, 1971; Černý et al., 1985; Spilde, Shearer, 1992; Suwimonprecha et al., 1995; Neiva, 1996; Tindle, Breaks, 1998; Макагон и др., 2001; Соколов, Нечелюстов, 2017; Llorens et al., 2017; Fuchsloch et al., 2018; Feng et al., 2019). Выделяют особый блочный изоморфизм касситерита, проявленный в форме эпитаксиальных микрокрасителей с тапиолитом и колумбитом-(Fe) (Сидоренко и др., 1992).

Нет сомнения в наличии включений ранних генераций колумбита-танталита, захваченных при кристаллизации КГ и КП. Такие включения выделяются наличием собственных граней в сочетании с резорбированностью и сложной зональностью роста, отражающей эволюцию состава – Ta/(Ta + Nb) и Mn/(Mn + Fe). Состав включений ранних и вторичных генераций тантало-ниобатов отчетливо различен: обычно в продуктах распада твердого раствора повышено отношение Ta/Nb и понижено Mn/Fe (Černý, Ercit, 1985; Neiva, 1996; Sosa et al., 2002; Wise, Brown, 2011; Chicharro et al., 2015;

Alfonso et al., 2018; Fuchslach et al., 2018). В пегматитах Варутреск (Швеция), где был открыт айналит, включения колумбита в касситерите обогащены относительно ранней генерации акцессорного колумбита примесями Sn, W, Zr, Bi, но содержат меньше Ti, U, Y, Ca (Černý, et al., 2004). Нерешенной остается проблема оценки количественного соотношения включений первичных и вторичных тантало-ниобатов. Решение этой задачи осложняется наличием поздних гидротермальных генераций оксидов Ta, Nb, замещающих акцессорные минералы (Wise, Brown, 2011).

Касситерит редкометалльных грейзенов в сравнении с КГ и КП содержит обильные микровключения вольфрамоксиолита, вольфрамита, рутила, тапиолита, ильменита, Fe-гидростаннатов и Fe-станнатов – продуктов распада твердого раствора при понижении температуры (Grubb, Hannaford, 1966; Амичба, Воронцова, 1978; Moore, Howie, 1979; Giuliani, 1987; Максимюк, Воронина, 1989; Neiva, 1996; 2008; Souza, Botelho, 2009; Fuchslach et al., 2018). Характерно, что Ta-Nb минералы-узники (колумбит, иксиолит) в КП содержат примесь W (Максимюк и др., 1982; Максимюк, Воронина, 1989).

АКЦЕССОРНЫЙ КАССИТЕРИТ КАК МИНЕРАЛ-ГЕОХРОНОМЕТР

В 1992 г. впервые был определен U-Pb возраст касситерита. Относительно невысокое содержание U требует применения высокоточного метода изотопного разбавления ID-TIMS, который, однако, предполагает полное разложение касситерита для хроматографического разделения фракций U и Pb (Gulson, Jones, 1992; Liu et al., 2007; Li et al., 2016; Deng et al., 2018). Сложности пробоподготовки вынуждают прибегать к изучению U-Pb системы с использованием выщелоков при допущении, что растворение является конгруэнтным и фракционирования Pb и U не происходит (Ризванова и др., 2017). В России и Австралии проблема химического разложения касситерита решена (Ризванова, Кузнецов, 2020; Carr et al., 2020).

В связи с дефицитом вещества и неравномерным распределением U в структуре акцессорного касситерита прибегают к методам исследования *in situ* – ICP-MS с лазерной абляцией (Chen et al., 2014; Du, 2015; Li et al., 2016; Deng et al., 2018; Cheng et al., 2019; Liu et al., 2020a; Moscati, Neymark, 2020; Zhang et al., 2020; Hu et al., 2021; Zhang, Jiang, 2021) или SIMS (Carr et al., 2017). Установлено, что в отличие от изоструктурного рутила изотопный состав касситерита не зависит от кристаллографической ориентации пробы и может исследоваться в произвольных срезах *in situ* (Carr et al., 2017). Лабораторная проверка данных LA-ICP-MS методом ID-TIMS показывает их надежность даже в случае повышенного содержания свинца в касситерите (Deng et al., 2018).

U-Pb возраст касситерита изучают преимущественно в оловорудных гидротермалитах, а в акцессорном касситерите он оценивается редко, как в КГ (Zhang et al., 2017; Neymark et al., 2018; Lehmann et al., 2020; Zhang, Jiang, 2021), так и в КП (Yan et al., 2016; Kendall-Langley et al., 2020; Liu et al., 2020a). Редкометалльные породы датируются по более распространенным акцессориям – циркону, бадделеиту, алланиту, монациту, или породообразующим минералам. Тем не менее, имеются перспективные касситеритового датирования редкометалльных гранитов и пегматитов в связи с избыточным обогащением традиционных минералов-геохронометров ураном и свинцом и ошибками в оценке молодых возрастов (<250 млн лет). Может датироваться касситерит любого возраста – от 1500 до 23 млн лет (Neymark et al., 2018; Liu et al., 2020a; Hu et al., 2021; Zhang, Jiang, 2021). Например, устойчивый характер U-Pb изотопной систематики в касситерите в сравнении с цирконом позволил установить раннепротерозойский возраст (1838 ± 34 млн лет) оловянного оруденения, которое по циркону редкометалльных гранитов Язовского массива датировалось как позднерифейское (719 ± 15 млн лет) (Neymark et al., 2021).

АКЦЕССОРНЫЙ КАССИТЕРИТ КАК ИЗОТОПНЫЙ ИНДИКАТОР ГЕНЕЗИСА

Помимо изучения U-Pb изотопной системы касситерита, предпринимались попытки исследования изотопного состава кислорода. Например, известна попытка установления источника оловоносных флюидов, грейзенизирующих редкометалльные пегматиты провинции Курнамона (Австралия). Препятствием явилась зависимость значения $\delta^{18}\text{O}$ от кристаллографической ориентировки анализируемых зерен (Carr et al., 2017).

Низкие значения $\delta^{18}\text{O}$ (1.6–2.0‰) зарегистрированы в касситерите грейзенизированных редкометалльных гранитов провинции Рондония (Бразилия) и интерпретируются как следствие смешивания магматических флюидов и метеорных вод. Изотопный состав кислорода в парагенезисе касситерит–кварц использован как геотермометр: температура кристаллизации пневматолитового касситерита составляет 420–500 °C (Souza, Botelho, 2009; Nascimento, Souza, 2017). В касситерите из грейзенов района Гэцью (Китай) $\delta^{18}\text{O}$ 3.17–7.67‰, то есть ниже, чем в магматогенных флюидах, что указывает на окисление пневматолитовых растворов (Zhang et al., 2020).

Касситерит, благодаря Lu-Hf изотопной системе, является потенциальным индикатором генезиса вмещающих пород. Так, в касситерите редкометалльных пегматитов Австралии содержание Hf достигает 243–407 г/т, отношение Lu/Hf в среднем составляет 0.0001, а отношения $^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$ и $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ очень низкие, в среднем 0.00046 ± 4 и 0.000018 ± 1 соответственно. Отношение $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в касситерите равно 0.280885 ± 42 ; параметр $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ имеет значения от –4.0 до –0.7, что позволило доказать комагматичность LCT-пегматитов и посторогенных монцогранитов Западной Австралии, протолитом которых явились граниты раннего архея. В касситерите пегматита Сифлерева $\epsilon_{\text{Hf}}(t)$ повышен до 2.2, что отражает контаминацию пегматитовой магмы радио-генным мантийным веществом (Kendall-Langley et al., 2020).

Как уже отмечалось ранее, олово находится в редкометалльной гранитной магме в восстановленной форме (Sn^{2+}) и выделяется в виде акцессорного касситерита (Sn^{4+}O_2) при окислении расплава (Linnen et al., 1996; Bhalla et al., 2005; Yang et al., 2016). Нарастание фугитивности кислорода при переходе к пневматолитовому и гидротермальному этапам влечет за собой изотопное фракционирование и повышение доли тяжелого олова ^{124}Sn . В этом случае $\delta^{124}\text{Sn}$ касситерита служит индикатором окислительно-восстановительных условий минералообразования, более эффективным, чем отношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, зависящее от распределения Fe по фазам и перераспределения при метасоматозе и гипергенезе. Изотопия Sn – основа оценки генезиса касситерита – магматического, грейзенового или гидротермального, даже в условиях высокой степени выветривания. В КГ Корнуолла (Англия) и Рудных Гор (Чехия) среднее значение $\delta^{124}\text{Sn}$ $0.48 \pm 0.62\%$, $n = 50$ (Yao et al., 2018).

КАССИТЕРИТ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОКА РОССИИ

Россия обладает самыми крупными запасами олова, более 95% которых сосредоточено в месторождениях Востока России. Крупнейшие из них – грейзеновые, сопровождающие редкометалльные граниты и содержащие запасы попутных металлов – W, Ta, In, Sc. К оловянно-редкометалльным месторождениям относятся Правоурмийское, Пыркакайское, Вознесенское, Тигриное, Одинокое, Полярное, Кестерское и др. (Алексеев и др., 2019; 2020). Одним из факторов комплексности месторождений региона является неоднократная смена геодинамического режима, определившая продвинутую эволюцию гранитоидного магматизма и оловоносного метасоматизма (Ханчук и др., 2004).

Типоморфизм касситерита редкометалльно-оловянных месторождений Дальнего Востока подобен описанному выше типоморфизму КГ и КГр. Главные генетические признаки связаны с составом минерала: виды и концентрация примесей определяются региональными геохимическими условиями образования, генетическим типом месторождений и уровнем их эрозионного среза (Амичба, Воронцова, 1978; Вдовина, 1987; Гавриленко, Панова, 2001; Алексеев и др., 2019; 2020). Статистический анализ содержания примесей в касситерите Дальнего Востока позволил наметить парагенезисы элементов, свойственные месторождениям разных формационных типов, сформированных в различной геодинамической обстановке. Тем самым усовершенствованы минералогические основы прогнозно-генетической оценки оловорудных месторождений и геодинамических условий их формирования. В частности, в касситерите редкометалльных грейзенов касситерит-кварцевой формации выявлены две типоморфные ассоциации микроэлементов: W-Be-Sc и Be-W-In-Fe (Ханчук и др., 2004; Гореликова и др., 2008).

Типохимизм касситерита широко используется на Востоке России в практике геологоразведочных работ. Для оценки глубины эрозионного среза месторождений применяют отношения Mn/Fe и Ti/Fe в грейзенах (Амичба, Воронцова, 1978), Nb/In в пегматитах (Максимюк, Воронина, 1989). Наиболее глубинные условия отражены в максимальном значении Mn/Fe и минимальном – Ti/Fe. Отношения Nb/Ta и Nb/In служат индикаторами генезиса касситерита: в пегматитах они равны соответственно 0.04–1.2 и >10000; в гранитах – 0.2–4.3 и 100–600, в грейзенах – 15–60 и 20–30 (Быховский и др., 1972; Никулин, 1981). Отношение Nb/In закономерно возрастает в касситерите от верхних горизонтов оловорудных тел к нижним, что позволяет оценивать уровень эрозионного среза месторождений. Содержание In в КГр зависит от глубины становления рудоносной интрузии: в грейзенах гипабиссальных (1.5–2 км) интрузий оно составляет 10–200 г/т, в грейзенах более глубоких интрузий (2–4 км) – 1–10 г/т (Никулин, 1981).

