

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

А.В. Тлаусон

ГЕОХИМИЯ
РЕДКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ
В ГРАНИТОИДАХ

ИЗДАТЕЛЬСТВО

АКАДЕМИИ НАУК СССР

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Л. В. ТАУСОН

ГЕОХИМИЯ
РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ГРАНИТОИДАХ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА 1961

Ответственный редактор
академик А. П. В И Н О Г Р А Д О В

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы проблема геохимии редких элементов в изверженных горных породах стала одной из главных в геохимии.

Выявление закономерностей геохимической истории редких элементов при дифференциации и кристаллизации магм, помимо самостоятельного научного значения, дает возможность подойти к ряду вопросов теории рудообразования и петрогенезиса. В первую очередь это относится к проблеме генетической связи интрузий с гипогенными рудными месторождениями, а также к вопросу об источниках рудного вещества.

Усилиями многих исследователей в последние два десятилетия был накоплен большой фактический материал, характеризующий распределение редких элементов в различных изверженных горных породах и слагающих их минералах.

Автор настоящего исследования начал работы по геохимии редких элементов в гранитоидах более двенадцати лет назад, в 1947 г. Первоначально они ограничивались рассмотрением некоторых вопросов теории распределения элементов в изверженных горных породах и изучением геохимии урана в некоторых гранитоидах горного Алтая. С 1953 г. автор вместе со своими сотрудниками проводил исследование по геохимии ряда редких элементов в каледонских гранитоидах Центрального Тянь-Шаня. В течение 1953—1959 гг. автор возглавлял коллектив сотрудников Киргизской экспедиции Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Академии наук СССР.

В результате экспедиционных исследований в 1953—1958 гг. в районах Центрального Тянь-Шаня (хребты Джумгол-тау, Сев. Кавактау, Сусамырский, Киргизский, Кунгей Алатау и другие) были изучены породы главных интрузивных фаз района, их фациальные разновидности, жильные породы и разности гранитоидов, измененные постагматическими процессами. При этом было отобрано более полутора тысяч образцов и проб пород, большая часть которых в дальнейшем подверглась детальным петрографическим исследованиям, а также количественным анализам на содержание в них ряда редких элементов.

Значительная часть минералого-петрографических исследований была выполнена научными сотрудниками Б. И. Злобиным, О. Д. Ставровым и старшим лаборантом Л. С. Погибловой.

При постановке геохимических исследований мы полагали, что только количественный подход при изучении распределения редких элементов в гранитоидах и слагающих их минералах даст возможность выявить закономерности поведения этих элементов при процессах кристаллизации и дифференциации гранитоидных магм. В связи с трудностями определения малых количеств редких элементов в породах и недостаточностью сил коллектива, работавшего по этой теме, исследование было ограничено изучением распределения в гранитоидах урана, свинца, цинка, молибдена, лития, рубидия, таллия, галлия и германия.

Значительная часть исследований геохимии урана была выполнена кандидатом геолого-минералогических наук Л. Л. Леоновой. При исследованиях геохимии свинца, цинка и молибдена большое число анализов сделано Л. А. Певцовой. В исследованиях по геохимии таллия, галлия, рублидия, лития и германия принимали участие Н. Н. Бузаев, О. Д. Ставров, А. И. Кириллов, Н. В. Волкова, а также научный сотрудник МГУ Л. А. Борисенок. Большую помощь автору в аналитической работе оказали также старшие лаборанты В. И. Багреев и М. С. Горшкова.

Автор выражает искреннюю благодарность своим коллегам, без помощи которых выполнение настоящего исследования затянулось бы на долгие годы.

Обработка полученных экспериментальных данных и анализ обширного фактического материала, имеющегося в мировой литературе, позволили значительно расширить рамки исследования и подойти к выявлению общих закономерностей распределения редких элементов в процессах кристаллизации и дифференциации магм гранитоидного состава.

На всех этапах исследования автор пользовался советами и поддержкой своего учителя — академика Александра Павловича Виноградова, которому пользуется случаем выразить свою искреннюю признательность.

Автор приносит благодарность также академику Николаю Васильевичу Белову, докторам геолого-минералогических наук А. А. Беусу, В. И. Герасимовскому, А. И. Гинзбургу, В. С. Коптеву-Дворникову, А. Б. Ронову и В. В. Щербине, кандидатам геолого-минералогических наук В. Л. Барсукову и К. К. Жирову за просмотр рукописи и сделанные ценные замечания и советы.

Выполнение настоящего исследования было бы невозможно без помощи верного друга и помощника Надежды Николаевны Таусон, которой автор приносит теплые чувства своей признательности.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение закономерностей распределения редких элементов в изверженных горных породах имеет существенное значение для подхода к решению многих вопросов теории рудообразования и петрогенезиса.

Исследования геохимии редких элементов в интрузивных породах тесно связаны с вопросами металлогенической специализации магм, генетической связи интрузий с гипогенными рудными месторождениями и проблемой источников рудного вещества. При этом особенно важно знание первичного распределения редких и рудных элементов в породах для решения одной из важнейших задач современной геологии — выявления вертикальной зональности оруденения и околорудных измененных пород в рудных месторождениях. Представляется, что эта зональность должна рассматриваться как одна из главных закономерностей и основ при разработке теории новых методов поисков слепых рудных залежей и прогнозов оруденения на глубину.

Работы последних лет показали, что данные по геохимии редких элементов в изверженных горных породах могут быть с успехом применены для решения ряда проблем петрогенезиса, причем редкие элементы могут быть использованы как своего рода индикаторы процессов дифференциации магматических расплавов.

Практика показывает, что исследования по редким элементам в породах могут использоваться для уточнения магматической истории районов, расчленения магматических комплексов и установления возрастной последовательности интрузивных фаз.

В настоящее время только правильное сочетание геологического и минералого-петрографического исследований различных интрузивных комплексов с изучением геохимии редких элементов и определением абсолютного возраста входящих в них пород дает возможность достаточно полно и обоснованно решать коренные вопросы связи магматизма с металлогенией. В этом аспекте исследования геохимии редких элементов приобретают большое практическое значение для работ по геологической съемке районов, характеризующихся широким распространением магматических пород.

Говоря о первых научных исследованиях проблемы геохимии редких элементов в изверженных горных породах, мы должны обратиться к трудам основоположников геохимии В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана и В. М. Гольдшмидта. Внимание Вернадского к этой проблеме можно проследить в течение почти всей его научной деятельности. Он занимается ею с 1908 г. и в дальнейшем выполняет ряд экспериментальных исследований распространенности редких элементов в породах и минералах земной коры. Кроме того, на основании анализа имевшегося в то время фактического материала Вернадским написан ряд обобщающих работ, значимость которых сохранилась и до настоящего времени.

Исключительное значение в развитии геохимии редких элементов сыграла работа другого основоположника геохимии — В. М. Гольдшмидта.

Деятельность Гольдшмидта и его школы в Гёттингене относится к 30-м годам — периоду наиболее бурного развития геохимических идей.

Введя в геохимию представление о ионных кристаллах и взаимозамещаемости ионов в силикатных структурах, он фактически создал основы современной кристаллохимии и учения об изоморфизме. Наряду с этими фундаментальными исследованиями, создавшими кристаллохимическую основу современной геохимии, Гольдшмидт совместно со своими учениками провел большие по объему и огромные по научной значимости исследования по геохимии редких элементов в земной коре.

Он охватил своими исследованиями значительное число элементов (литий, рубидий, цезий, бериллий, скандий, галлий, германий, хром, никель, олово, серебро, золото, платина и др.). Изучая их нахождение в метеоритах, изверженных, метаморфических и осадочных породах, а также в минералах различного генезиса, Гольдшмидт создал первые, наиболее общие представления о геохимии редких элементов в земной коре.

Значение этих работ трудно переоценить. Влияние их на исследователей-геохимиков было огромно и сохранилось до настоящего времени.

Для понимания закономерностей распределения редких элементов в изверженных горных породах большое значение имели блестящие исследования А. Е. Ферсмана по геоэнергетике и теории изоморфизма.

Наибольший размах работы по геохимии редких элементов в изверженных горных породах приобрели в послевоенные годы. В этот последний период исследования развивались по трем главным направлениям.

Одни ученые, следуя классическим исследованиям Гольдшмидта, изучали нахождение того или иного элемента в различных интрузивных, эффузивных, метаморфических и осадочных породах. В этих работах рассматриваются основные черты геохимии отдельных элементов в различных геологических процессах аналогично тому, как это делал Гольдшмидт.

Подобные исследования были выполнены А. А. Сауковым по геохимии ртути, П. К. Курода и Е. Б. Санделлом по геохимии молибдена, К. Г. Ведеполем по геохимии свинца и цинка, А. А. Беусом по геохимии бериллия, Д. М. Шоу по геохимии таллия и индия и др. Все эти весьма ценные и интересные исследования, дающие представление о геохимии данного элемента в обобщенном виде, в то же время дают главным образом только качественные представления о характере распределения элементов в процессах дифференциации и кристаллизации магматических очагов.

Такие работы крайне необходимы и важны на первых этапах развития наших знаний о геохимии того или иного элемента. Однако оторванность фактического материала от конкретной геологической обстановки, характерная для некоторых из этих работ, а также качественный подход к геохимии большинства изучавшихся элементов не дают возможности вскрыть закономерности их геохимической истории на магматическом этапе с той полнотой, которая требуется в настоящее время. В то же время рассмотрение геохимии ряда элементов только с позиций изоморфизма создаст односторонность, которая маскирует действительный характер их распределения по минералам изверженных горных пород.

Наряду с указанными исследованиями в послевоенное время начали проводиться изыскания по геохимии ряда редких элементов в отдельных регионах или генетически связанных сериях пород. Эти исследования могут рассматриваться как второе направление в проблеме редких элементов. Первым крупным достижением в этом аспекте является труд С. Р. Ноккольдса и Р. Л. Митчелла «Геохимия некоторых каледонских

интрузивных пород: исследование связи между основными и рассеянными элементами изверженных пород и их минералов», ставшая классическим образцом исследований в этом направлении. Примерами таких работ являются также труды Л. Р. Уэйджера и Р. Л. Митчелла; С. Р. Ноккольдса и Р. Аллена и многих других.