Следует отметить перспективы попутной промышленной добычи редких металлов на грейзеновых месторождениях Востока России. На месторождении Кестер (Якутия) установлено экстремально высокая танталоносность КГ: 5.3–17.9 мас. % Ta₂O₅ (Алексеев и др., 2020). На месторождениях Верхнеурмийского рудного узла (Приамурье) КГр содержит попутные промышленные компоненты – Nb, Sc и In (Алексеев и др., 2019).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенный обзор показывает, что акцессорный касситерит редкометалльных гранитов и пегматитов характеризуется целым комплексом типоморфных физических особенностей: относительно крупным размером (КГ 0.8 мм, КП 4.8 мм), дипирамидальным габитусом, темной зональной окраской, матовым блеском, резким плеохроизмом, повышенным удельным весом и др. Главные признаки акцессорного касситерита связаны с его составом. Он сильно обогащен Ta, Nb, Fe, Ti, Mn, W; содержит Sc, Zr, Hf, In. Типоморфные элементы-примеси – Ta, Mn и Hf. Индикаторные отношения Nb/Ta = 0.3–0.5, Zr/Hf = 2.1–4.8, Fe/Mn = 4.0–4.5. Анализ сводной базы данных показал различие касситерита редкометалльно-гранитовых, редкометалльно-пегматитовых и грейзеновых месторождений (табл. 1–4; рис. 1–4). Можно заключить, что акцессорный касситерит гранитов и пегматитов является минералом-индикатором редкометалльного петро- и рудогенеза и может служить альтернативным промышленным источником редких металлов – тантала, индия и скандия. Выделим наиболее значимые новые результаты последнего тридцатилетия изучения акцессорного касситерита.

Проявления типового касситерита в редкометалльных горных породах. Главный результат этого периода заключается в накоплении новой информации о составе и минералогенезе акцессорного касситерита, полученной с помощью прецизионных методов

локального анализа состава и структуры минералов. Собранный информация позволила создать сводную базу данных о типоморфизме высокотемпературного касситерита, с помощью которой получен усредненный состав акцессорного касситерита редкометалльных гранитов, пегматитов и грейзенов. На основе этих данных выделены проявления типового касситерита различных генетических типов³. Проявлением типового касситерита редкометалльных гранитов является массив Бовуар (Франция). Довольно близок к типовому касситерит массивов Пенуга, Логросан и Джалама (Испания), Аргемела (Португалия), Гебел Дихмит (Египет), Лайзилин и Ифен (Китай) (сравн. табл. 1 и 4). Проявлениями типового касситерита редкометалльных пегматитов служат комплексы Пирлесс (США) и Варутреск (Швеция). К типовому КП близок касситерит пегматитовых месторождений Сепарейшен-Рапидс (Канада), Трес Арройос и Джалама (Испания), Каравшинское (Киригизия), Дахунлютань (Китай), Пхукет (Тайланд) и Карагве-Анколе (Руанда) (сравн. табл. 2 и 4). Наиболее типичный касситерит редкометалльных грейзенов наблюдается на месторождениях Кестер и Полярное (Якутия). Сопоставимы с проявлениями типового КГр месторождения Логросан (Испания), Карагве-Анколе (Руанда), Риривай (Нигерия), Бом Футуро (Бразилия) и Монбеле (Франция) (сравн. табл. 3 и 4).

Редкометалльные горные породы с танталоносным касситеритом. Последние десятилетия принесли множество открытий в исследовании редкометалльных горных пород с касситеритом. Установленная геохимическая связь олова с F, Li, P (Некрасов, 1984) нашла яркое отражение в приуроченности танталоносного касситерита к редкометалльным гранитам и пегматитам, а среди них – преимущественно к плюмазитовым гранитам Li-F типа (Бескин и др., 1979; Солодов и др., 1987; Бескин, Марин, 2015; и др.) и лепидолитовым пегматитам LCT-типа (Černý et al., 1985; 2004; Солодов и др., 1987; Raimbault, 1998; Masau et al., 2000; и др.). В сподуменовых пегматитах отмечается понижение содержания Ta и Nb и повышение содержания W (Spilde, Shearer, 1992). Наибольшие концентрации редких металлов (кроме Zr, Hf) наблюдаются в касситерите гранитов (рис. 1).

Очевидное отличие касситерита низко- и высокофосфористых редкометалльных гранитов требует их разделения на литий-фтористые и литий-фосфористые (Taylor, Wall, 1992). Касситерит, обогащенный Ta, Nb, найден в основном в редкометалльных гранитах и пегматитах с высокой концентрацией фосфора – 0.12–2.50 мас. % P₂O₅, в ассоциации с амблигонитом-монтебразитом, фторапатитом, литиофилом-трифилином (Готман, 1941; Атлас..., 1977; Месторождения..., 1980; Černý et al., 1985; Солодов и др., 1987; Cunej et al., 1992; Spilde, Shearer, 1992; Abella et al., 1995; Raimbault, 1998; Raimbault, Burnol, 1998; Tindle, Breaks, 1998; Roda-Robles et al., 1999; Huang et al., 2002; Groat et al., 2003; Белозерова, Макагон, 2005; Pal et al., 2007; Saleh et al., 2008; Rao et al., 2009; Martins et al., 2011; Wise, Brown, 2011; Canosa et al., 2012; Llorens, Moro, 2012; Antunes et al., 2013; Герасимов, 2015; Chicharro et al., 2015; Yan et al., 2016; Fernandes, Moura, 2017; Hien-Dinh et al., 2017; Simons et al., 2017; Broska, Kubis, 2018; Feng et al., 2019; Gonçalves et al., 2019; Neiva et al., 2019; Xie et al., 2019; Garate-Olave et al., 2020; Michaud et al., 2020). Редкометалльный касситерит составляет основу олово-фосфатно-фторидного геохимического типа оловянно-редкометалльной минерализации (Некрасов, 1984).

Акцессорный касситерит – индикатор петрогенезиса. В редкометалльных гранитах и пегматитах часто наблюдается касситерит двух генераций: ранний акцессорный, обогащенный Ta, Sc, Zr, Hf и ассоциирующий с колумбитом-танталитом, тапиолитом, а также поздний грейзеновый, обогащенный Nb, Ti, W и ассоциирующий с вольфрамитом, вольфрамоиксолитом и сульфидами. Установлена эволюция состава акцессорного касситерита, сменяемого пневматолитовым: снижение средней концентрации Ta и Nb в генетическом ряду КГ → КП → КГр (рис. 1) и уменьшение отношения Nb/Ta от онгонитов к гранитам и пегматитам (рис. 2, 3).

³ Выполнено сравнение содержания тапиолитового компонента в касситерите различных проявлений со средним содержанием в КГ, КП, КГр (табл. 4) с помощью *t*-теста (надежность 95%).

Акцессорный касситерит может служить индикатором материнских пород при выяснении источников россыпей: 1) содержание Ta_2O_5 : КГ 0.10–18.28 мас. %, КП 0.18–21.50 мас. %, КГр 0–3.07 мас. %; 2) отношение Fe/Mn: КГ (1.5) < КП (4.0) < КГр (13.6); 3) отношение Nb/Ta: КП (0.3) < КГ (0.5) < КГр (0.8); 4) отношение Zr/Hf КГ (2.1) < КП (4.8) < КГр (10.5). Особую категорию редкометалльных пород с касситеритом составляют онгониты. КГ в них микроскопический (8–50 мкм), резко обогащенный Nb (Nb > Ta) и W, а также Ti, Sc.

Некоторые черты типохимизма акцессорного касситерита. Главные примеси в акцессорном касситерите (≥ 0.1 мас. %): Ta, Nb, Fe, Mn, Ti, W; редкие примеси (50–500 г/т): Ca, Sc, Zr, Hf, In (рис. 1). Сумма примесей в КГ 6.68 (27.10) мас. %, в КП – 4.87 (27.33) мас. %, в КГр – 1.18 (6.23) мас. %. Типоморфные примеси: Ta, Mn и Hf; характерны низкие значения отношений Nb/Ta, Fe/Mn, Zr/Hf. Наибольшие концентрации Ta_2O_5 и Nb_2O_5 наблюдаются в КГ: в среднем соответственно 3.42 и 1.58 мас. %; нередко они повышены до 5.88–12.35 мас. % и 1.58–12.02 мас. %. Тантал преобладает над ниобием: Nb/Ta 0.3–0.5. В КП концентрации Ta_2O_5 3.03 мас. %, Nb_2O_5 0.90 мас. %; могут достигать соответственно 6.28–13.67 мас. % и 0.90–4.10 мас. % (табл. 1, 2, 4).

Большинство исследователей отмечают железистый характер акцессорного касситерита, но сводная база данных показывает достаточно широкое распространение в редкометалльных пегматитах, гранитах и онгонитах высокомарганцевого касситерита (рис. 3). Примесь Ti наиболее характерна для КГр (0.30% TiO_2). Наличие существенной примеси TiO_2 в КГ (до 2.48 мас. %) и КП (до 1.64 мас. %) может указывать на присутствие в пробе грейзенового касситерита. Предел изоморфизма $Sn^{4+} \leftrightarrow Ti^{4+}$ составляет 1–2 мас. % TiO_2 . Содержание примеси W в касситерите из онгонитов, грейзенов и грейзенизированных пегматитов достигает соответственно 6.86, 1.61 и 1.05 мас. % WO_3 (рис. 2). Если КГ содержит примесь тапиолита, то в онгонитах и грейзенах эта примесь близка, вероятно, к вольфрамооксиолиту.

Скандий – редкая примесь в КГ: 0.03 (0.95) мас. % и еще более редкая – в КП: 0.001 (0.07) мас. % и КГр: 0.002 (0.09) мас. % Sc_2O_3 . Концентрация In в акцессорном касситерите составляет $n \times 0.001$ г/т; более высокая концентрация этого элемента (0.01–1.23 мас. %) наблюдается в КГр (табл. 1–4). Элементное картирование зерен КГ и КГр позволило установить изоморфный характер примеси In. Примеси Zr и Hf характерны для акцессорного касситерита: КГ 0.01 (0.40) мас. % и 0.003 (0.24) мас. %; КП 0.03 (0.41) мас. % и 0.01 (0.08) мас. % (рис. 1; табл. 1, 2, 4).

Изоморфизм в касситерите и его пределы. Обзор мировой литературы позволяет сделать вывод, что высокотемпературный акцессорный касситерит кристаллизуется из расплава гомогенным, насыщенным изоморфными примесями Ta, Nb, Fe, Mn, Ti, W, Sc, Zr, Hf. Связывание в структуре акцессорного касситерита избытка Ta и Fe или понижение температуры на постмагматическом этапе минералообразования ведет к распаду соединения с образованием смеси касситерита и тантало-ниобатов – тапиолита, танталита, колумбита. Признаками продуктов распада твердого раствора в акцессорном касситерите являются: микроскопический размер, кристаллографически закономерная ориентировка включений и деплетирование примесей Ta, Nb, Fe, Mn в касситеритовой матрице вокруг них.

Сводная база данных подтверждает главную “тапиолитовую” схему изоморфизма в акцессорном касситерите $3(Sn, Ti)^{4+} \leftrightarrow 2(Nb, Ta)^{5+} + (Fe, Mn)^{2+}$. Установлено, что КП более стабилен кристаллохимически, чем КГ, в котором могут проявляться тенденции “гидротермального” изоморфизма, характерного для КГр: $2Sn^{4+} \leftrightarrow (Ta, Nb)^{5+} + Fe^{3+}$ или $Sn^{4+} + O^{2-} = Fe^{3+} + OH^-$ (рис. 4). Расчеты изоморфной емкости структуры касситерита показывают ее высокие значения: КГ 0.1–11.0 мас. %; КП 0.7–12.8 мас. %; КГр 0.1–3.3 мас. % $(Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6$. Предел изоморфной емкости касситерита требует дальнейших исследований и заключен в интервале 0.1–12.8 мас. % тапиолитового ми-

нала. В касситерите редкометалльных гранитов России и Китая зафиксированы экстремальные концентрации Ta_2O_5 : 17.9 и 18.4 мас. %.

Акцессорный касситерит – минерал-геохронометр. U^{4+} изоморфно замещает Sn^{4+} в кристаллической решетке акцессорного касситерита и имеет типоморфное значение. Размах содержаний U и Pb в КГ равен соответственно 0.5–30.0 и 2.5–4.4 г/т, в КП – 0.1–26.9 и 0.01–5.3, в КГр – 0.09–46.6 и 0.01–7.5 г/т. С 2007 г. активно развивается новое направление геохронологии – прямое датирование руд и реконструкция истории рудогенеза с помощью U-Pb изотопной системы касситерита. Предпосылками к этому служат распространение касситерита в рудах редкометалльно-оловянных и других месторождений, наличие в минерале примеси U (0.1–50 г/т), ограниченный изоморфный обмен $Sn^{4+} \leftrightarrow Pb^{2+}$, физическая и химическая стойкость касситерита (Gulson, Jones, 1992; Liu et al., 2007; Li et al., 2016; Deng et al., 2018; Ризванова, Кузнецов, 2020; Carr et al., 2020).

Поскольку касситерит формируется в гранитах и пегматитах при переходе от позднемагматического к пневматолитовому этапу развития (Breiter et al., 2007), оценка его возраста позволяет датировать один из наиболее ранних этапов редкометалльно-оловянного рудогенеза (Yan et al., 2016; Zhang et al., 2017; Neymark et al., 2018; Kendall-Langley et al., 2020; Lehmann et al., 2020). Другие направления изотопно-геохимического изучения акцессорного касситерита ($\delta^{18}O$; $^{176}Lu/^{177}Hf$; $\delta^{124}Sn$) перспективны при оценке его происхождения и условий образования, но требуют проведения дальнейших экспериментов.

Акцессорный касситерит – промышленный редкометалльный минерал. Касситерит за последние 50 лет стал признанным промышленным источником тантала. В последнее время касситерит из грейзенов, сопровождающих редкометалльные граниты и пегматиты, рассматривается как попутный источник индия на оловянных месторождениях Бразилии, Канады, США, Великобритании. Ценность индиеносных касситеритовых руд повышается в связи с тем, что вмещающие их цвиттеры содержат дополнительные источники In в виде сульфидов (рокезита, сакураита, сфалерита, халькопирита, станнина, кестерита и др.).

Имеются перспективы попутной промышленной добычи из касситерита редких металлов (Ta, Nb, In, Sc) на грейзеновых месторождениях Востока России. На месторождении Кестер (Якутия) касситерит содержит 5.3–17.9 мас. % Ta_2O_5 , а на месторождениях Верхнеурмийского рудного узла (Приамурье) касситерит содержит попутные промышленные компоненты – Nb, Sc и In.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Акцессорный касситерит редкометалльных гранитов и пегматитов резко отличается по многим особенностям от грейзеновых и гидротермальных аналогов. Он выделяется размерами, морфологией, плотностью, окраской, кристаллооптическими и другими параметрами. Главным типоморфным признаком акцессорного касситерита является его химический состав, определяемый изоморфной примесью ряда элементов, – Ta, Nb, Fe, Ti, Mn, W, Sc, Zr, Hf (в среднем 5.39 мас. %), и минеральными включениями тапиолита, танталита и колумбита – продуктами распада твердого раствора. Главные элементы-примеси акцессорного касситерита – Ta, Mn и Hf. Для касситерита редкометалльных гранитов и пегматитов характерно следующее соотношение примесей: $Nb/Ta = 0.3–0.5$, $Zr/Hf = 2.1–4.8$, $Fe/Mn = 4.0–4.5$.

Анализ сводной базы данных показал различие касситерита редкометалльных гранитовых, пегматитовых и грейзеновых месторождений. Таким образом, акцессорный касситерит гранитов и пегматитов является минералом-индикатором редкометалльного петро- и рудогенеза. Установлена эволюция состава касситерита. В ряду граниты → пегматиты → грейзены: снижается среднее содержание Ta_2O_5 3.42 мас. % > 3.03 мас. % > > 0.29 мас. %; увеличивается отношение Fe/Mn ($1.5 < 4.0 < 13.6$); увеличивается отно-

шение Zr/Hf ($2.1 < < 4.8 < 10.5$). Наблюдается уменьшение отношения Nb/Ta от онгонитов к гранитам и пегматитам. В онгонитах касситерит резко обогащен Nb ($Nb > Ta$) и W.

Выделены проявления типового акцессорного касситерита в редкометалльных горных породах – граниты массива Бовуар (Франция); пегматиты месторождений Пирлесс (США) и Варутреск (Швеция); грейзены месторождений Кестер и Полярное (Якутия).

Сводная база данных подтверждает главную “тапиолитовую” схему изоморфизма в акцессорном касситерите $3(Sn, Ti)^{4+} \leftrightarrow 2(Nb, Ta)^{5+} + (Fe, Mn)^{2+}$. Расчеты изоморфной емкости структуры касситерита показывают ее высокие значения: в редкометалльных гранитах 0.1–11.0 мас. %; в пегматитах 0.7–12.8 мас. %; в грейзенах 0.1–3.3 мас. % $(Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6$. Предел изоморфной емкости касситерита требует дальнейших исследований и находится в интервале 0.1–12.8 мас. % тапиолитового минала.

Танталоносный касситерит встречается в основном в редкометалльных гранитах и пегматитах с высокой концентрацией фосфора, составляя основу олово-фосфатно-фторидного типа оловянно-редкометалльной минерализации. Примесь Ta_2O_5 в акцессорном касситерите может достигать 17.9–18.4 мас. % и определяет промышленные перспективы редкометалльных пегматитов и гранитов. Касситерит может служить альтернативным промышленным источником редких металлов – тантала, индия и скандия. Наибольшие концентрации редких металлов наблюдаются в касситерите плюмазитовых редкометалльных гранитов.

С 2007 г. активно развивается новое направление геохронологии – прямое U-Pb датирование касситеритовых руд и реконструкция истории рудогенеза. Акцессорный касситерит может обеспечить оценку возраста редкометалльных гранитов и пегматитов, так как не подвержен радиационному повреждению и нарушению изотопной U-Pb системы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-15-50064. Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 20-15-50064.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В.И., Марин Ю.Б., Гавриленко В.В. Редкометалльная минерализация оловородных проявлений в районе развития литий-фтористых гранитов (Верхнеурмийский рудный узел, Приамурье) // Тихоокеанская геология. **2019**. Т. 38. № 2. С. 27–40.

Алексеев В.И., Марин Ю.Б., Галанкина О.Л. Экстремальное накопление изоморфного тантала в касситерите литий-фтористых гранитов (Арга-Ыннах-Хайский массив, Якутия) // Докл. РАН. Науки о Земле. **2020**. Т. 490. № 2. С. 21–24.

Амицба Т.М., Воронцова Л.А. Касситериты оловородных месторождений Северо-Восточной Якутии / Новые данные о минералах СССР. Вып. 26. М.: Наука, **1978**. С. 3–14.

Артемов Б.Н. Материалы по минералогии касситерита и некоторых других пегматитовых и пневматолитовых минералов // Изв. АН СССР. Отд. матем. и естеств. наук. **1933**. № 8. С. 1125–1144.

Атлас минералов и руд редких элементов / Т.Б. Здорик, С.А. Горжевская, И.И. Куприянова и др. М.: Недра, **1977**. 264 с.

Барсанов Г.П., Кузнецов К.М. Особенности касситерита из гранитных пегматитов Центрального Кавказа / Новые данные о минералах СССР. Вып. 20. М.: Наука, **1971**. С. 14–24.

Белозерова О.Ю., Макагон В.М. Изучение включений тантало-ниобатов в касситеритах редкометалльных пегматитов методом рентгеноспектрального микроанализа // Аналитика и контроль. **2005**. Т. 9. № 1. С. 41–49.

Бескин С.М., Ларин В.Н., Марин Ю.Б. Редкометалльные гранитовые формации. Л.: Недра, **1979**. 280 с.

Бескин С.М., Марин Ю.Б. Комплексная систематика танталовых и танталово-ниобиевых месторождений // ЗРМО. **2015**. Ч. 144. № 3. С. 45–54.

Бродская Р.Л., Марин Ю.Б. Онтогенетический анализ на микро- и наноуровне минеральных индивидов и агрегатов для реставрации условий рудообразования и оценки технологических свойств минерального сырья // Записки Горного института. **2016**. Т. 219. С. 369–376.

Быховский Л.З., Новиков В.П., Свешникова В.И. Типоморфные особенности касситеритов и вольфрамитов и их значение при поисках и оценке рудных месторождений / Типоморфизм минералов и его практическое значение. М.: Недра, **1972**. С. 162–168.

Вовина И.А. Кристалломорфология касситерита как один из критериев промышленной оценки оловянного месторождения // ЗВМО. **1987**. № 1. С. 60–65.

Гавриленко В.В., Панова Е.Г. Геохимия, генезис и типоморфизм минералов месторождений олова и вольфрама. СПб: Невский курьер, **2001**. 260 с.

Гаськов И.В., Владимиров А.Г., Ханчук А.И., Павлова Г.А., Гвоздев В.И. Особенности распределения индия в рудах некоторых полиметаллических и оловосульфидных месторождений Сибири и Дальнего Востока России // Геол. рудн. месторождений. **2017**. Т. 59. № 1. С. 62–74.

Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких металлов. М.: Наука, **1964**. Т. 1. Геохимия редких элементов. 687 с.

Герасимов В.К. Типоморфизм колумбита пегматитов Каравшинского поля / Проблемы геологии и освоения недр. Т. 1. Томск: Изд-во ТПУ, **2015**. С. 95–96.

Гореликова Н.В., Чижова И.А., Гоневчук В.Г. Парагенезисы микроэлементов касситерита как индикаторы оловянного оруденения / Тихоокеанский рудный пояс: Материалы новых исследований. Владивосток: Дальнаука, **2008**. С. 369–382.

Готман Я.Д. Типоморфные особенности касситерита оловянных месторождений СССР / Тр. ИГиН АН СССР. **1941**. Вып. 46. № 9. С. 63–92.

Григорьев Ив.Ф., Доломанова Е.И. Новые данные по кристаллохимии и типоморфным особенностям касситерита разного генезиса / Тр. Минер. музея АН СССР. **1951**. Вып. 3. С. 73–92.

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы. Т. 5. Несиликатные минералы. М.: Мир, **1966**. 404 с.

Доломанова Е.И., Боярская Р.В., Ракчеев А.Д., Яковлевская Т.А. Касситерит и его типоморфные особенности / Типоморфизм минералов. М.: Наука, **1969**. С. 128–184.