Исследования по геохимии редких элементов в генетически связанных сериях пород базируются на конкретном геологическом материале и дают возможность более глубоко раскрывать геохимические закономерности поведения редких элементов на магматическом этапе. Они позволяют не только установить общие тенденции в поведении этих элементов при процессах дифференциации и кристаллизации магм, но и показать количественную сторону их распределения при этих процессах. Весьма важным разделом таких исследований является изучение форм нахождения некоторых редких элементов в породах. Эти работы в настоящее время наиболее перспективны, они отвечают основным задачам проблемы редких элементов в целом.

Однако необходимо заметить, что ценность некоторых работ этого второго направления снижается полуколичественным характером аналитических данных. Чаще всего это замечание может быть отнесено к работам, в которых основным аналитическим методом принят спектральный.

При анализе полученных результатов в ряде работ о кристаллохимическом родстве элементов судят только по формальной близости размеров ионных радиусов, а к распределению элементов по минералам пород подходят только с позиций изоморфизма, что безусловно в настоящее время уже недостаточно.

Значение исследований третьего направления состоит в том, что общие вопросы распределения редких элементов в изверженных горных породах рассматриваются с позиций законов современной химии и физико-химии. Теоретическая направленность таких работ позволяет полнее вскрывать причинные связи между элементами и объяснять наблюдаемые особенности распределения редких элементов. К таким работам могут быть отнесены исследования Н. В. Белова, Л. Х. Аренса, В. И. Лебедева, А. Е. Рингвуда, Г. Рамберга и др.

Особенно важно кристаллохимическое направление Н. В. Белова, которое позволяет подходить более обоснованно к решению вопросов об условиях вхождения тех или иных редких примесей в минералы изверженных горных пород.

Проблема геохимии редких элементов в изверженных горных породах чрезвычайно обширна. Главной ее задачей является выявление закономерностей геохимической истории элементов при процессах формирования отдельных типов пород с учетом не только магматического, но и постмагматического этапов их истории. Поэтому, учитывая глубину и масштабы проблемы, можно сказать, что несмотря на усилия многих исследователей мы находимся еще в начале пути к ее решению.

Рассматривая вопросы геохимии редких элементов в гранитоидах, прежде всего необходимо заметить, что геохимическая история элементов в каждом случае органически связана с генезисом гранитов, т. е. для ряда случаев она будет различна.

В настоящее время считают, что гранитоиды могут образовываться различными способами. Первым, наиболее типичным и распространенным способом принимается образование генетически связанных серий гранитоидов в результате дифференциации крупных магматических очагов гранитоидного состава. В этом случае главным является процесс дифференциации и кристаллизации магмы кислого состава. Гранитоиды,

образовавшиеся таким путем, могут рассматриваться как граниты чистой магматической линии.

При внедрении магмы в верхние структурные этажи и образовании интрузивов небольших размеров условия образования гранитоидов меняются. При этом способом ведущими являются уже не процессы дифференциации, а процессы гибридизма, по своей сути противоположные дифференциации. Естественно, что закономерности геохимической истории редких элементов в них будут также отличаться от тех, которые свойственны гранитоидам чистой линии.

Образование некоторых гранитных массивов может быть связано с процессами дифференциации щелочных и основных магм. В ряде случаев дифференциация щелочных магм заканчивается образованием субщелочных гранитоидов, редкоэлементный состав которых существенно отличается от состава нормальных гранитов чистой линии. Наконец, доказанным является и метасоматический путь образования гранитоидов.

Геохимическая история редких элементов в метасоматических гранитах, естественно, будет иметь свои особенности и, вероятно, значительно отличается от геохимии этих элементов в гранитоидах, образовавшихся магматическим путем.

Установление закономерностей геохимической истории редких элементов при процессах образования гранитоидов возможно только при учете особенностей доминирующего процесса в их формировании.

В случае крупных батолитообразных интрузивных тел доминирующая роль принадлежит процессу дифференциации. Поэтому в случае гранитоидов «чистой линии» нужно прежде всего изучать особенности распределения редких элементов в единой серии пород, что отвечает их поведению в процессе дифференциации и кристаллизации кислой магмы.

Процессы гибридизма, осложняющие распределение редких элементов и играющие в батолитообразных интрузивах подчиненную роль, на первых этапах исследований могут не приниматься в расчет.

В малых интрузивах, сформировавшихся на меньших глубинах, вероятнее всего будут доминировать процессы гибридизма. Поэтому при изучении закономерностей распределения редких элементов в процессе формирования этих интрузивов главное внимание должно быть уделено изучению пространственного распределения элементов, позволяющего полнее раскрыть их поведение при развитии процессов гибридизма. В этом случае процессы дифференциации должны рассматриваться как второстепенные факторы и не приниматься во внимание.

Иными словами, на начальных этапах исследований должны изучаться закономерности, свойственные главному, доминирующему процессу. Более того, при современном уровне знаний изучать одновременно на одном и том же объекте поведение редких элементов при процессах дифференциации, гибридизма и метасоматоза, по мнению автора, невозможно, а в ряде случаев может оказаться методологически неправильно.

Приступая к исследованиям геохимии редких элементов в изверженных горных породах, автор считал первоочередной задачей выявление закономерностей распределения редких элементов в наиболее типичных гранитоидах, образовавшихся в результате дифференциации крупного магматического очага гранитоидного состава. Для этого в 1953 г. было начато исследование геохимии редких элементов в каледонских гранитоидах Центрального Тянь-Шаня. Это многолетнее исследование ставило своей целью количественное изучение особенностей распределения ряда редких элементов по минералам гранитоидов различной структуры и состава, выявление особенностей геохимической истории изучавшихся редких элементов при процессах дифференциации магм грани-

тоидного состава и металлогенической специализации каледонских интрузий, развитых на площади более 10 000 км². Полевые наблюдения и лабораторные исследования сопровождались постановкой экспериментальных работ по установлению форм вхождения ряда рудных элементов в гранитоидах.

При этом основное внимание было уделено изучению распределения рудных (уран, свинец, цинк, молибден) и рассеянных (таллий, литий, рубидий, галлий и германий) элементов. Для некоторых из них (свинец, цинк, таллий, галлий, отчасти уран и литий) количественные данные, отражающие особенности их поведения при процессах дифференциации и кристаллизации магматических расплавов гранитоидного состава, были получены впервые.

Район Центрального Тянь-Шаня был избран потому, что он представляет собой область развития крупных хорошо раздифференцированных гранитоидных интрузивных тел, в которых очень слабо проявились постмагматические процессы. Кроме того, высокогорный рельеф района исследований давал возможность широкого площадного изучения хорошо отпрепарированных гранитных площадей, причем благодаря глубоко врезанным долинам горных рек можно было наблюдать вертикальные разрезы изучаемых интрузивов, достигающие интервала 1200—1500 м. Исследовавшиеся гранитоиды были изучены петрографически, причем значительное внимание было обращено на количественную характеристику их минерального и химического состава. К исследованиям на редкие элементы привлекались только те образцы, которые при петрографическом изучении не показали сколько-нибудь значительного изменения в результате наложения постмагматических процессов.

Районы Центрального Тянь-Шаня относятся к северной структурно-фациальной зоне горного сооружения одноименного названия, отделяющейся от южной зоны рядом крупных глубинных разломов, система которых известна под названием «важнейшей структурной линии Тянь-Шаня» (по В. А. Николаеву). По схеме этого исследователя в Северном Тянь-Шане выделяются две основные структурно-фациальные зоны второго порядка: область Талассо-Сусамырских поднятий, являющихся ядром каледонских антиклинальных структур, и область Чу-Илийских депрессий с проявлениями варисской складчатости (фиг. 1).

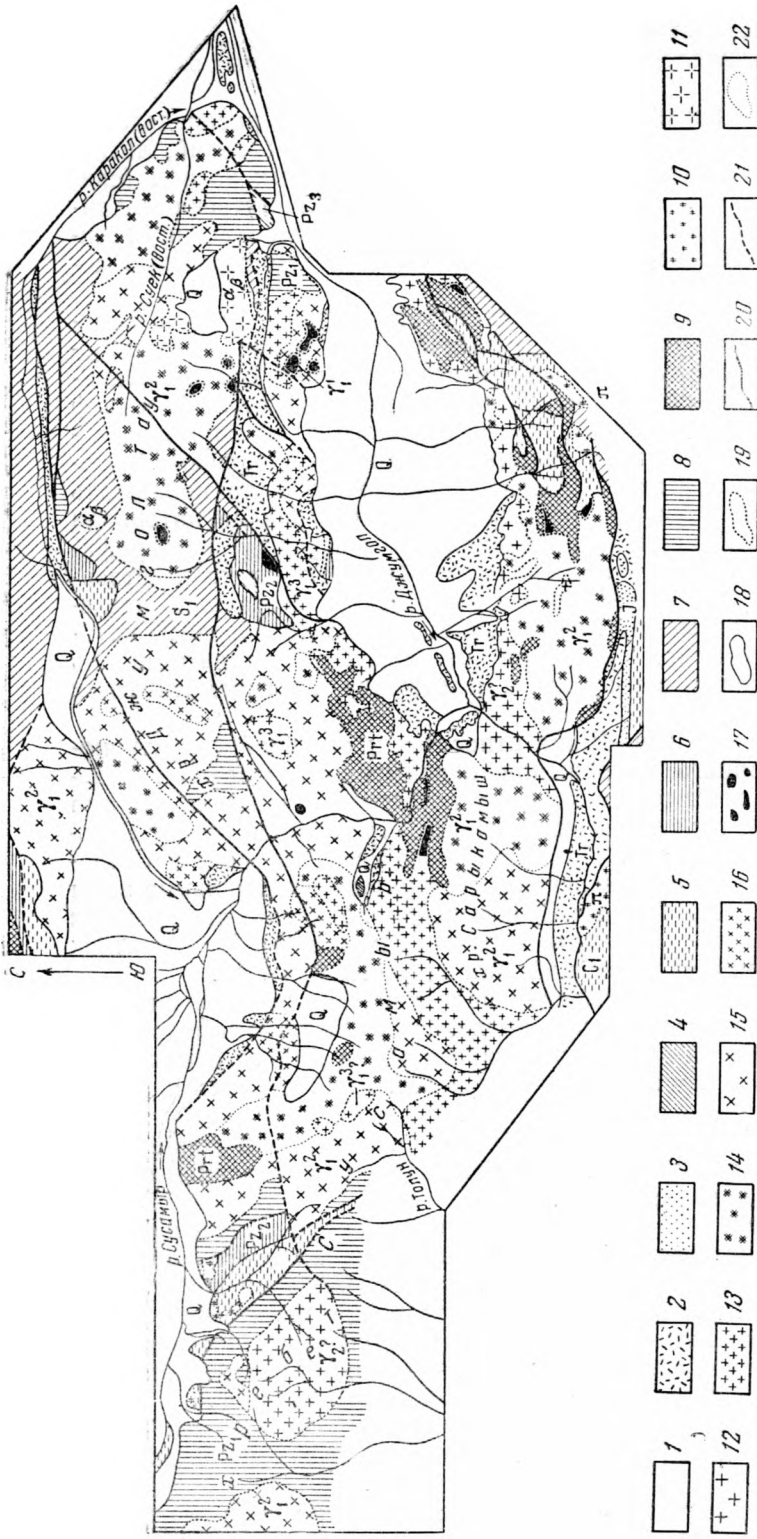
Для области Талассо-Сусамырских поднятий геосинклинальный режим характерен в протерозое и нижнем палеозое. Мощности отложений протерозоя в центральной части этой области равна 7000 м, а мощность отложений ордовика в восточной и северо-восточной ее частях достигает 4000 м.

Геосинклинальный этап развития области завершился в конце ордовика интенсивной складчатостью, сопровождавшейся внедрением огромных по размерам масс гранитоидов.

Сформировавшееся таким путем каледонское ядро в течение длительного времени существовало в виде геоантиклинального поднятия. Геосинклинальный режим сохранялся в зоне Чу-Илийских депрессий и по южной периферии антиклинального ядра в пределах Чаткало-Нарынской зоны. Развитие этих геосинклинальных зон закончилось в верхнем палеозое интенсивной складчатостью и внедрением небольших по размеру интрузивных тел гранитоидного и сиенитового составов.

После варисского тектоно-магматического цикла вся область Северного Тянь-Шаня становится типичной геоантиклинальной зоной подвижного пояса.

В мезозое и кайнозое здесь наблюдается развитие ряда локальных прогибов — межгорных депрессий, заполнявшихся мощными толщами



Фиг. 1. Геолого-петрографическая схема центральной и восточной частей Суземырского батолита. Составлена на основе материалов К. Д. Помазкова, Т. А. Додоновой, Е. И. Зубцова, Ю. К. Алексеева, Э. У. Курашнина, Н. В. Иванова, Е. Н. Горещкой с дополнениями Л. В. Таусона и Б. И. Злобина, 1939—1960 гг.

Вмещающие породы: 1 — О, четвертичные аллювиальные галечники, пролювий, флювиогляциальные образования; 2 — Тг, третичные гравелиты и песчаники, глины, солончковые мергели; 3 — 1, юрские гравелиты и песчаники, алевролиты, глины, бурые угли; 4 — Рз3, верхнепалеозойские конгломераты, песчаники, углистые сланцы, аргилитовые порфириты и их туфы; 5 — С1, нижнекаменноугольные красноцветные песчаники и алевролиты, конгломераты, линзы известняка; 6 — Рз2, среднепалеозойские ортоклазовые порфириты, албидиолиты, различные порфириты и туфы, песчаники и конгломераты; 7 — S1, нижний силур, суричучо-красные песчаники, алевролиты, конгломераты, серицит-хлоритные сланцы, диабазы, мраморизованные известняки; 8 — Pz1, нижние палеозойские метаморфические сланцы, песчаники, мраморы, аргилитовые порфириты; 9 — Pz1, протерозойские очковые и мелкозернистые гнейсы, гранитоидеисы, биотитовые сланцы, филлиты, роговики, мраморы; 10 — П, мощные дайки и малые интрузии гранит-порфиров и альбит-порфиров; 11 — α, β снежно-диориты, калиевые пироксен-биотитовые сиениты. Постельные жессидуритские интрузии; 12 — V2, крупнокристаллические биотитовые сланцы, филлиты, роговики, мраморы. Аляскиотовыми разновидностями; третья фаза внедрения; 14 — V2, порфиритовые фации гранодиоритов с подчиненным развитием тоналитов, адамеллитов и гранитов; вторая фаза внедрения (главная); 15 — V1, порфиритовые фации гранитов и адамеллитов с подчиненным развитием гранодиоритов; 16 — V1, среднезернистые фации плагиоклазовых гранитов и адамеллитов; 17 — V1, амфиболитизированное габбро габбро, габбро-диориты, диориты и кварцевые диориты; первая фаза внедрения. Прочие обозначения: 18 — стратиграфические контакты; 19 — эруптивные контакты; 20 — разломы; 21 — предполагаемые разломы; 22 — границы интрузивных фаций.

терригенных осадков. В это же время в пределах Тянь-Шаня имеют место интенсивные тектонические движения, приведшие к образованию глыбовых структур, создавших все своеобразие высокогорного рельефа этого района.

Изверженные горные породы каледонского возраста развиты в области Талассо-Сусамырских поднятий чрезвычайно широко. Они обнажаются почти на трех четвертях площади района. Наибольшим распространением среди них пользуются породы гранитоидного и гранодиоритового составов. Как правило, все каледонские интрузивы, вытянуты в ширтном направлении, согласно с каледонскими структурами. В настоящее время на основании изучения каледонских гранитоидных интрузивов может быть выделен главный каледонский интрузивный комплекс, состоящий из нескольких интрузивных фаз, и более поздняя некаледонская фаза, представленная крупнозернистыми гранитоидами Боортеке-Кавакского типа. В главном интрузивном комплексе выделяются три интрузивные фазы:

I фаза — штоки и ксенолиты габбро-диоритов, диоритов и других более щелочных разновидностей основных и средних пород;

II фаза — батолитообразная интрузия серых порфировидных и неравнозернистых гранитов, адамеллитов, гранодиоритов, тоналитов и кварцевых диоритов.

III фаза — массивы лейкократовых серых, розовых и красных среднезернистых гранитов.

Жильная серия представлена жильными гранитами и гранитаплитами.

Наибольшим распространением в районе пользуются гранитоиды второй фазы главного каледонского комплекса. Наличие среди гранитоидов этой главной фазы значительного количества ксенолитов, широкое развитие шлировых образований и развитие гибридных разновидностей кварцевых диоритов и тоналитов свидетельствуют, с одной стороны, об относительно неглубоком эрозионном срезе интрузивных тел, а с другой — о сравнительно пологом характере их кровли. Повсеместно эти гранитоиды имеют весьма характерный облик. Это крупнокристаллические породы, в неизменных разностях розовато-серого цвета, с порфировидными выделениями калиевого полевого шпата. Количество и размеры вкрапленников колеблются, составляя 10—30% объема породы при размерах 2—4 см (по длинной оси зерна). В центральных частях батолита порфировидность выражена слабее.

Минеральный и химический состав гранитоидов этой фазы подвержен значительным колебаниям. Наиболее распространены гранодиориты с постепенными переходами в адамеллиты и граниты. При этом все гранитоиды могут быть разбиты на две группы. Породы первой группы, представленные в основном гранодиоритами, наиболее широко распространены и приурочены преимущественно к периферическим частям батолита. Во второй группе пород наибольшее распространение имеют адамеллиты и неравнозернистые граниты. Эти разности приурочены к центральным частям интрузива.

В гранодиоритовых разностях плагиоклазы резко преобладают над калиевыми полевыми шпатами, в то время как в адамеллитах и гранитах их содержание примерно одинаково. В гранодиоритах плагиоклазы представлены обычно андезином, а в гранитах олигоклазом. Плагиоклазы широкопризматической формы обладают довольно хорошо выраженным идиоморфизмом по отношению к кварцу, биотиту и микроклину основной массы. Буровато-зеленая роговая обманка является обычной составной темнопетлевой частью в тоналитах, гранодиоритах, реже в адамеллитах. Как правило, она образует удлиненные призматические кристаллы и находится в тесной ассоциации с плагиоклазами и биотитом,

листочки которого обычно ксеноморфны. В гранодиоритовых разностях содержание биотита обычно составляет 7—8%, а роговой обманки 1—2%. В гранитных разностях содержание биотита не превышает 4—5%, а роговая обманка практически отсутствует. Кварц, составляющий от $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{3}$ породы, образует крупные и мелкие ксеноморфные или округлые зерна, чистые от включений и обладающие зачастую волнистым или мозаичным угасанием.

Калиевый полевой шпат вкрапленников представлен микроклином с плохо выраженной микроклиновой решеткой. В основной массе решетчатый микроклин более распространен, причем в гранодиоритах и адамеллитах он резко ксеноморфен к плагиоклазам основной массы и создает местами типичные монзонитовые структуры. Обычными акцессорными минералами гранитоидов главной фазы являются сфен, ортит, циркон, магнетит и апатит. При этом содержание акцессорных минералов, за исключением сфена, не испытывает резких и очень значительных колебаний.