Доломанова Е.И., Подольский А.М., Добровольская Н.В., Лосева Т.И., Савинский И.Д., Рабинович С.Г. К вопросу об изоморфизме в касситерите / Изоморфизм в минералах. М.: Наука, **1975**. С. 61–79.

Евзикова Н.З. Поисковая кристалломорфология. М.: Недра, **1984**. 143 с.

Жилинский Г.Б., Кислицына В.П., Копяткевич И.Р., Лавриненко Л.И., Новицкий Ю.В. Искусственные монокристаллы касситерита. М.: Наука, **1981**. 140 с.

Зубков Л.Б. О формах нахождения элементов-примесей в касситеритах // Научн. тр. Научно-исследовательского и проектного института редкометалльной промышленности. **1971**. Т. 35. С. 41–69.

Иванов О.П., Кушпаренко Ю.С., Маршукова Н.К. Технологическая минералогия оловянных руд. Л.: Наука, **1989**. 208 с.

Карякин И.А. Природа изменчивости свойств россыпного касситерита // Записки ЛГИ. **1985**. Т. 104. С. 84–91.

Кигаи И.Н. Проблемы гидротермального рудообразования. М.: МАКС Пресс, **2020**. 288 с.

Кривовичев В.Г. Минералогический словарь. СПб: Изд-во С.-Петерб. ун-та, **2008**. 556 с.

Кривоконова Г.К., Сирина Т.Н. Рентгенографические признаки формационной принадлежности касситерита // Разведка и охрана недр. **2005**. № 4. С. 40–45.

Кузьменко М.В., Еськова Е.М. Тантал и ниобий. М.: Наука, **1968**. 342 с.

Кузьмина И.П., Литвин Б.Н. Кристаллизация касситерита (SnO₂) в гидротермальных условиях // Кристаллография. **1963**. Т. 8. Вып. 3. С. 478–480.

Ляхович В.В. Акцессорные минералы в гранитоидах Советского Союза М.: Наука, **1967**. 448 с.

Макагон В.М., Чокан В.М., Белозерова О. Ю., Шмакин Б.М. Формы вхождения тантала и ниобия в касситериты редкометалльных пегматитов Восточного Саяна // Обогащение руд. **2001**. № 3. С. 21–26.

Максимюк И.Е. Касситериты и вольфрамиты. М.: Недра, **1973**. 136 с.

Максимюк И.Е., Воронина Л.Б. Касситерит / Типоморфизм минералов: Справочник. М.: Недра, **1989**. С. 204–218.

Максимюк И.Е., Филиппова Ю.И., Лапутина И.П. О неоднородности состава касситерита / Редкие элементы в геологии. М.: Наука, **1982**. С. 143–154.

Месторождения литофильных редких элементов / Л.Ф. Борисенко, В.В. Бурков, Ю.Л. Капустин и др. М.: Недра, **1980**. 559 с.

Минералы. Справочник. Том II. Вып. 2. Простые окислы. М.: Наука, **1965**. 343 с.

Некрасов И.Я. Олово в магматическом и постмагматическом процессах. М.: Наука, **1984**. 238 с.

Никишина Е.Е., Дробот Д.В. Ниобий и тантал: состояние мирового рынка, области применения, сырьевые источники. Часть 2 // Изв. вузов. Цветная металлургия. **2014**. № 1. С. 29–41.

Никулин Н.Н. Некоторые особенности химического типоморфизма касситерита и использование их в прикладном аспекте / Минералогия метаморфических и рудных образований Дальнего Востока. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, **1981**. С. 109–118.

Петроченков Д.А. Коллекционные и ювелирные касситериты; перспективы добычи // Отечественная геология. **2018**. № 3. С. 68–77.

Попов С.Д. Роль геоэнергетических показателей Th, Nb, Zr, W и Ti при изоморфных замещениях в кристаллических решетках сфена и касситерита / Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов. М.: Наука, 1966. С. 39–51.

Редкометалльные пегматиты / В.Е. Загорский, В.М. Макагон, Б.М. Шмакин и др. Новосибирск: Наука, 1997. 285 с.

Ризванова Н.Г., Скублов С.Г., Черемазова Е.В. Возраст гидротермальных процессов в Центрально-Иберийской зоне (Испания) по данным U-Pb датирования касситерита и апатита // Записки Горного института. 2017. Т. 225. С. 275–283.

Ризванова Н.Г., Кузнецов А.Б. Новый подход для определения U-Pb-возраста касситерита методом ID-TIMS на примере Питкярантского месторождения олова // Докл. РАН. Науки о Земле. 2020. Т. 491. № 1. С. 47–51.

Рябчиков И.Д., Дурасова Н.А., Барсуков В.Л. Физико-химический анализ магматических источников олова / Источники вещества и условия локализации оловорудных месторождений. М.: Наука, 1984. С. 57–71.

Сидоренко Г.А., Александрова И.Т., Петрова Н.В. Технологическая минералогия редкометалльных руд. СПб: Наука, 1992. 236 с.

Соколов С.В., Нечелюстов Г.Н. Касситерит из редкометалльных пегматитов месторождения Отбойное (Восточный Саян) / Основные проблемы в учении об эндогенных рудных месторождениях: новые горизонты. М.: ИГЕМ РАН, 2017. С. 331–334.

Солодов Н.А., Семенов Е.И., Бурков В.В. Геологический справочник по тяжелым литофильным редким металлам. М.: Недра, 1987. 438 с.

Флёров Б.Л. Оловорудные месторождения Яно-Колымской складчатой области. Новосибирск: Наука, 1976. 287 с.

Ханчук А.И., Гореликова Н.В., Павловска-Глэн В., Толозана-Дельгадо Р. Новые данные по распределению микроэлементов в касситерите оловянных месторождений Дальнего Востока // Докл. РАН. 2004. Т. 399. № 1. С. 100–103.

Хвостова В.А., Слесарчук В.С., Лапутина И.П. Первая находка старингита в Советском Союзе // Тр. Минерал. музея им. А.Е. Ферсмана. 1974. Вып. 23. С. 226–228.

Холмогоров А.И. Оловоносные грейзены Северо-Востока Якутии (Элементарные рудно-магматические системы) / Оловоносные магматические и рудные формации Восточной Якутии. Якутск: ЯНЦ СО АН СССР, 1989. С. 44–56.

Царева Г.М., Наумов В.Б., Коваленко В.И., Целин А.И., Андреева И.А. Магматические касситерит, вольфрамит, колумбит и вольфрамоксиолит в камерных пегматитах Вольни (данные изучения включений в топазах) // Докл. РАН. 1993. Т. 330. № 3. С. 366–368.

Шнайдер А.А. Типоморфные свойства минералов – индикаторы богатого оруденения / Типоморфные минералы и минеральные ассоциации – индикаторы масштабности природных и техногенных месторождений и качества руд. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2008. С. 152–154.

Шербакова М.Я., Пурвинский О.Ф., Гилинская Л.Г. Исследование природного касситерита методом электронного парамагнитного резонанса // Исследование структурных особенностей минералов современными физико-химическими методами. Новосибирск: Наука, 1970. С. 104–107.

Accessory Cassiterite as an Indicator of the Rare Metal Petrogenesis and Ore-Genesis

V. I. Alekseev^{a,*} and Yu. B. Marin^a

^aSaint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

*e-mail: alekseev_vi@pers.spmi.ru

The paper is a scientific review of studies of accessory cassiterite from rare metal granites, pegmatites, and accompanying greisens, that were published the period 1990–2021. Previously known and the newest information on morphology, physical and chemical features of accessory cassiterite and the possibility of its commercial use is systematized. The consolidated database includes currently quantitative data of 1759 analyses from more than 100 published sources. There are confirmed known and determined new typomorphic features of cassiterite in rare metal granites, pegmatites, and greisens: concentrations of isomorphic components (Ta, Nb, Fe, Ti, Mn, W, Sc, In, Zr, Hf, U), indicator ratios (Nb/Ta, Zr/Hf, Fe/Mn), the main isomorphic schemes (“tapiolite” and “hydrothermal”). The average total contents of trace elements in cassiterite are as following: 6.68 wt % in granites, 4.87 wt % in pegmatites, 1.18 wt % in greisens. Based on published data, solubility limits of tapiolite (Fe,Mn)(Ta,Nb)₂O₆ in the structure of cassiterite are calculated. These limits are 0.1–11 wt% in granites, 0.7–12.8 wt% in pegmatites, and 0.1–3.3 wt % in greisens. The limit of the isomorphic saturation of cassiterite is in the range 0.1–12.8 wt % of the tapiolite component. It is noted that tantalum-bearing cassiterite is found mainly in plumasite granites of Li-F

type and lepidolite pegmatites of LCT-type with the high phosphorus concentration in the range 0.12–2.50 wt % P_2O_5 . The Ta_2O_5 content in the accessory cassiterite can reach 17.9–18.4 wt % and determinate the additional economic prospects for rare-metal pegmatites and granites. Cassiterite can be used as an alternative source of several rare metals – tantalum, indium, niobium, and scandium. Typical occurrences of accessory cassiterite are highlighted in granites of the Beauvoir massif (France), in pegmatites of the Peerless (USA) and Varuträsk (Sweden) deposits, in greisens of Kester and Polar fields (Yakutia). Accessory cassiterite is an advanced mineral geochronometer of rare-metal granites and pegmatites, since it is not susceptible to radiation damage and violation of the U-Pb isotopic system.

Keywords: cassiterite, typomorphism, typochemistry, plumasite rare-metal granite, rare-metal pegmatite, greisen, rare-metal ore deposits, petrogenesis, ore-genesis, tantalum, isomorphism