Граниты третьей интрузивной фазы главного комплекса представлены характерными розовыми, красными, реже серыми среднезернистыми породами существенно лейкократового облика. Структурной особенностью этих гранитов является своеобразное взаимоотношение кварца и микроклина. Изометричные зерна дымчатого кварца образуют в породе отдельные скопления. Зерна кварца, как правило, разделены ксеноморфными выделениями калиевого полевого шпата. Решетчатый микроклин значительно пертитизирован толсто-шнуровидным позднемагматическим альбитом. Содержание микроклина около 40%. Плагиоклаз представлен олигоклазом, до альбита в количестве 20—25%. Кварца обычно около 35%. Биотит содержится в количестве 1—2%; его листочки обладают резко выраженным плеохроизмом. Акцессорные минералы (магнетит, ортит, сфен, циркон и апатит) содержатся в меньших количествах, чем в гранитоидах главной фазы. Кроме того, в протолочках этих гранитов встречаются отдельные зерна акцессорного ураноторита, а также листочки молибденита, кубики пирита и зерна флюорита.

Неокаледонская фаза гранитов Боортеке-Кавакского типа представлена массивными крупнокристаллическими породами светло-розового цвета. Калиевый полевой шпат, составляющий 35—40% породы, представлен микроклином. Он характеризуется наличием полосчатого пертита распада и нередко с краев обрастает олигоклаз-альбитом. Кварц, составляющий обычно около 30% породы, образует чистые крупные зерна изометрической формы с нормальным и реже волнистым угасанием.

Плагиоклазы (олигоклаз-андезин) обычно составляют около 25% породы. Наиболее типичным минералом темноцветной части является черно-бурый биотит, образующий крупные пластинки и содержащийся в количестве 3—4%. Роговая обманка обыкновенного типа встречается во всех разностях этой фазы, но содержание ее обычно не превышает 1%.

Акцессорные минералы представлены магнетитом, ортитом, сфеном, цирконом и апатитом. В протолочках гранитов встречаются единичные листочки акцессорного молибденита и знаки самородного свинца.

Выделение неокаледонской фазы гранитов, объединявшихся ранее с лейкократовыми гранитами третьей фазы главного комплекса, стало возможным только после наших исследований геохимии редких элементов и определения их абсолютного возраста.

Последним членом ряда гранитоидов главного каледонского интрузивного комплекса, представленного Сусамырским батолитом, являются жильные породы, среди которых преобладают разности аплитового типа. Особенностью вещественного состава этих пород является непо-

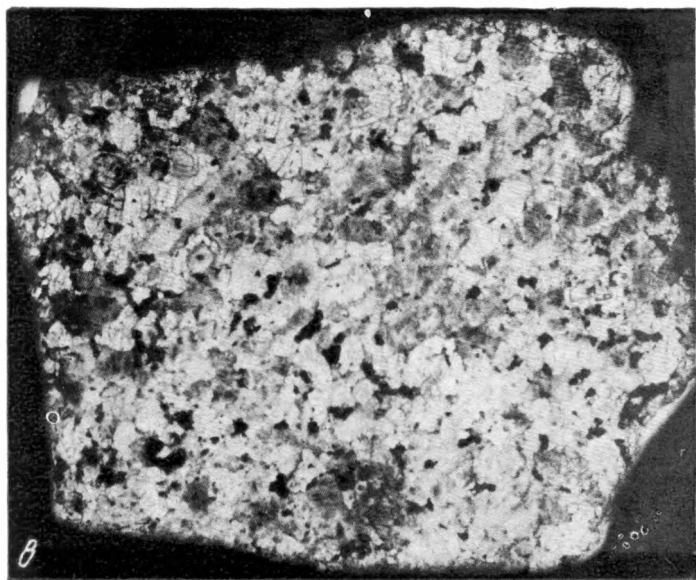
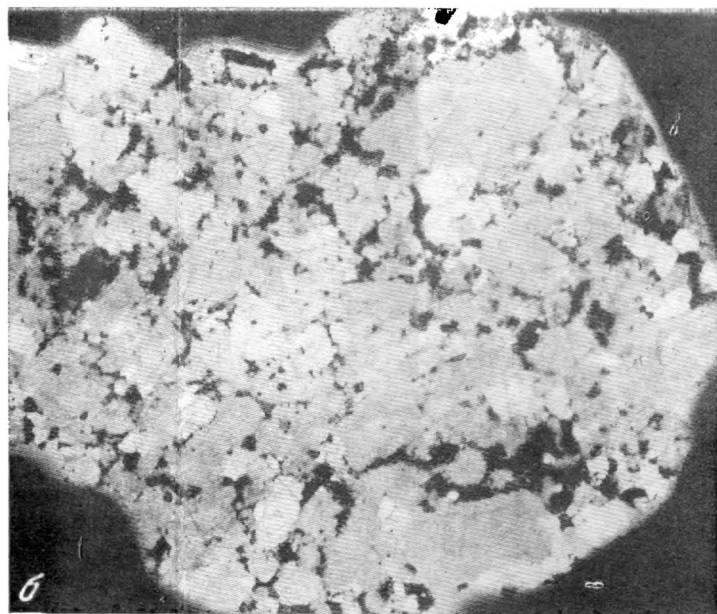
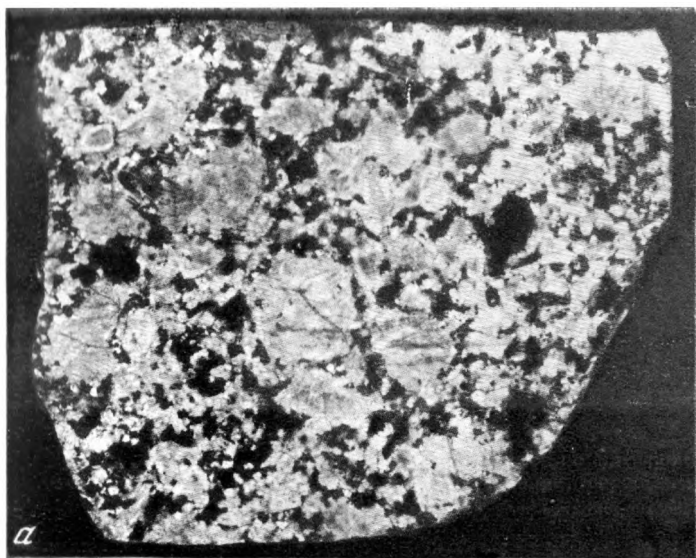


Рис. 2. Фотографии больших шлифов образцов пород главных интрузивных фаз каледонских гранитоидов Сусамырского батолита. В проходящем свете; светлое — кварц; серое — полевые шпаты; темное — темноцветные минералы; натур. вел.: а — меланократовый гранодиорит; б — порфирированный гранодиорит; в — лейкократовый гранит; г — биотитовый гранит. Бортюке-Кавакского типа

Минеральный состав гранитоидов Сусамырского батолита

| № образца | Порода | Место взятия образца | Минеральный состав, вес. % | | | | | | | | | |
|-----------|--------------------------------|----------------------|----------------------------|------------------------|-------|--------|-------------------------|---------------|------|-------|-------------|-------------|
| | | | Плагио- клас | Кальце- вый шпат | Кварц | Биотит | Рогово- обман- ка | Магне- зит | Сфен | Ортит | Циркон | Апатит |
| 241 | Резкопорфировидный гранодiorит | Хребет Сев. Кавактау | 54,8 | 12,2 | 18,6 | 10,0 | 4,2 | 0,12 | 0,40 | 0,09 | 0,02 | 0,09 |
| 3т/53 | Слабопорфировидный гранодiorит | » Джумгол | 50,9 | 12,8 | 26,3 | 9,4 | — | 0,34 | 0,02 | 0,09 | 0,03 | 0,04 |
| 1209 | Порфировидный адеметлит | » Сарыкамыш | 36,8 | 29,7 | 23,4 | 7,9 | 1,1 | 0,32 | 0,46 | 0,011 | 0,02 | 0,04 |
| 238 | Порфировидный гранодiorит | » Сарыкамыш | 44,2 | 19,3 | 27,5 | 7,2 | 0,9 | 0,21 | 0,27 | 0,03 | Не подсчит. | Не подсчит. |
| 1254 | Неравномернозернистый гранит | » Джумгол | 28,2 | 31,3 | 35,3 | 3,7 | — | 0,66 | 0,22 | 0,04 | 0,01 | 0,04 |
| 2т/54 | Порфировидный гранит | » Сусамыр | 27,1 | 34,6 | 33,5 | 4,25 | 0,1 | 0,11 | 0,07 | 0,06 | 0,02 | 0,015 |
| XX | Лейкоократовый гранит | Гора Актобе | 22,0 | 40,8 | 35,5 | 1,5 | — | 0,40 | — | 0,02 | 0,015 | 0,004 |
| VII | То же | Хребет Джумгол | 23,3 | 40,0 | 33,6 | 2,8 | — | 0,29 | 0,41 | 0,04 | 0,015 | 0,004 |
| 1265 | Биотитовый гранит | » Сусамыр | 24,0 | 41,0 | 30,0 | 3,6 | 1,0 | 0,04 | 0,11 | 0,15 | 0,04 | 0,02 |
| 1259 | Боортеке-Кавакского типа | » Сусамыр | 28,0 | 37,0 | 30,8 | 2,6 | 0,9 | 0,3 | 0,15 | 0,08 | Не подсчит. | Не подсчит. |
| VI | То же | » Сев Кавактау | 25,3 | 36,3 | 34,3 | 2,7 | 1,8 | 0,24 | 0,11 | 0,16 | 0,03 | 0,01 |

Примечание. Сфен, ортит, циркон и апатит подсчитывались отдельно в больших шлифах.

стоянство количественных соотношений кварца, калиевого полевого шпата и кислого плагиоклаза при почти полном отсутствии биотита и резком обеднении аксессуориями.

Минеральный состав описываемых гранитоидов представлен в табл. 1, а их макроскопический облик показан на фиг. 2.

Приведенная выше краткая характеристика гранитоидов Сусамырского батолита, представляющих главный каледонский комплекс гранитоидов этого района, показывает, что здесь имеется хорошо раздифференцированный интрузив гранитоидов, на примере которого могут быть с успехом выявлены основные особенности геохимической истории редких элементов при процессах дифференциации и кристаллизации гранитоидных магм. С этой целью в гранитоидах Сусамырского батолита было изучено распределение редких элементов.