REFERENCES

- Abella P.A., Corbella I., Cordon I.M., Melgarejo I., Draper J.-C. Nb-Ta-minerals from the Cap de Creus pegmatite field, eastern Pyrenees: distribution and geochemical trends. *Miner. Petrol.* **1995**. Vol. 55. P. 53–69.
- Ahlfeld F. Über Tracht und Genesis des Zinnsteines. *Fortschr. Miner.* **1931**. Bd. XVI. 47. Teil 1. S. 47–49.
- Alekseev V.I., Marin Yu.B., Galankina O.L. An extreme concentration of isomorphic tantalum in cassiterite from lithium–fluoride granites (Arga-Ynnakh-Khayskii Massif, Yakutia). *Dokl. Earth Sci.* **2020**. Vol. 490. N 2. P. 65–67 (in Russian).
- Alekseev V.I., Marin Yu.B., Gavrilenko V.V. Rare-metal mineralization of Sn occurrences in the area of Li-F granites, Verkhneurmitsky ore cluster, Amur Region. *Russian J. Pacific Geol.* **2019**. Vol. 13. N 2. P. 120–131 (in Russian).
- Alfonso P., Hamid S.A., Anticoi H., Garcia-Valles M., Oliva J., Oriol T., López-Moro F.J., Bascompta M., Llorens T., Castro D., Polonio F.G. Liberation characteristics of Ta-Sn ores from Penouta, NW Spain. *Minerals.* **2020**. Vol. 10. N 6. No paper: 509.
- Alfonso P., Hamid S.A., Garcia-Valles M., Llorens T., Moro F.J.L., Tomasa O., Calvo D., Guasch E., Anticoi H., Oliva J., Parcerisa D., Polonio F.G. Textural and mineral-chemistry constraints on columbite-group minerals in the Penouta deposit: evidence from magmatic and fluid-related processes. *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 82. P. S199–S222.
- Amichba T.M., Vorontsova L.A. Cassiterites of the tin ore deposits of Northeast Yakutia. In: *New data on the minerals of the USSR*. Iss. 26. Moscow: Nauka, **1978**. P. 3–14 (in Russian).
- Antunes I.M.H.R., Neiva A.M.R., Ramos J.M.F., Silva P.B., Silva M.M.V.G., Corfu F. Petrogenetic links between lepidolite-subtype aplite-pegmatite, aplite veins and associated granites at Segura (central Portugal). *Chemie der Erde. Geochemistry.* **2013**. Vol. 73. No. 3. P. 323–341.
- Artemyev B.N. Materials on the mineralogy of cassiterite and some other pegmatite and pneumatolytic minerals. *Proc. USSR Acad. Sci. Dep. Mathem. Nature Sci.* **1933**. № 8. P. 1125–1144 (in Russian).
- Atlas of Minerals and Ores of Rare Elements. Zdorik T.B., Gorzhevskaya S.A., Kupriyanova I.I. et al. Moscow: Nedra, **1977**. 264 p. (in Russian).
- Barros Neto R.S.B., Lamarao C.N., Marques G.T., Pinto-Coelho C.V. Morphological and compositional study of quartz and cassiterite of the Mocambo Granite, South Para Tin Province, Amazonian Craton. *Brazilian J. Geol.* **2020**. Vol. 50. N 4. N paper: e20190096.
- Barsanov G.P., Kuznetsov K.M. Features of cassiterite from granite pegmatites of the Central Caucasus. In: *New data on the minerals of the USSR*. Iss. 20. Moscow: Nauka, **1971**. P. 14–24 (in Russian).
- Belozeroва O.Yu., Makagon V.M. Study of inclusions of tantalum-niobates in cassiterites of rare metal pegmatites by the method of electron probe microanalysis. *Analytics and control.* **2005**. Vol. 9. N 1. P. 41–49 (in Russian).
- Beskin S.M., Larin V.N., Marin Yu.B. Ore metal granite formations. Leningrad: Nedra, **1979**. 280 p. (in Russian).
- Beskin S.M., Marin Yu.B. Comprehensive systematics of tantalum and tantalum-niobium deposits. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2015**. N 3. P. 45–54 (in Russian).
- Bhalla P., Holtz F., Linnen R.L., Behrens H. Solubility of cassiterite in evolved granitic melts: Effect of T, fO_2 , and additional volatiles. *Lithos.* **2005**. Vol. 80. P. 387–400.
- Borisova A.Y., Thomas R., Salvi S., Candaudap F., Lanzanova A., Chmeleff J. Tin and associated metal and metalloid geochemistry by femtosecond LA-ICP-QMS microanalysis of pegmatite-leucogranite melt and fluid inclusions: New evidence for melt-melt-fluid immiscibility. *Miner. Mag.* **2012**. Vol. 76. P. 91–113.
- Botelho N.F., Moura M.A. Granite-ore deposit relationships in Central Brazil. *J. South American Earth Sci.* **1998**. Vol. 11(5). P. 427–438.
- Breiter K., Korbelová Z., Chládek Š., Uher P., Kněsl I., Rambousek P., Honig S., Šešulka V. Diversity of Ti–Sn–W–Nb–Ta oxide minerals in the classic granite related magmatic-hydrothermal Činovec/Zinnwald Sn-W-Li deposit (Czech Republic). *Eur. J. Mineral.* **2017**. Vol. 29. P. 727–738.

- Breiter K., Škoda R., Uher P. Nb–Ta–Ti–W–Sn-oxide minerals as indicators of a peraluminous P- and F-rich granitic system evolution: Podlesí, Czech Republic. *Miner. Petrol.* **2007**. Vol. 91. P. 225–248.
- Briskey J.A. Indium in zinc-lead and other mineral deposits: a reconnaissance survey of 1118 indium analyses published before 1985. *U.S. Geological Survey Open-File Report*. **2005**. P. 2005–1209.
- Brodskaya R.L., Marin Yu.B. Ontogenetic analysis of mineral individuals and aggregates at micro- and nanolevel for the restoration of ore-forming conditions and assessment of mineral raw technological properties. *J. Mining Inst.* **2016**. Vol. 219. P. 369–376 (in Russian).
- Broska I., Kubis M. Accessory minerals and evolution of tin-bearing S-type granites in the western segment of the Gemeric Unit (Western Carpathians). *Geologica Carpathica*. **2018**. Vol. 69. N 5. P. 483–497.
- Burke E.A.J., Kieft C., Felius R.O., Adusumili M.S. Staringite, a new Sn-Ta mineral from north-eastern Brasil. *Miner. Mag.* **1969**. Vol. 37. N 288. p. 447–452.
- Bykhovskiy L.Z., Novikov V.P., Sveshnikova V.I. Typomorphic features of cassiterites and wolframites and their importance in the search and evaluation of ore deposits. In: *Typomorphism of minerals and its practical significance*. Moscow: Nedra, **1972**. P. 162–168 (in Russian).
- Canosa F., Martín-Izard A., Fuertes-Fuente M. Evolved granitic system as a source of rare-element deposits: The Ponte Segade case (Galicia, NW Spain). *Lithos*. **2012**. Vol. 153. P. 165–176.
- Carr P. A., Norman M.D., Bennett V.C. Assessment of crystallographic orientation effects on secondary ion mass spectrometry (SIMS) analysis of cassiterite. *Chem. Geol.* **2017**. Vol. 467. P. 122–133.
- Carr P.A., Zink S., Bennett V., Norman M.D., Amelin Yu. et al. A new method for U-Pb geochronology of cassiterite by ID-TIMS applied to the Mole Granite polymetallic system, eastern Australia. *Chem. Geol.* **2020**. Vol. 539. No paper: UNSP 119539.
- Černý P., Ercit T.S. Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granitic pegmatites. *Bull. Mineralogie*. **1985**. Vol. 108. P. 499–532.
- Černý P., Goad B.E., Hawthorne F.C., Chapman R. Fractionation trends of the Nb- and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba. *Amer. Miner.* **1986**. Vol. 71. P. 501–517.
- Černý P., Nemeček D. Pristine vs contaminated trends in Nb, Ta-oxide minerals of the Jihlava pegmatite district, Czech-Republic. *Miner. Petrol.* **1995**. Vol. 55. N 1–3. P. 117–129.
- Černý P., Roberts W.L., Ercit T.S., Chapman R. Wodginite and associated oxide minerals from the Peerless pegmatite, Pennington County, South Dakota. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. N 9–10. P. 1044–1049.
- Černý P., Chapman R., Ferreira K., Smeds S.-A. Geochemistry of oxide minerals of Nb, Ta, Sn, and Sb in the Varutrång granitic pegmatite, Sweden: the case of an “anomalous” columbite-tantalite trend. *Amer. Miner.* **2004**. Vol. 89. P. 505–518.
- Chen X.-C., Hu R.-Z., Bi X.-W., Li H.-M., Lan J.-B., Zhao C.-H., Zhu J.-J. Cassiterite LA-MC-ICP-MS U/Pb and muscovite $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of tin deposits in the Tengchong-Lianghe tin district, NW Yunnan, China. *Miner. Deposita* **2014**. Vol. 49. N 7. P. 843–860.
- Cheng Y., Spandler C., Kemp A., Mao J., Rusk B., Hu Y., Blake K. Controls on cassiterite (SnO₂) crystallization: Evidence from cathodoluminescence, trace-element chemistry, and geochronology at the Gejiu Tin District. *Amer. Miner.* **2019**. Vol. 104. P. 118–129.
- Chicharro E., Martín-Crespo T., Gómez-Ortiz D., López-García J.A., Oyarzun R., Villaseca C. Geology and gravity modeling of the Logrosán Sn–(W) ore deposits (Central Iberian Zone, Spain). *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 65. P. 294–307.
- Clark A.M., Fejer E.E., Donaldson O.J., Silver J. The ^{119}Sn Mössbauer spectra, cell dimensions, and minor element contents of some cassiterites. *Miner. Mag.* **1976**. Vol. 40. P. 895–898.
- Costi H.T., Horbe A.M.C., Borges R.M.K., Dall’Agnol R., Rossi A., Sighinolfi G.P. Mineral chemistry of cassiterites from Pitinga Province, Amazonian craton, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*. **2000**. Vol. 30. N 4. P. 775–782.
- Cuney M., Marignac C., Weisbrod A. The Beauvoir topaz-lepidolite albite granite (Massif Central, France): the disseminated magmatic Sn–Li–Ta–Nb–Be mineralization. *Econ. Geol.* **1992**. Vol. 87. P. 1766–1794.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock-forming minerals. Vol. 5. Non-silicates. London; New York: Longman, 1962.
- Deng X.-H., Chen Y.-J., Bagas L., Zhou H.-Y., Zheng Z., Yue S.-W., Chen H.-J., Li H.-M., Tu J.-R., Cui Y.-R. Cassiterite U–Pb geochronology of the Kekekaerde W–Sn deposit in the Baiguanhu ore field, East Kunlun Orogen, NW China: Timing and tectonic setting of mineralization. *Ore Geology Rev.* **2018**. Vol. 100. S. I. P. 534–544.
- Deposits of lithophilic rare elements. Borisenko L.F., Burkov V.V., Kapustin Yu.L. et al. Moscow: Nedra, **1980**. 559 p. (in Russian).
- Dolomanova E.I., Boyarskaya R.V., Rakcheev A.D., Yakovlevskaya T.A. Cassiterite and its typomorphic features. In: *Typomorphism of minerals* Moscow: Nauka, **1969**. P. 128–184 (in Russian).
- Dolomanova E.I., Podolsky A.M., Dobrovolskaya H.V., Loseva T.I., Savinsky I.D., Rabinovich S.G. On the question of isomorphism in cassiterite. In: *Isomorphism in minerals*. Moscow: Nauka, **1975**. P. 61–79 (in Russian).
- Du S., Wen H., Qin C., Yan Y., Yang G., Fan H., Zhang W., Zhang L., Wang D., Li H., Geng J., Meng G. Caledonian ore-forming event in the Laojunshan mining district, SE Yunnan Province, China: in situ LA-MC-ICP-MS U–Pb dating on cassiterite. *Geochem. J.* **2015**. Vol. 49. P. 11–21.
- Evzikova N.Z. Search crystal morphology. Moscow: Nedra, **1984**. 143 p. (in Russian).
- Falconer J.D. The geology of the plateau tin deposit. *Bull. Geol. Surv. Dep. Nigeria*. **1921**. N 1. P. 17–42.
- Farmer C.C., Searl A., Halls C. Cathodoluminescence and growth of cassiterite in the composite lodes at South Crofty Mine, Cornwall, England. *Miner. Mag.* **1991**. Vol. 55. P. 447–458.

Feng Y., Liang T., Yang X., Zhang Z., Wang Y. Chemical evolution of Nb–Ta oxides and cassiterite in phosphorus-rich albite-spodumene pegmatites in the Kangxiwa–Dahongliutan pegmatite field, Western Kunlun Orogen, China. *Minerals*. **2019**. Vol. 9. No paper: 166.

Fernandes J., Moura A. Metallographic and in situ compositional study on columbite-tantalite mining concentrates from placers at Macainhas (Central-East Portugal): insights for tantalum exploration. *J. Iberian Geol.* **2017**. Vol. 43. N 3. P. 439–450.