Выбор элементов определялся, с одной стороны, их типичностью для данного ряда пород, а с другой — аналитическими возможностями. В итоге в изучавшихся гранитоидах рассматривалось распределение свинца, цинка, молибдена, урана, лития, рубидия, таллия, галлия и германия. Первые четыре элемента являются представителями рудных элементов, а остальные в своей геохимической истории очень тесно связаны с петрогенными элементами.

Изучение распределения редких элементов по минералам пород позволило выявить особенности их поведения при кристаллизации гранитоидных магм.

Вместе с тем эти исследования дали возможность установить существование для рудных элементов (уран, свинец, цинк, отчасти молибден) различных форм нахождения и количественно оценить соотношение последних.

Определение содержания редких элементов в многочисленных образцах (главных интрузивных фаз) из комплекса гранитоидов Сусамырского батолита позволило выявить основные закономерности поведения редких элементов при дифференциации магмы в этом крупном теле гранитоидного состава, а также установить особенности распределения в нем ряда отдельных редких элементов.

Сопоставление полученных результатов с данными других исследователей, известными из обширной мировой литературы, по этому вопросу, при дополнении этих материалов некоторыми сведениями по геохимии олова, ниобия, тантала, редкоземельных элементов и циркония, позволило подойти к формулированию ряда общих закономерностей поведения редких элементов при образовании гранитоидов в результате кристаллизации гранитных магм.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ ГЕОХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Исследования геохимии редких элементов в изверженных горных породах в последние годы привлекли внимание многих специалистов этой области. При этом характерно не только применение различных методов исследования, но и различный методический подход к решению поставленных задач. Для этого важнейшего направления геохимии свойственно не только отсутствие единообразной методики исследований, но и единой терминологии. Нет даже достаточно полного определения такого понятия, как «редкий элемент». В связи с этим различные авторы называют элементы, встречающиеся в породах в малых количествах «малыми», «второстепенными», «trace-элементами», «акцессорными», «рассеянными», «элементами-примесями» и т. д.

Некоторые авторы указывают на изменчивость критериев, определяющих понятие «редкий элемент». Например, В. В. Щербина [170] указывает, что «само понятие редкого элемента и по сей день является достаточно условным и неопределенным, зависящим от уровня специальных геологических исследований и поисково-разведочных работ, от состояния техники, экономики и степени использования того или иного элемента из числа тех, которые относительно мало распространены в земной коре». Естественно, что подобный подход к определению понятия «редкий элемент» может только затруднить решение этого вопроса.

При определении этого понятия в геохимическом смысле нужно прежде всего помнить, что в образованиях разного генезиса один и тот же элемент может играть разную роль. Например, для изверженных горных пород свинец будет являться редким элементом, а в полиметаллических месторождениях он будет одним из главных. В то же время висмут будет являться редким как в породах, так и в полиметаллических рудах.

При таком подходе «редким элементом» может быть назван такой элемент, который не является одним из ведущих конституентов главных минералов данной минеральной ассоциации.

Таким образом, в изверженных горных породах редкими элементами могут считаться все элементы периодической системы Д. И. Менделеева, исключая такие петрогенные элементы, как кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий и калий, которые являются конституентами породообразующих минералов. Естественно, что геохимическая систематизация редких элементов в изверженных горных породах требует какого-то разделения их на группы, отличающиеся по форме и характеру их распределения в составе пород. Рассматривая редкие элементы изверженных горных пород с этой точки зрения, можно наметить три группы элементов, которые имеют отличный по группам, но сходный в пределах групп характер нахождения в породах.

К *первой группе* могут быть отнесены элементы, характеризующиеся в значительной степени литофильными свойствами, кристаллохимически и геохимически близкие к породообразующим элементам и находящиеся в породах преимущественно в виде изоморфной примеси в породообразующих минералах. Обычно они не образуют собственных минералов и не дают высоких концентраций в тех минералах, где они находятся в виде изоморфной примеси. Наиболее типичными представителями этой группы элементов являются литий, рубидий, цезий, бериллий, стронций, барий, скандий, галлий и германий. В соответствии с характером распределения в породах они могут быть названы *рассеянными элементами*.

Все они имеют близкий к породообразующим элементам характер связей с кислородом, почти равную с ними электроотрицательность и низкие потенциалы ионизации.

Кроме типичных представителей группы рассеянных элементов, существуют элементы, которые по характеру распределения при кристаллизации магматических расплавов приближаются к ним. Сюда могут быть отнесены такие элементы, как таллий, ванадий и в меньшей степени никель и кобальт.

Во *вторую группу* редких элементов могут быть объединены те из них, которые в гранитоидах образуют собственные акцессорные минералы или находятся в породах преимущественно в виде изоморфной примеси в акцессорных минералах. Большинству из них не свойственна тесная связь с породообразующими элементами. В связи с этим они только в ограниченных количествах входят в качестве примеси (изоморфной) в породообразующие минералы или вообще не входят в них. Наиболее типичными представителями этой группы элементов являются редкие земли, иттрий, цирконий, гафний, торий и в несколько меньшей степени ниобий и тантал. В соответствии с особенностями распределения в породах эти редкие элементы могут быть названы *акцессорными*.

Для одних элементов этой группы характерно то, что их собственные минералы в гранитоидах чаще всего представляют собой силикатные постройки (цирконий, торий). В несколько меньшей степени это фосфаты и титанаты (редкие земли) или окислы (титан, ниобий, тантал).

К этой группе элементов частично может быть отнесен и уран, который в значительной массе входит в качестве изоморфной примеси в акцессорные минералы гранитоидов. Однако с большим основанием этот редкий элемент может быть отнесен к третьей группе элементов, характерной особенностью которых является то, что почти все они по своим кристаллохимическим и геохимическим свойствам существенно отличаются от рассеянных или акцессорных элементов. Они характеризуются высокими значениями электроотрицательности и, следовательно, большей степенью ковалентности связей с кислородом, а также высокими значениями потенциалов ионизации.

Наиболее типичными представителями *третьей группы* редких элементов являются — свинец, цинк, медь, молибден, кадмий, серебро и др. и в несколько меньшей степени олово, вольфрам и уран.

Характерной чертой их нахождения в изверженных горных породах является то, что почти все они встречаются не в одной, а в различных формах. С одной стороны, они входят как изоморфная примесь в породообразующие и акцессорные минералы, с другой — образуют микроскопические и субмикроскопические выделения собственных минералов, а иногда имеют форму молекулярного или атомарного рассеяния. Состав этих выделений может отвечать либо окислам и простым кислородным солям у элементов, обладающих большим сродством к кислороду, либо сульфидам у элементов, обладающих большим сродством к сере. Таким образом, наличие в породах нескольких форм нахождения этих элемен-

тов, особенно формы окислов и сульфидов, определяет необходимость выделения их в особую группу — группу *рудных элементов*.

Отметим, что предлагаемое подразделение редких элементов на рассеянные, рудные и аксессуарные достаточно условно и ни в коей мере не должно рассматриваться как своего рода геохимическая классификация элементов. В выделенных группах элементы объединены только по принципу общности характера распределения (и отчасти форм вхождения) их по минералам изверженных горных пород. Поэтому отнесение, например, бария или бериллия к группе рассеянных элементов изверженных горных пород означает только то, что основная масса их атомов при кристаллизации магм рассеивается в виде изоморфной примеси в породообразующих минералах (полевых шпатах).

Приведенная систематизация редких элементов по трем группам сделана нами в целях удобства изложения приводимого фактического материала.

Методика исследований геохимии редких элементов в изверженных горных породах, как известно, не отражена никем до настоящего времени. Проводившиеся в свое время В. М. Гольдшмидтом и его последователями исследования обычно выполнялись в следующем плане: после рассмотрения методики анализа приводились данные о содержании изучаемого элемента в ряде образцов основных, средних, кислых и щелочных изверженных горных пород, а также в отдельных минералах из них.

При этом чаще всего использовался в значительной мере случайный генетически не связанный, взятый из самых различных мест и лишенный необходимой геологической характеристики каменный материал. Далее в таких работах приводились данные о распространении изучаемого элемента в минералах пегматитов, пневматолитов и других постмагматических образований, а затем — содержание элемента в осадочных породах разного типа.

Исследования подобного типа естественны для первых этапов изучения геохимии редких элементов. Они давали самые общие качественные представления о геохимической истории редких элементов в различных геохимических процессах. Однако в настоящее время этого уже недостаточно.

Например, современное изучение геохимии редких элементов в магматическом процессе требует не только выявления закономерности распределения этих элементов в минералах изверженных пород, т. е. при кристаллизации магматических расплавов, но также установления особенностей их поведения при дифференциации магматических очагов различного состава.

Такого рода исследования требуют прежде всего количественного подхода и изучения генетически связанных серий пород. При этом в зависимости от характера объектов исследования будут меняться методы изучения.

При изучении серий пород, образовавшихся в процессе магматической кристаллизационной дифференциации, методика исследования геохимии редких элементов будет отличаться от методики изучения серий пород, возникших метасоматическим путем или в результате гибризма.

Правда, во всех случаях в исследованиях сохранятся и некоторые общие методы и подходы. Общие пути характерны для исследований закономерностей распределения редких элементов по минералам пород и изучения в последних форм нахождения редких элементов.

Геохимические исследования должны базироваться на качественном и достаточно полном геолого-петрографическом изучении пород района,

особенно его интрузивных комплексов. При изучении геохимии редких элементов в генетически связанных сериях пород прежде всего требуется весьма тщательный отбор каменного материала. С другой стороны, неизменным требованием при отборе образцов горных пород является выбор типичных представителей различных интрузивных фаз и фаций, в минимальной степени затронутых постмагматическими процессами и процессами выветривания.

Естественно, что в измененных разностях пород первичное распределение редких элементов будет нарушено в результате привноса или выноса изучаемых элементов, и они не пригодны для геохимического изучения в свете поставленных задач.

При визуальном изучении гранитоидов в поле невозможно оценить масштабы и глубину вторичных изменений. Поэтому необходима предварительная проверка отобранного материала под микроскопом. Только после подобного строгого отбора каменного материала и получения достаточно детальной геологической характеристики изучаемого интрузивного комплекса возможно проведение геохимических исследований.

При рассмотрении методических сторон таких геохимических исследований возникает вопрос об их масштабности и частоте отбора образцов.

В связи с этим необходимо иметь в виду, что, помимо специфических задач выявления закономерностей распределения редких элементов в изверженных горных породах, эти исследования должны освещать вопросы металлогенической специализации магматических комплексов. Поэтому ограничение исследования изучением какого-либо отдельного небольшого массива изверженных пород будет неправильным.

Нам представляется, что исследования крупного масштаба (1 : 50 000—1 : 100 000) позволяют решать вопросы распределения редких элементов в отдельных типах изверженных пород и закономерностей геохимической истории элементов в процессах дифференциации данного магматического очага. Однако вопросы металлогенической специализации магматических комплексов на значительной территории при такой масштабности достаточно быстро решены быть не могут. Исследования же мелкого масштаба (1 : 1 000 000—1 : 500 000) не могут с достаточной детальностью решить даже вопрос о металлогенической специализации интрузий, не говоря уже о других сторонах проблемы, требующих еще большей детальности. Наш опыт проведения подобных геохимических исследований показывает, что наиболее правильными являются исследования в масштабе 1 : 200 000 с детализацией отдельных наиболее интересных участков.

При этом масштабе, как показал наш опыт, не только выявляются общие особенности металлогенической специализации отдельных интрузивных фаз, но и устанавливаются районы местного обогащения гранитоидов теми или иными рудными компонентами. Вместе с тем достаточно успешно решаются вопросы распределения редких элементов при кристаллизации пород и их геохимической истории при дифференциации крупных магматических очагов. Наконец следует отметить, что наиболее эффективно проводить такие геохимические исследования в районах, покрытых стотысячной или двухсоттысячной геологической съемкой.

Существенным вопросом является определение количества отбираемых проб, что в большой степени зависит от объектов исследования и степени их геологической изученности.

Обычно отбираются две группы проб. Одни пробы — опорные, весом 6—8 кг, немногочисленные. Они должны характеризовать типичные по-

роды главных интрузивных фаз данного магматического комплекса, в них изучается характер распределения редких элементов по минералам, устанавливается количественное соотношение последних и производится петрохимическая характеристика пород.

Обычно наиболее детально (3—5 проб) характеризуются породы главной интрузивной фазы. Остальные фазы, играющие в комплексе подчиненную роль, характеризуются 1—2 пробами. При этом пробы следует отбирать так, чтобы были охарактеризованы все главные интрузивные фации каждой фазы. В случае лейкократовых разностей вес проб должен составлять 8—10 кг. Такое количество материала обеспечивает отбор нужного количества темноцветных минералов (прежде всего биотита) для необходимых анализов, включая исследования по определению абсолютного возраста пород К—Аг-методом. Для сравнительно молодых гранитоидов (постпалеозойских) вес проб рекомендуется увеличивать до 14—16 кг. Вес проб нормальных гранитов или гранодиоритов обычно не должен превышать 6—8 кг. Из всех этих опорных проб часть материала (около 1 кг) оставляется в качестве штучного образца, часть (около 1,5 кг) подготавливается для различных анализов, а также расходуется на изготовление 1—2 больших шлифов (6×9 см) и 3—4 шлифов обычных размеров. Остальная часть пробы (5 кг и более) дробится до 1 мм и идет на выделение мономинеральных фракций породообразующих и аксессуарных минералов.

Количество материала, отбираемого в виде мономинеральных фракций, зависит от характера тех исследований, которым они будут подвергнуты (специальные геохимические исследования, определение абсолютного возраста К—Аг-методом по калиевому полевому шпату и биотиту и т. д.).

Вторая группа проб, имеющих обычно вес 1,5—2 кг, отбирается для получения петрографической характеристики пород по площади их распространения и установления особенностей распределения редких элементов в различных частях тела интрузий.

Количество таких штучных проб всегда значительно больше опорных. Частота отбора таких проб зависит от размеров, геологического положения и условий образования изучаемых интрузий. В случае батолитообразных тел, вскрытых на значительных площадях и отличающихся известной гомогенизацией состава, образцы должны отбираться по разреженной сетке с шагом в 4—5 км.

При изучении малых интрузий небольших глубин, характеризующихся широким развитием процессов гибридизма, производится выборочный отбор материала, характеризующий как центральные, так и периферические части интрузий.

В ряде случаев целесообразно планировать отбор проб весом 100—200 кг для определения абсолютного возраста пород U—Pb-методом. Большой объем проб определяется необходимостью сепарации из них достаточных количеств таких сравнительно редких минералов, как монацит, ортит или циркон. Пробы должны отбираться из наиболее типичных фаций данной интрузивной фазы и во всех случаях будут единичны.

Строго говоря, отбор таких проб не имеет прямого отношения к геохимическим исследованиям редких элементов. Однако, учитывая крайнюю необходимость возрастных определений для восстановления магматической истории районов и пород, отбор этих проб при геохимических исследованиях крайне желателен.

Также весьма желательно получение уже в поле некоторого количества тяжелых шлихов из протолок гранитоидов, необходимых для

изучения качественного состава аксессуарной части пород, а также для геохимических исследований отдельных аксессуарных минералов.

Для установления количественной стороны распределения редких элементов в гранитоидах необходимо достаточно точное и полное знание количественного минералогического состава гранитоидов, включая и количество аксессуарных минералов. Обычно количественные соотношения породообразующих минералов определяются путем подсчета их в нескольких прозрачных шлифах обычного размера, а аксессуарные минералы — шлиховым методом, который считается более точным для минералов, находящихся в количестве не более 1%. Однако количественное определение содержания аксессуарных минералов методами шлихового анализа оказывается также неприемлемым. Прежде всего, при дроблении пород происходит значительное передрабливание аксессуарных минералов, особенно циркона и апатита, и значительное количество этих минералов переходит в пылевидную фракцию, которая при промывке смывается. Эффект передрабливания был экспериментально разобран Е. Д. Семеновой [121].

С другой стороны, при сепарации минералов весьма трудно получить механическим путем мономинеральные фракции аксессуарных минералов для взвешивания.

Наконец, биотит почти любого гранитоида содержит включения ряда аксессуарных минералов и прежде всего циркона, апатита и магнетита. Обычная фракция с размерами зерен до 0,25 мм, в которой производится шлиховое выделение аксессуарных минералов, оказывается весьма крупной и не дает возможности отделить включения аксессуарных минералов от биотита, в котором они находятся. Более мелкое дробление породы неминуемо ведет к передрабливанию циркона и апатита и еще большим потерям этих минералов.

Все это создает большие трудности для количественного определения содержания аксессуарных минералов в гранитоидах шлиховым методом и приводит к понижению точности такого подсчета.

Отмеченные выше недостатки шлихового метода заставили нас обратить внимание на другие методы минералогического подсчета аксессуариев.

При детальном петрографическом исследовании некоторыми исследователями с успехом применялись большие шлифы, размером до 6—9 см. В лаборатории Ин-та геохимии и аналитической химии АН СССР О. Д. Ставров проделал специальную работу по сопоставлению результатов количественного минералогического подсчета с помощью больших шлифов и шлихового метода, а также по установлению точности минералогического подсчета на больших шлифах. При помощи специального приспособления к бинокулярному микроскопу типа МБС-2, сконструированного Л. В. Дмитриевым, оказалось возможным довольно быстро количественно оценивать площадь зерен каждого из аксессуариев в изучаемом шлифе. Сопоставление этой площади с площадью всего шлифа дало возможность определить с точностью 15—20% содержание важнейших аксессуариев на площади шлифа с пересчетом в объемные проценты. При учете удельного веса минералов содержание каждого из аксессуарных минералов легко могло быть пересчитано в весовые проценты.

Сопоставление результатов количественного минералогического подсчета темноцветных и аксессуарных минералов по большим шлифам и в тяжелой фракции искусственного шлиха выявило определенное преимущество метода больших шлифов (табл. 2). Как показали подсчеты аксессуариев в нескольких шлифах одной и той же пробы, точность подсчета по большим шлифам составляет около 10—15%.

Сопоставление результатов шлихового анализа и подсчета по большим шлифам

| Порода | Минерал | Содержание минерала в породе, вес. % | | Расхождение в содержании, % от наименьшего значения |
|---|-----------------|--------------------------------------|----------------------|---|
| | | по большому шлифу | по шлиховому анализу | |
| Среднезернистый лейкократовый гранит (по 1 шлифу) | Биотит | 2,9 | 3,4 | + 17 |
| | Магнетит | 0,30 | 0,24 | — 25 |
| | Сфен | 0,12 | 0,09 | — 28 |
| | Циркон | 0,015 | 0,006 | —150 |
| | Ортит | 0,038 | Невозможно | — |
| | Апатит | 0,004 | » | — |
| Крупнозернистый биотит-роговообманковый гранит (по 1 шлифу) | Биотит | 3,5 | 4,16 | + 19 |
| | Роговая обманка | 0,96 | 0,73 | — 31 |
| | Магнетит | 0,31 | 0,34 | + 9 |
| | Сфен | 0,09 | 0,1 | + 11 |
| | Циркон | 0,04 | 0,02 | —100 |
| | Ортит | 0,15 | Невозможно | — |
| | Апатит | 0,02 | » | — |
| Порфириовидный меланократовый гранодиорит (по 3 шлифам) | Биотит | 10,0 | 10,16 | +1,6 |
| | Роговая обманка | 4,2 | 4,8 | + 10 |
| | Магнетит | 0,13 | 0,16 | + 23 |
| | Сфен | 0,40 | 0,45 | + 11 |
| | Циркон | 0,024 | 0,008 | —200 |
| | Ортит | 0,14 | Невозможно | — |
| | Апатит | 0,1 | » | — |

Как видно из табл. 2, при сравнении метода подсчета по большим шлифам и шлихового метода наибольшие различия наблюдаются для циркона, который в шлихах сильно занижается за счет неполного отделения его от биотита и передраблывания. Для ортита и апатита количественный подсчет в шлихах просто невозможен. В связи с этим следует считать, что применение искусственных шлихов при геохимических исследованиях должно ограничиваться задачами качественного изучения аксессуарной части породы и получения материала для выделения мономинеральных фракций аксессуарных минералов.