Flerov B.L. Tin ore deposits of the Yano-Kolyma folded belt. Novosibirsk: Nauka, **1976**. 287 p. (*in Russian*).

Fuchsloch W.C., Nex P.A.M., Kinnaird J.A. The geochemical evolution of Nb-Ta-Sn oxides from pegmatites of the Cape Cross-Uis pegmatite belt, Namibia. *Miner. Mag.* **2018**. Vol. 83. N 2. P. 161–179.

Fujiki Y., Suzuki Y. Hydrothermal and flux growth of cassiterite (SnO₂) crystals. *J. Jap. Assoc. Min., Petrol. Econ. Geol.* **1973**. Vol. 68. P. 277–283.

Gaafar I. Geophysical mapping, geochemical evidence and mineralogy for Nuweibi rare metal albite granite, Eastern Desert, Egypt. *Open J. Geol.* **2014**. Vol. 4. P. 108–136.

Garate-Olave I., Roda-Robles E., Gil-Crespo P.P., Pesquera A., Errandonea-Martin J. The Tres Arroyos granitic aplite-pegmatite field (Central Iberian Zone, Spain): Petrogenetic constraints from evolution of Nb-Ta-Sn oxides, whole-rock geochemistry and U-Pb geochronology. *Minerals*. **2020**. Vol. 10. N 11. No paper: 1008.

Gaskov I.V., Vladimirov A.G., Khanchuk A.I., Pavlova G.A., Gvozdev V.I. Features of the distribution of indium in the ores of some base metal and tin-sulfide deposits in Siberia and the Russian Far East. *Geol. Ore Deposits*. **2017**. Vol. 59. N 1. P. 62–74 (*in Russian*).

Gavrilenko V.V., Panova E.G. Geochemistry, genesis and typomorphism of the minerals of tin and tungsten deposits. St Petersburg: Nevsky courier, **2001**. 260 p. (*in Russian*).

Geochemistry, mineralogy and genetic types of rare metal deposits. Moscow: Nauka, **1964**. Vol. 1. Geochemistry of rare elements. 687 p. (*in Russian*).

Gerasimov V.K. Typomorphism of columbite pegmatites of the Karavshinsky field. In: *Problems of geo-logy and subsurface resources exploration*. Vol. 1. Tomsk: Publishing House of TPU, **2015**. P. 95–96 (*in Russian*).

Giuliani G. La cassitérite zonée du gisement de Sokhret Allal (Granite des Zaër; Maroc Central): composition chimique et phases fluides associées. *Miner. Deposita*. **1987**. Vol. 22. P. 253–261.

Gonçalves A.O., Melgarejo J.-C., Alfonso P., Amores S., Paniagua A., Neto A.B., Morais E.A., Camprubí A. The distribution of rare metals in the LCT pegmatites from the Giraúl Field, Angola. *Minerals*. **2019**. Vol. 9. No paper: 580.

Gorelikova N.V., Chizhova I.A., Gonevchuk V.G. Paragenesis of trace elements of cassiterite as indicators of the tin mineralization. In: *Pacific ore belt: Data of investigations*. Vladivostok: Dalnauka, **2008**. P. 369–382 (*in Russian*).

Gotman Ya.D. Typomorphic features of cassiterite of USSR tin ore deposits. *Proc. IGN USSR Acad. Sci.* **1941**. Vol. 46. N 9. P. 63–92 (*in Russian*).

Grigoryev I.V., Dolomanova E.I. New data on crystal chemistry and typomorphic features of cassiterite of different genesis. *Proc. Miner. Museum USSR Acad. Sci.* **1951**. Vol. 3. P. 73–92 (*in Russian*).

Groat L.A., Mulja T., Mauthner M.H.F., Ercit T.S., Raudsepp M., Gault R.A., Rollo H.A. Geology and mineralogy of the little Nahanni rare-element granitic pegmatites, Northwest Territories. *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 139–160.

Grubb P.L.C., Hannaford P. Magnetism in cassiterite. *Mineralium Deposita*. **1966**. Vol. 2. P. 148–171.

Gulson B.L., Jones M.T. Cassiterite: Potential for direct dating of mineral deposits and a precise age for the Bushveld Complex granites. *Geology*. **1992**. Vol. 20. N 4. P. 355–358.

Haapala I. Magmatic and postmagmatic processes in tin-mineralized granites: Topaz-bearing leucogranite in the Eurajoki Rapakivi granite stock, Finland. *J. Petrol.* **1997**. Vol. 38. N 12. P. 1645–1659.

Hien-Dinh T.T., Dao D.A., Tran T., Wahl M., Stein E., Giere R. Lithium-rich albite-topaz-lepidolite granite from Central Vietnam: a mineralogical and geochemical characterization. *Eur. J. Miner.* **2017**. Vol. 29. N 1. P. 35–52.

Hu P.C., Zhu W.G., Zhong H., Zhang R.Q., Zhao X.Y., Mao W. Late Cretaceous granitic magmatism and Sn mineralization in the giant Yinyan porphyry tin deposit, South China: constraints from zircon and cassiterite U-Pb and magnetite Re-Os geochronology. *Miner. Deposita*. **2021**. Vol. 56. P. 743–765.

Huang F.-F., Wang R.-C., Xie L., Zhu J.-C., Erdmann S., Che X.-D., Zhang R.-Q. Differentiated rare-element mineralization in an ongonite-topazite composite dike at the Xianghualing tin district, Southern China: An electron-microprobe study on the evolution from niobium-tantalum-oxides to cassiterite. *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 65. P. 761–778.

Huang X.L., Wang R.C., Chen X.M., Hu H., Liu C.S. Vertical variations in the mineralogy of the Yichun topaz-lepidolite granite, Jiangxi Province, southern China. *Canad. Miner.* **2002**. Vol. 40. P. 1047–1068.

Hutton C.O. Studies of heavy detrital minerals. *Bull. Geol. Soc. Amer.* **1950**. Vol. 61. N 7. P. 635–710.

Ivanov O.P., Kushparenko Yu.S., Marshukova N.K. Technological mineralogy of tin ores. Leningrad: Nauka, **1989**. 208 p. (*in Russian*).

Ixer R.A., Ashworth J.R., Pointer C.M. Accessory mineralogy of the Ririwai biotite granite, Nigeria, and its albitized and greisenized facies. *Geol. J.* **1987**. Vol. 22. Iss. S2. P. 403–427.

Jacobson R.R. Notes on the occurrence of columbite in the younger granites. *Ann. Rep. Geol. Surv. Dept. Nigeria*. **1945**. Vol. 16. P. 26.

- Jiang S.-Y., Yu J.-M., Lu J.-J. Trace and rare-earth element geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit, Yunnan, China: implication for migmatitic-hydrothermal fluid evolution and ore genesis. *Chem. Geol.* **2004**. Vol. 209. P. 193–213.
- Kaeter D., Barros R., Menuge J.F. Metasomatic high field strength element, tin, and base metal enrichment processes in lithium pegmatites from Southeast Ireland. *Econ. Geol.* **2021**. Vol. 116. N 1. P. 169–198.
- Karjakin I.A. The nature of the variability in the properties of placer cassiterite. *J. Mining Inst.* **1985**. Vol. 104. P. 84–91 (in Russian).
- Kendall-Langley L.A., Kemp A.I.S., Grigson J.L., Hammerli J. U-Pb and reconnaissance Lu-Hf isotope analysis of cassiterite and columbite group minerals from Archean Li-Cs-Ta type pegmatites of Western Australia. *Lithos.* **2020**. Vol. 352. No paper: 105231.
- Kesraoui M., Nedjari S. Contrasting evolution of low-P rare metal granites from two different terranes in the Hoggar area, Algeria. *J. African Earth Sci.* **2002**. Vol. 34. P. 247–257.
- Khanchuk A.I., Gorelikova N.V., Pavlovska-Glen V., Tolozana-Delgado R. New data on the distribution of trace elements in the cassiterite of tin deposits of the Far East. *Dokl. Earth Sci.* **2004**. Vol. 399. N 1. P. 100–103 (in Russian).
- Kholmogorov A.I. Tin-bearing greisens of the North-East Yakutia (Elementary ore-igneous systems). Tin-bearing igneous and ore formations of Eastern Yakutia. Yakutsk: YaSC SB USSR Acad. Sci., **1989**. P. 44–56 (in Russian).
- Khvostova V.A., Lebedeva S.I., Maksimova N.V. Tin-bearing tantaloniobates and their typomorphic features. Rare minerals of the tin-bearing tantaloniobate group. *Int. Geol. Rev.* **1983**. Vol. 25. N 8. P. 922–932.
- Khvostova V.A., Slesarchuk V.S., Laputina I.P. The first find of staurolite in the Soviet Union. *Proc. Fersman Miner. Museum.* **1974**. Iss. 23. P. 226–228 (in Russian).
- Kigai I.N. Problems of hydrothermal ore formation Moscow: MAKS Press, **2020**. 288 p. (in Russian).
- Klementova M., Rieder M. Tantaloniobates in cassiterite: inclusions or exsolutions? *Materials Structure.* **2005**. Vol. 12. N 2. P. 104–108.
- Klomínský J., Jarchovský T., Rajpoot G.S. Atlas of plutonic rocks and orthogneisses in the Bohemian Massif. Prague: Czech Geological Survey, **2010**. 97 p.
- Krivokoneva G.K., Sirina T.N. Radiographic signs of cassiterite formations. Exploration and protection of the subsurface resources. **2005**. N 4. P. 40–45 (in Russian).
- Krivovichev V.G. Mineralogical glossary. St. Petersburg: St. Petersburg Univ. Publ. House, **2009**. 556 p. (in Russian).
- Kuzmenko M.V., Yeskova E.M. Tantalum and niobium. Moscow: Nauka, **1968**. 342 p. (in Russian).
- Kuzmina I.P., Litvin B.N. Crystallization of cassiterite (SnO₂) under hydrothermal conditions. *Crystallography.* **1963**. Vol. 8. N 3. P. 478–480 (in Russian).
- Lehmann B., Zoheir B.A., Neymark L.A., Zeh A., Emam A., Radwan A.M., Zhang R.Q., Moscati R.J. Monazite and cassiterite U-Pb dating of the Abu Dabbab rare-metal granite, Egypt: Late Cryogenian metalliferous granite magmatism in the Arabian-Nubian Shield. *Gondwana Res.* **2020**. Vol. 84. P. 71–80.
- Lerouge C., Gloaguen E., Wille G., Bailly L. The distribution of In and other rare metals in cassiterite and associated minerals in Sn ± W ore deposits of the Western Variscan Belt. *Eur. J. Miner.* **2017**. Vol. 29. P. 739–753.
- Li C.-Y., Zhang R.-Q., Ding X., Ling M.-X., Fan W.-M., Sun W.-D. Dating cassiterite using laser ablation ICP-MS. *Ore Geol. Rev.* **2016**. Vol. 72. P. 313–322.
- Linnen R.L., Pichavant M., Holtz F. The combined effect of $f(\text{O}_2)$ and melt composition on SnO₂ solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1996**. Vol. 60. P. 4965–4976.
- Little W.M. Inclusions in cassiterite and associated minerals. *Econ. Geol.* **1960**. Vol. 55. N 3. P. 485–509.
- Liu C., Wang R.-C., Wu F.-Y., Xie L., Liu X.-C., Li X.-K., Yang L., Li X.-J. Spodumene pegmatites from the Pusila pluton in the higher Himalaya, South Tibet: Lithium mineralization in a highly fractionated leucogranite batholith. *Lithos.* **2020a**. Vol. 358–359. No paper: 105421.
- Liu Y., Li J., Chou I.-M. Cassiterite crystallization experiments in alkali carbonate aqueous solutions using a hydrothermal diamond-anvil cell. *Amer. Miner.* **2020b**. Vol. 105. N 5. P. 664–673.
- Liu Y., Li Z.-X., Li H.-M., Guo L.-G., Xu W., Ye L., Li C.-Y., Pi D.-H. U-Pb geochronology of cassiterite and zircon from the Dulong Sn-Zn deposit: Evidence for Cretaceous large-scale granitic magmatism and mineralization events in southeastern Yunnan province, China. *Acta Petrologica Sinica.* **2007**. Vol. 23. N 5. P. 967–976.
- Llorens G.T., Polonio F.G., Moro F.J.L., Fernández A.F., Contreras J.L.S., Moro M.C.B. Tin-tantalum-niobium mineralization in the Penouta deposit (NW Spain): Textural features and mineral chemistry to unravel the genesis and evolution of cassiterite and columbite group minerals in a peraluminous system. *Ore Geol. Rev.* **2017**. Vol. 81. P. 79–95.
- Llorens T., Moro M.C. Oxide minerals in the granitic cupola of the Jalama Batholith, Salamanca, Spain. Part I: accessory Sn, Nb, Ta and Ti minerals in leucogranites, aplites and pegmatites. *J. Geosci.* **2012**. Vol. 57. P. 25–43.
- Lopez-Moro F.J., Polonio G.F., Llorens G.T., Contreras J.L.S., Fernández A.F., Benito M.C.M. Ta and Sn concentration by muscovite fractionation and degassing in a lens-like granite body: The case study of the Penouta rare-metal albite granite (NW Spain). *Ore Geol. Rev.* **2017**. Vol. 82. P. 10–30.