Таким образом, наиболее целесообразно производить точный подсчет аксессуарных минералов по большим шлифам.

Естественно, что большие шлифы с успехом могут быть применены и для установления количественных соотношений породообразующих минералов.

При минералого-петрографическом изучении гранитоидов для геохимических исследований немаловажное значение имеет установление порядка кристаллизации минералов в изучаемой породе, ибо только при знании этого вопроса можно установить стремление редких элементов к накоплению или обеднению в остаточных расплавах.

Наиболее удобная методика подобного изучения гранитоидов была предложена Л. В. Дмитриевым [61]. Она основывается не только на установлении возрастных взаимоотношений между минералами, но предусматривает выделение определенных структурных групп среди минералов породы, различающихся по времени выделения, положению в породе и величине зерен.

В случае равномернозернистых пород обычно выделяются две структурные группы (ассоциации минералов). При этом минералы более ранних генераций отличаются несколько большим размером зерен. Обычно они составляют около трех четвертей объема породы. В порфировидных разностях гранитоидов, как правило, выделяются три структурных группы, причем к первой наиболее ранней группе чаще всего относятся порфировидные вкрапленники пород.

Изучение порядка кристаллизации минералов в породах ряда гранитных интрузий показало, что наиболее распространен порядок кристаллизации, отличный от схемы Розенбуша, т. е. биотит и главная масса акцессорных минералов выпадают, как правило, на последних этапах кристаллизации пород.

Одним из важнейших методических вопросов исследований геохимии редких элементов в изверженных горных породах является точность аналитических методов, применяемых при этих работах.

В настоящее время многие петрографы при изучении магматических комплексов, помимо обычных геологических, минералого-петрографических и петрохимических исследований, обращаются к редким элементам в породах, содержание которых может характеризовать металлогеническую специализацию изучаемых интрузий. Однако при проведении подобных работ многие исследователи прибегают к помощи полуколичественного спектрального анализа, обесценивая тем самым геохимическую часть своих исследований.

Как известно, в спектральном анализе существует ряд факторов, лимитирующих точность спектрально-аналитических методов. К этим факторам относится, например, влияние на интенсивность линий так называемых «третьих» элементов, структура и состав анализируемых проб, формы соединений анализируемых элементов и т. д. При этом точность определения отдельных элементов будет меняться от одной пробы к другой в связи с изменением их состава, давая отклонения в 100, 200, 600 и даже 1000% от истинного содержания элемента. Поэтому при полуколичественном спектральном анализе интенсивность линий далеко не всегда может служить достаточно надежной мерой содержания того или иного элемента, т. е. спектральное полуколичественное и тем более качественное определение содержания редких элементов в породах не имеет никакого смысла.

Трудность аналитической части геохимических исследований состоит прежде всего в необходимости открывать очень малые количества вещества в значительном количестве образцов. Это требует применения высокочувствительных и достаточно быстрых методов анализа. Еще В. И. Вернадский и В. М. Гольдшмидт указывали, что наиболее перспективными в этом отношении являются методы количественного спектрального анализа. Поскольку при определении общих содержаний редких элементов в породах и минералах практически оказывается достаточной точность $\pm 15-20\%$, то для многих элементов наиболее удобны количественные спектральные методы. Этими методами достаточно уверенно могут определяться такие элементы, как литий, рубидий, цезий, стронций, барий и др. В последние годы очень широкое применение получили методы пламенной фотометрии, с помощью которых можно определить редкие щелочи и ряд других элементов. Некоторые элементы наиболее успешно определяются рентгеноспектральным методом после их предварительного обогащения химическим путем (TR, Zr, Hf, Nb, Ta и др.). Для большинства же рудных элементов пока приходится отдавать предпочтение химическим методам. Например, количественные спектральные методы определения молибдена пока имеют чувствительность $1 \cdot 10^{-6} \gamma/2$, в то время как содержание этого элемента

в породах часто составляет лишь $1 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-7}$ γ/g . Химические же методы определения этого элемента (полярграфия, спектрофотометрия) дают возможность открывать до $1 \cdot 10^{-7}$ γ/g . Малые количества таких элементов, как Pb, Zn, Cu и др., достаточно уверенно и быстро определяются с помощью дитизионового метода или полярграфически, а уран — методом люминесцирующих перлов.

При исследованиях геохимии редких элементов в изверженных горных породах в настоящее время применяется ряд методических приемов, свойственных только работам такого типа. Важнейшим приемом является установление так называемых мономинеральных балансов элементов в изучаемых породах. Сущность этого состоит в том, что после установления содержания данного элемента в породе в целом и в каждом из слагающих ее минералов можно на базе количественного минералогического подсчета определить долю редкого элемента на каждый минерал. Последнее лучше всего может быть пояснено на конкретном примере, в качестве которого взят мономинеральный баланс урана в одном из гранитоидов Сусамырского батолита (табл. 3).

Таблица 3

Мономинеральный баланс урана в неравнозернистом граните (хребет Джумгол)

| Минерал | Содержание минерала в породе, вес. % | Содержание U в минерале, γ/g | Количество U в минерале при пересчете на 1 г породы, γ | % U породы, приходящийся на данный материал | Общее содержание U в породе, γ/g |
|----------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---|---|---|
| Кварц . . | 35,3 | 1,4 | $0,353 \times 1,4 = 0,49$ | $(0,49 \times 2,8) 100 = 17,5$ | — |
| Калевый полевой шпат | 31,3 | 1,0 | $0,60 \times 1 = 0,60$ | $(0,60 \times 2,8) 100 = 21,7$ | — |
| Плагиоклаз | 28,2 | | | | |
| Биотит . . | 3,9 | 15 | $0,039 \times 15 = 0,59$ | $(0,59 \times 2,8) 100 = 21,1$ | — |
| Магнетит | 0,74 | 15 | $0,0074 \times 15 = 0,11$ | $(0,11 \times 2,8) 100 = 3,9$ | — |
| Сфен . . . | 0,3 | 150 | $0,003 \times 150 = 0,45$ | $(0,45 \times 2,8) 100 = 16,1$ | — |
| Ортит . . | 0,04 | 200 | $0,0004 \times 200 = 0,08$ | $(0,08 \times 2,8) 100 = 2,8$ | — |
| Циркон . . | 0,014 | 1400 | $0,00014 \times 1400 = 0,20$ | $(0,20 \times 2,8) 100 = 7,1$ | — |
| Апатит . . | 0,04 | 45 | $0,0004 \times 45 = 0,02$ | $(0,02 \times 2,8) 100 = 0,7$ | — |
| Сумма | — | — | 2,54 | 91,0 | 2,80 |

Как видно из табл. 3, одним из основных условий такого баланса является то, что сумма количеств элемента в минералах при пересчете на 1 г породы должна быть равна или почти равна общему содержанию элемента в породе. В данном конкретном случае в 1 г породы содержится 2,8 γ урана, а сумма количеств урана в минералах при пересчете на 1 г породы составляет 2,54 γ .

Таким образом, при подведении баланса урана в породе удалось установить характер распределения по минералам 2,54 γ урана из 2,8 γ , и неясным остается распределение только 0,26 γ урана.

Укажем, что мономинеральный баланс создает внутренний контроль всех определительских операций, предшествующих подведению баланса: определения общего содержания элемента в породе, определения содержания каждого из минералов породы и, наконец, определения содержания данного элемента в каждом из минералов. В случае неправильного определения в любой из этих трех аналитических операций

баланс, естественно, не сойдется. Разумеется, что абсолютное равенство величин общего содержания элемента в породе и суммы количеств элемента в минералах при пересчете на 1 г породы почти невозможно. Последнее связано с тем, что минералогический подсчет имеет точность в 15—20% и аналитические методы определения малых количеств редких элементов обычно имеют точность 15—20%.

Таким образом, отклонения в мономинеральных балансах неизбежны. Учитывая величины ошибок при аналитических операциях, можно полагать, что допустимой ошибкой при подведении баланса могут являться отклонения до 25% величины общего содержания элемента в породе. При большем отклонении баланса следует искать ошибку в предшествующих балансу определениях. В приведенном нами балансе отклонение составляет 9%, что вполне удовлетворительно.

Мономинеральные балансы имеют очень большое значение для установления истинной картины распределения изучаемого редкого элемента по минералам породы.

Естественно, что в зависимости от кристаллохимических связей редких элементов к мономинеральным балансам должны привлекаться только те минералы, в которых этот элемент может находиться. Однако во всех случаях необходимо привлечение породообразующих минералов. Например, при подведении мономинерального баланса рубидия необходимо привлечение к балансу прежде всего калиевых минералов (калиевого полевого шпата и биотита), а также таких минералов, как кварц, плагиоклаз и роговая обманка, в которых рубидий может быть встречен, хотя и в меньших количествах. Определение же рубидия в аксессуориях является бессмысленным, так как ни один из аксессуарных минералов не может давать очень высоких концентраций рубидия, а в случае небольших содержаний рубидия доля его, приходящаяся на данный минерал при расчете на породу, будет ничтожна.

Изучение мономинеральных балансов ряда редких элементов показало, что далеко не всегда основная масса атомов данного элемента бывает связана с минералами, отличающимися наивысшим содержанием этого элемента из всех минералов породы. Например, в кислых гранитоидах в биотитах содержание рубидия в 4—5 раз выше, чем в ассоциирующихся с ними полевых шпатах. Однако благодаря малым содержаниям биотита в таких породах основная масса рубидия породы оказывается заключенной в полевых шпатах. В связи с этим при анализе распределения редких элементов в породах необходимо различать минералы-концентраторы и минералы-носители того или иного элемента.