- Ly Z.-H., Chen J., Zhang H., Tang Y. Petrogenesis of Neoproterozoic rare metal granite-pegmatite suite in Jiangnan Orogen and its implications for rare metal mineralization of peraluminous rock in South China. *Ore Geol. Rev.* **2021**. Vol. 128. No paper: 103923.
- Lyakhovich V.V. Accessory minerals in the granitoids of the Soviet Union. Moscow: Nauka, **1967**. 448 p. (in Russian).
- Makagon V.M., Chokan V.M., Belozerova O.Yu., Shmakin B.M. Forms of entry of tantalum and niobium into cassiterites in rare metal pegmatites of the Eastern Sayan. *Ore beneficiating*. **2001**. N 3. P. 21–26.
- Maksimyuk I.E., Filipova Yu.I., Laputina I.P. On the heterogeneity of the cassiterite composition. Rare elements in geology. Moscow: Nauka, **1982**. P. 143–154 (in Russian).
- Maksimyuk I.E., Voronina L.B. Cassiterite. In: *Mineral typomorphism*. Moscow: Nedra, **1989**. P. 204–218 (in Russian).
- Maksmyuk I.E. Cassiterites and wolframites. Moscow: Nedra, **1973**. 136 p.
- Martins T., Lima A., Simmons W.B., Falster A.U., Noronha F. Geochemical fractionation of Nb–Ta oxides in Li-bearing pegmatites from the Barroso–Alvão pegmatite field, Northern Portugal. *Canad. Miner.* **2011**. Vol. 49. P. 777–791.
- Masau M., Černý P., Chapman R. Exsolution of zirconian-hafnian wodginite from manganoan-tantalian cassiterite, Annie Claim #3 granitic pegmatite, Southeastern Manitoba, Canada. *Canad. Miner.* **2000**. Vol. 38. P. 685–694.
- Michaud J.A.S., Gumiaux C., Pichavant M., Gloaguen E., Marcoux E. From magmatic to hydrothermal Sn–Li–(Nb–Ta–W) mineralization: The Argemela area (central Portugal). *Ore Geol. Rev.* **2020**. Vol. 116. No paper: 103215.
- Michel-Lévy A., Wyart J. Sur la production artificielle simultanée de la cassitérite, de la topaze et de la cryolite. *Bull. Soc. Franç. Min.* **1947**. Vol. 70. N 1–6. P. 164–167.
- Minerals. Reference book. Vol. II. Iss. 2. Simple oxides. Moscow: Nauka, **1965**. 343 p. (in Russian).
- Möller P., Dulski P. Fractionation of Zr and Hf in cassiterite. *Chem. Geol.* **1983**. Vol. 40. P. 1–12.
- Möller P., Dulski P., Szacki W., Malow G., Riedel E. Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. *Geoch. Cosmoch. Acta.* **1988**. Vol. 52. P. 1497–1503.
- Moore F., Howie R.A. Geochemistry of some Cornubian cassiterites. *Miner. Deposita.* **1979**. Vol. 14. P. 103–107.
- Moscatti R.J., Neymark L.A. U–Pb geochronology of tin deposits associated with the Cornubian Batholith of southwest England: Direct dating of cassiterite by in situ LA-ICPMS. *Miner. Deposita.* **2020**. Vol. 55. P. 1–20.
- Murciego A., Garcia Sanchez A., Dusausoy Y., Martin Pozas J.M., Ruck R. Geochemistry and EPR of cassiterites from the Iberian Hercynian Massif. *Miner. Mag.* **1997**. Vol. 61(3). P. 357–365.
- Nambaje C., Eggins S.M., Yaxley G.M., Sajeew K. Micro-characterisation of cassiterite by geology, texture and zonation: A case study of the Karagwe Ankole Belt, Rwanda. *Ore Geol. Rev.* **2020**. Vol. 124. No paper: 103609.
- Nascimento T.M.F., Souza S.V. Mineralogy, stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{34}\text{S}$) and ^{40}Ar – ^{39}Ar geochronology studies on the hydrothermal carapace of the Igarapé Manteiga W–Sn Deposit, Rondônia. *Brazilian J. Geol.* **2017**. Vol. 47. N 4. P. 591–613.
- Neiva A.M.R. Geochemistry of cassiterite and its inclusions and exsolution products from tin and tungsten deposits in Portugal. *Canad. Miner.* **1996**. Vol. 34. N 4. P. 745–768.
- Neiva A.M.R. Geochemistry of cassiterite and wolframite from tin and tungsten quartz veins in Portugal. *Ore Geol. Rev.* **2008**. Vol. 33. N 3–4. P. 221–238.
- Neiva A.M.R., Gomes C.L., Silva P.B., Gomes M.E.P., dos Santos A.C.T. Geochemistry of granitic aplite-pegmatite dykes and sills and their minerals from the Gravano-Gouveia area in Central Portugal. *Geochemistry*. **2019**. Vol. 79. N 2. P. 221–234.
- Nekrasov I.Ya. Tin in magmatic and post-magmatic processes. Moscow: Nauka, **1984**. 238 p. (in Russian).
- Neuhaas A., Noll W. Zur Kristallchemie des Zinnsteins. *Die Naturwissenschaften*. **1949**. B. 36. H. 1. S. 26–27.
- Neymark L.A., Holm-Denoma C.S., Larin A.M., Moscati R.J., Plotkina Y.V. LA-ICPMS U–Pb dating reveals cassiterite inheritance in the Yazov granite, Eastern Siberia: Implications for tin mineralization. *Miner. Deposita.* **2021**. Vol. 56. P. 1177–1194.
- Neymark L.A., Holm-Denoma Ch.S., Moscati R.J. In situ LA-ICPMS U–Pb dating of cassiterite without a known-age matrix-matched reference material: Examples from worldwide tin deposits spanning the Proterozoic to the Tertiary. *Chem. Geol.* **2018**. Vol. 483. P. 410–425.
- Nikishina E.E., Drobot D.V. Niobium and tantalum: the state of the world market, applications, raw materials sources. Part 2. *Russian J. Non-Ferrous Metals*. **2014**. N 1. P. 29–41 (in Russian).
- Nikulin N.N. Some features of the chemical typomorphism of cassiterite and their use in the applied aspect. In: *Mineralogy of metamorphic and ore formations of the Far East*. Vladivostok: Far East Sci. Center. USSR Acad. Sci., **1981**. P. 109–118 (in Russian).
- Ollila J.T. Origin of colour zoning in cassiterites from tin deposits within the Bushveld complex, South Africa. *Bull. Geol. Soc. Finland.* **1986**. Vol. 58. N 2. P. 3–11.
- Pal D.C., Mishra B., Bernhardt H.-J. Mineralogy and geochemistry of pegmatite-hosted Sn, Ta–Nb-, and Zr–Hf-bearing minerals from the southeastern part of the Bastar–Malkangiri pegmatite belt, Central India. *Ore Geol. Rev.* **2007**. Vol. 30. N 1. P. 30–55.
- Petrochenkov D.A. Collection and jewelry cassiterites; mining prospects. *Native geology*. **2018**. N 3. P. 68–77 (in Russian).

- Pieczka A., Szuszkiewicz A., Szeleg E., Nejbert K., Lodzinski M., Ilnicki S., Turniak K., Banach M., Holub W., Michalowski P., Rozniak R. (Fe,Mn)-(Ti,Sn)-(Nb,Ta) oxide assemblage in a little fractionate portion of a mixed (NYF plus LCT) pegmatite from Pilawa Gorna, the Sowie Mts. block, SW Poland / *J. Geosci.* **2013**. Vol. 58. N 2. P. 91–112.
- Plimer I.R., Lu J., Kleeman J.D. Trace and rare earth elements in cassiterite – sources of components for the tin deposits of the Mole Granite, Australia. *Miner. Deposita.* **1991**. Vol. 26. N 4. P. 267–274.
- Popov S.D. The role of geoenergetic indicators Th, Nb, Zr, W and Ti in isomorphic substitutions in the crystal lattices of sphen and cassiterite. In: *Essays on the geochemistry of endogenous and hypergenic processes*. Moscow: Nauka, **1966**. P. 39–51 (in Russian).
- Quensel P. Minerals of the Varuträsk pegmatite. XXX. Cassiterite and stanniferous columbite. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar.* **1941**. Bd. 63. H. 3. S. 300–310.
- Raimbault L. Composition of complex lepidolite-type granitic pegmatites and of constituent columbite–tantallite, Chedeville, Massif Central, France. *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 36. P. 563–583.
- Raimbault L., Burnol L. The Richemont rhyolite dyke, Massif Central, France: A subvolcanic equivalent of rare-metal granites. *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 36. P. 265–282.
- Rao C., Wang R.C., Hu H., Zhang W.L. Complex internal textures in oxide minerals from the Nan-ping No. 31 dyke of granitic pegmatite, Fujian province, Southeastern China. *Canad. Miner.* **2009**. Vol. 47. N 5. P. 1195–1212.
- Rare metal pegmatites. Zagorsky V.E., Makagon V.M., Schmakin B.M. et al. Novosibirsk: Nauka, **1997**. 285 p. (in Russian).
- René M. Petrology, geochemistry and mineralogy of greisens associated with tin-tungsten mineralisation: Hub stock deposit at Krásno–Horní Slavkov Ore District, Czech Republic. *Contrib. Miner. Chapter 1.* **2018**. P. 1–22.
- Rizyanova N.G., Kuznetsov A.B. A new approach to ID-TIMS U–Pb dating of cassiterite on example of the Pitkyaranta tin deposit. *Dokl. Earth Sci.* **2020**. Vol. 491. N 1. P. 47–51.
- Rizyanova N.G., Skublov S.G., Cheremazova E.V. Age of hydrothermal processes in the Central Iberian zone (Spain) according to U–Pb dating of cassiterite and apatite. *J. Mining Inst.* **2017**. Vol. 225. P. 275–283 (in Russian).
- Roda-Robles E., Pesquera-Perez A., Velasco-Roldan F., Fontan F. The granitic pegmatites of the Fregeneda area (Salamanca, Spain): characteristics and petrogenesis. *Miner. Mag.* **1999**. Vol. 63. N 4. P. 535–558.
- Rub A.K., Stemprok M., Rub M.G. Tantalum mineralization in the apical part of the Cinovec (Zinnwald) granite stock. *Miner. Petrol.* **1998**. Vol. 63. P. 199–222.
- Rushton H.G. Economic geology of the decomposed columbite-bearing granites, Jos Plateau, Nigeria. *Econ. Geol.* **1956**. Vol. 51. N 4. P. 528–544.
- Ryabchikov I.D., Durasova N.A., Barsukov V.L. Physical and chemical analysis of igneous sources of tin. In: *Sources of matter and conditions of localization of tin ore deposits*. Moscow: Nauka, **1984**. P. 57–71 (in Russian).
- Saleh G.M., El Galy M.M., Obeid M.A. Geochemical characteristics and spectrometric prospecting in the muscovite-bearing pegmatites and granites, southeastern Aswan, Egypt. *Chinese J. Geochem.* **2008**. Vol. 27. N 1. P. 9–20.
- Schneider A.A. Typomorphic properties of minerals - indicators of rich mineralization. In: *Typomorphic minerals and mineral associations - indicators of the scale of natural and man-made deposits and the quality of ores*. Yekaterinburg: Inst. Geol. Geochem., Ural Branch RAS, **2008**. P. 152–154 (in Russian).
- Scrivenor J.B. The Geology of Malayan Ore-Deposits. London: Macmillan and Co., **1928**. 216 p.
- Shcherbakova M.Ya., Purvinsky O.F., Gilinskaya L.G. Study of natural cassiterite by electronic paramagnetic resonance. In: *Study of structural features of minerals by modern physicochemical methods*. Novosibirsk: Nauka, **1970**. P. 104–107 (in Russian).
- Sidorenko G.A., Alexandrova I.T., Petrova N.V. Technological mineralogy of rare metal ores. St. Petersburg: Nauka, **1992**. 236 p. (in Russian).
- Simons B., Andersen, Jens C.O., Shail R.K., Jenner F. Fractionation of Li, Be, Ga, Nb, Ta, In, Sn, Sb, W and Bi in the peraluminous Early Permian Variscan granites of the Cornubian Batholith: Precursor processes to magmatic-hydrothermal mineralization. *Lithos.* **2017**. Vol. 278. P. 491–512.
- Sinclair W.D., Kooiman G.J.A., Martin D.A., Kjarsgaard I.M. Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada. *Ore Geol. Rev.* **2006**. Vol. 28. N 1. P. 123–145.
- Singh Y., Pandit P.S.C., Bagora S., Jain P.K. Mineralogy, geochemistry, and genesis of co-genetic granite-pegmatite-hosted rare metal and rare earth deposits of the Kawadgaon area, Bastar Craton, Central India. *J. Geol. Soc. India.* **2017**. Vol. 89. No. 2. P. 115–130.
- Sokolov S.V., Nechelyustov G.N. Cassiterite from rare metal pegmatites of the Otboynoye field (Vostochny Sayan). In: *The main problems in the learning of endogenous ore deposits: new horizons*. Moscow: IGEM RAS, **2017**. P. 331–334 (in Russian).
- Solodov N.A., Semenov E.I., Burkov V.V. Geological handbook on heavy lithophilic rare metals. Moscow: Nedra, **1987**. 436 p. (in Russian).
- Soloviev S.G., Kryazhev S., Dvurechenskaya S. Geology, igneous geochemistry, mineralization, and fluid inclusion characteristics of the Kougarok tin-tantalum–lithium prospect, Seward Peninsula, Alaska, USA. *Miner. Deposita.* **2020**. Vol. 55. P. 79–106.
- Sosa G.M., Augsburger M.S., Pedregosa J. Columbite-group minerals from rare metal granitic pegmatites of the Sierra de San Luis, Argentina. *Eur. J. Miner.* **2002**. Vol. 14. P. 627–636.

Souza V.S., Botelho N.F. Composição química e isótopos de oxigênio em cassiterita e wolframita nos greisens do albita granito Palanqueta, depósito de estanho de Bom Futuro (RO). *Revista Brasileira de Geociências*. **2009**. Vol. 39. N 4. P. 695–704.

Spilde M.N., Shearer C.K. A comparison of tantalum-niobium oxide assemblages in two mineralogically distinct rare-element granitic pegmatites, Black Hills, South Dakota. *Canad. Miner.* **1992**. Vol. 30. N 3. P. 719–737

Štemprok M. Solubility of tin, tungsten and molybdenum oxides in felsic magmas. *Miner. Deposita*. **1990**. Vol. 25. P. 205–212.

Suwimonprecha P., Černý P., Friedrich G. Rare metal mineralization related to granites and pegmatites, Phuket, Thailand. *Econ. Geol.* **1995**. Vol. 90. N 3. P. 603–615.

Taylor I.R., Wall V.J. The behaviour of tin in granitic magmas. *Econ. Geol.* **1992**. Vol. 87. P. 403–420.

Tindle A.G., Breaks F.W. Oxide minerals of the separation rapids rare-element granitic pegmatite group, northwestern Ontario. *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 36. P. 609–635.

Trumbull R.B. Tin mineralization in the Archaean Sinceni rare element pegmatite field, Kaapvaal craton, Swaziland. *Econ. Geol.* **1995**. Vol. 90. P. 648–657.

Tsareva G.M., Naumov V.B., Kovalenko V.I., Tsepina A.I., Andreeva I.A. Magmatic cassiterite, wolframite, columbite and wolframoixiolite in Volyn chamber pegmatites (data from the study of inclusions in topazes). *Dokl. Earth Sci.* **1993**. Vol. 330. N 3. P. 366–368 (in Russian).

Vdovina I.A. Crystal morphology of cassiterite as one of the criteria for the economic assessment of the tin ore deposit. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1987**. N 1. P. 60–65 (in Russian).

Wang R.C., Fontan F., Monchoux P. Interrelations et évolution comparée de la cassitérite et des niobotantalates dans les différents faciès du granite de Beauvoir (Massif d'Échassières): données analytiques. *Géologie de la France*. **1987**. N 2–3. P. 237–245.

Weibel M. Amblygonite, cassiterite, and associated minerals from Caceres, western Spain. *Amer. Miner.* **1956**. Vol. 41. P. 41–48.

Wight S.A., Vicenzi E.P., Meier D.C., Benkstein K.D. An X-ray and cathodoluminescence study of cassiterite (SnO₂). *Microsc. Microanal.* **2010**. Vol. 16. P. 804–805.

Wille G., Lerouge C., Schmidt U. A multimodal microcharacterisation of trace-element zonation and crystallographic orientation in natural cassiterite by combining cathodoluminescence, EBSD, EPMA and contribution of confocal Raman-in-SEM imaging. *J. Microscopy*. **2018**. Vol. 270. N 3. P. 309–317.

Williams F.A., Meehan J.A., Paulo K.L., John T.U., Rushtan H.G. Economic geology of the decomposed columbite-bearing granites, Jos plateau, Nigeria. *Econ. Geol.* **1956**. Vol. 51. N 4. P. 303–332.

Wise M.A., Brown C.D. Chemical composition of coexisting columbite-group minerals and cassiterite from the Black Mountain pegmatite, Maine. *Eur. J. Mineral.* **2011**. Vol. 23. P. 817–828.

Xie L., Liu Y., Wang R., Hu H., Che X., Xiang L. Li–Nb–Ta mineralization in the Jurassic Yifeng granite–aplite intrusion within the Neoproterozoic Jiuling batholith, south China: A fluid-rich and quenching ore-forming process. *J. Asian Earth Sci.* **2019**. Vol. 185. No paper: 104047.

Xie L., Wang Z.J., Wang R.C., Zhu J.C., Che X.D., Gao J.F., Zhao X. Mineralogical constraints on the genesis of W–Nb–Ta mineralization in the Laiziling granite (Xiangshuiling district, south China). *Ore Geol. Rev.* **2018**. Vol. 95. P. 695–712.

Xie L., Wang R.-C., Groat L.A., Zhu J.-C., Huang F.-F., Cempírek J. A combined EMPA and LA-ICP-MS study of Li-bearing mica and Sn-Ti oxide minerals from the Qiguling topaz rhyolite (Qitianling District, China): The role of fluorine in origin of tin mineralization. *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 65. N 4. P. 779–792.

Yan Q.-H., Qiu Z.-W., Wang H., Wang M., Wei X.-P., Li P., Zhang R.-Q., Li C.-Y., Liu J.-P. Age of the Dahongliutan rare metal pegmatite deposit, West Kunlun, Xinjiang (NW China): Constraints from LA-ICP-MS U–Pb dating of columbite-(Fe) and cassiterite. *Ore Geol. Rev.* **2016**. Vol. 100. SI. P. 561–573.

Yang Y., Zhang Y., Simon A., Ni P. Cassiterite dissolution and Sn diffusion in silicate melts of variable water content. *Chem. Geol.* **2016**. Vol. 441. P. 162–176.

Yao J., Mathur R., Powell W., Lehmann B., Tornos F., Wilson M., Ruiz J. Sn-isotope fractionation as a record of hydrothermal redox reaction. *Amer. Miner.* **2018**. Vol. 103. P. 1591–1598.

Zhang L., Jiang S.-Y. Two episodic Nb–Ta mineralization events and genesis of the Zhaojinggou rare-metal deposit, north margin of the North China Craton. *Ore Geol. Rev.* **2021**. Vol. 131. No paper: 103994.

Zhang R., Lehmann B., Seltmann R., Li C. Cassiterite U–Pb geochronology constrains magmatic-hydrothermal evolution in complex evolved granite systems: The classic Erzgebirge tin province (Saxony and Bohemia). *Geology*. **2017**. Vol. 45. N 12. P. 1095–1098.

Zhang Y.H., Zhou J.X., Tan S.C., Li H.M., Hao S., Jiang Y.G., He X.H. Genesis of the oxidized Sn ores in the Gejiu district, Yunnan Province, SW China. *Ore Geol. Rev.* **2020**. Vol. 121. No paper: 103474.

Zhilinsky G.B., Kisilitsyna V.P., Kopyatkevich I.R., Lavrinenko L.I., Novitsky Yu.V. Synthetical single crystals of cassiterite. Moscow: Nauka, **1981**. 140 p. (in Russian).

Zhu Z.-Y., Wang R.-C., Che X.-D., Zhu J.-C., Wei X.-L., Huang X. Magmatic–hydrothermal rare-element mineralization in the Songshugang granite (northeastern Jiangxi, China): Insights from an electron-microprobe study of Nb–Ta–Zr minerals. *Ore Geol. Rev.* **2015**. Vol. 65. P. 749–760.

Zubkov L.B. On the forms of impurity elements in cassiterites. In: *Proc. Research and design institute of the Rare Metal Industry*. **1971**. Vol. 35. P. 41–69 (in Russian).