Минералы-концентраторы характеризуются тем, что они избирательно накапливают данный элемент. При этом показателем степени концентрации элемента в данном минерале может служить отношение между содержаниями редкого элемента в минерале и в породе в целом. Для минерала-концентратора величина этого отношения должна быть больше единицы.

Минералом-носителем должен считаться такой минерал, с которым связана основная масса данного элемента, находящегося в породе. Концентрация элемента в таком минерале может быть даже ниже его содержания в породе. Однако в этих случаях благодаря большому содержанию минерала в породе, к нему может оказаться приуроченной значительная доля атомов этого элемента. В связи с изложенным необходимо определить, какие же минералы можно называть минералами-носителями. Кажется наиболее правильным считать тот или иной минерал носителем данного элемента в том случае, если с ним связано не менее 40—50% общего его содержания в породе.

Однако изучение распределения редких элементов с помощью моно-минеральных балансов не может в полной мере ответить на вопрос о формах их нахождения. Очень часто приуроченность данного элемента к определенному минералу трактуется с позиций изоморфизма. Между тем во многих случаях это требует проверки экспериментом. Одним из таких экспериментальных приемов, помогающих выяснить вопрос о формах нахождения элементов в породах, является метод дифференциального выщелачивания. Идея этого метода состоит в том, что если изучаемый элемент не связан изоморфно в решетке данного минерала, то он может быть извлечен оттуда специфическим для этого элемента слабым растворителем, который при этом не должен разрушать решетку минерала-хозяина.

В настоящее время подобные методики разработаны для нескольких рудных элементов (уран, свинец и цинк) и более детально будут рассмотрены в дальнейшем.

Изучение форм нахождения редких и особенно рудных элементов может производиться не только методом дифференциального выщелачивания. Одной из важнейших задач в проблеме форм нахождения элементов является установление минералогической характеристики и химического состава микроскопических и субмикроскопических выделений того или иного рудного элемента. Чаще всего эти выделения имеют столь малые размеры, что не обнаруживаются с помощью обычных средств современной микроскопии. Субмикроскопические выделения некоторых радиоактивных элементов (урана и тория) могут достаточно хорошо обнаруживаться с помощью микрорадиографий. Однако в целом разработка методов минералогической и химической идентификации подобных выделений является задачей будущих исследований.

В настоящее время можно считать, что наибольшие перспективы в этом отношении имеют электрическая микроскопия, электродиализ, инфракрасная спектроскопия и методы наведения искусственной радиоактивности.

Изложенным выше далеко не исчерпывается круг методических вопросов исследований геохимии редких элементов в изверженных горных породах. Весьма большой интерес представляют вопросы статистической обработки аналитических материалов. Разработка методов статистической обработки данных безусловно должна проводиться на базе современных представлений математической статистики.

В целом можно констатировать, что методы исследований геохимии редких элементов в изверженных горных породах только начали отрабатываться и в дальнейшем должны совершенствоваться на основе количественного подхода к изучаемым явлениям.

ГЕОХИМИЯ НЕКОТОРЫХ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ГРАНИТОИДАХ

Группа рудных элементов включает свинец, цинк, медь, молибден, вольфрам, олово, уран, кадмий, серебро и ряд других. По геохимической классификации большинство из них относится к халькофильным элементам, что необходимо учитывать при анализе особенностей их поведения в магматическом процессе. Вместе с тем нужно заметить, что с точки зрения кристаллохимических свойств только отдельные рудные элементы обладают некоторыми чертами сходства с породообразующими элементами.

Это можно сказать о цинке и свинце, кристаллохимические свойства которых близки к магнию и калию, соответственно.

В настоящей главе рассматриваются особенности распределения в гранитоидах таких типичных рудных элементов, как свинец, цинк, молибден, олово и уран. При этом уран, свинец и цинк охарактеризованы детально. С меньшей степенью детальности охарактеризован молибден и, наконец, только в самых общих чертах намечены особенности распределения олова, для которого пока имеется чрезвычайно мало данных. Что касается других элементов, которые могут быть отнесены к группе рудных (вольфрам, кадмий, серебро, индий и др.), то их мы не рассматриваем за отсутствием достаточных и достоверных данных.

Геохимия рудных элементов на магматическом этапе их истории должна рассматриваться в двух аспектах. С одной стороны, необходимо выявить особенности распределения этих элементов при процессах кристаллизации пород и установить возможные формы их нахождения в этих геологических образованиях. С другой стороны, не менее важно установить основные закономерности геохимической истории этих элементов при процессах дифференциации магматических очагов разного состава, выявить особенности их распределения в интрузивных телах при становлении последних и, наконец, изучить изменения металлогенического облика интрузий во времени и пространстве.

Наши исследования геохимии рудных элементов проводились на примере генетически связанных серий каледонских пород Сусамырского батолита и Киргизского хребта в Центральном Тянь-Шане. Данные по геохимии этих элементов в гранитоидах Сусамырского батолита и Киргизского хребта были дополнены результатами количественных исследований других авторов. Это дало возможность придать выявленным закономерностям геохимической истории этих элементов более общий характер. Поэтому выявленные закономерности относятся только к геохимической истории рудных элементов при процессах кристаллизации и дифференциации крупных магматических очагов гранитоидного состава.

1. СВИНЕЦ И ЦИНК

Закономерности распределения свинца и цинка в изверженных горных породах начали выявляться с необходимой полнотой только в последние годы. Первые сведения о распределении свинца в изверженных горных породах принадлежат Хевени и Хобби [214], изучивших его нахождение во многих образцах горных пород. Некоторые данные о содержании свинца и цинка в породах и минералах Германии были получены И. Оттеманом [246]. Эти данные были получены спектрохимическим методом, точность которого в то время была очень невелика, и в общем они носили случайный характер и были далеко не достаточны для какой-либо систематизации. В 1943 г. Е. Б. Сандселл и С. С. Голдич [264] опубликовали данные о содержании свинца и цинка в некоторых породах Северной Америки. С этого времени данные по геохимии этих элементов в изверженных горных породах начали быстро накапливаться. Они стали объектом изучения при исследованиях геохимии редких элементов в изверженных горных породах. Особенно многочисленные данные о нахождении свинца в породах были получены при возрастных исследованиях.

В 1953—1956 гг. были опубликованы обширные исследования К. Х. Ведеполя [283, 285], который не только систематизировал имевшиеся до этого времени в западной литературе сведения о геохимии этих элементов, но и экспериментально изучил нахождение свинца и цинка в различных породах и минералах.

К настоящему времени накопился новый экспериментальный материал как других авторов, так и наших исследований по гранитоидам Центрального Тянь-Шаня. Анализ этого материала позволяет с достаточной долей вероятности не только систематизировать данные, но и наметить основные закономерности распределения свинца и цинка в изверженных горных породах, главным образом в гранитоидах.

Распределение свинца и цинка по минералам пород

В большинстве работ по геохимии свинца и цинка приводятся только данные о содержании свинца или цинка в отдельных, не ассоциированных друг с другом минералах, отобранных из различных пород.

Исходя из обычных кристаллохимических представлений, многие авторы полагали, что свинец, имеющий ионный радиус, близкий к ионному радиусу калия (1,32 и 1,33 Å соответственно), будет находиться в породах преимущественно в виде изоморфной примеси в калиевых минералах. Например, И. Офтедаль [243], изучая распределение свинца в норвежских гранитах, указывает, что в щелочных полевых шпатах содержится почти весь свинец, находящийся в гранитных породах. На этом основании он определял содержание свинца только в полевых шпатах.

Еще В. М. Гольдшмидт [264] высказал предположение о том, что свинец в изверженных горных породах присутствует главным образом в виде галенита. Нахождение в гранитоидах галенита и даже самородного свинца отмечалось неоднократно [45, 114]. В частности, подобные находки отмечались в изучавшихся нами гранитоидах Центрального Тянь-Шаня. Однако все эти находки единичных знаков галенита или самородного свинца ни в коей мере не могут являться безусловным доказательством преимущественного нахождения свинца в породах в виде собственных минералов.

Вместе с тем значительные различия в строении атомов свинца и калия дают основание предполагать, что изоморфные возможности свинца в калиевых минералах должны быть несколько ограничены.

На основании количественного анализа свинца в породообразующих минералах ряда гранитоидов нами была сделана попытка получить балансы данного элемента по мономинеральным фракциям для нескольких разновидностей этих пород. Исследование проводилось на примере трех наиболее типичных разновидностей гранитоидов Сусамырского батолита, различающихся по минеральному составу и структуре: неравномернозернистого гранита главной интрузивной фазы, крупнозернистого биотитового гранита Боортеке-Кавакского типа и лейкократового гранита третьей фазы (табл. 4).

Таблица 4

Содержание свинца в минералах каледонских гранитоидов Сусамырского батолита

| Минерал | Содержание минерала, вес. % | Содержание в минерале, $\gamma/\text{г}$ | Количество Pb в минерале при пересчете на 1 г породы, $\gamma/\text{г}$ | % Pb, приходящийся на минерал | Общее содержание Pb в породе, $\gamma/\text{г}$ |
|--|-----------------------------|--|---|-------------------------------|---|
| Неравномернозернистый гранит, хр. Джумгол | | | | | |
| Кварц | 35,3 | 4 | 1,4 | 5,4 | |
| Полевые шпаты | 59,5 | 40 | 23,8 | 91,5 | |
| Биотит | 3,7 | 20 | 0,7 | 2,7 | |
| Магнетит | 0,7 | 17 | 0,1 | 0,4 | |
| Сумма | — | — | 26,0 | 100,0 | 26,0 |
| Крупнозернистый биотитовый гранит, хр. Сусамыр | | | | | |
| Кварц | 30,0 | 2 | 0,6 | 3,0 | |
| Полевые шпаты | 65,0 | 28 | 18,2 | 83,0 | |
| Биотит | 3,6 | 14 | 0,5 | 2,3 | |
| Роговая обманка | 1,0 | 8 | 0,1 | 0,5 | |
| Магнетит | 0,4 | 6 | — | — | |
| Сумма | — | — | 19,4 | 88,8 | 22,0 |
| Лейкократовый гранит, хр. Джумгол | | | | | |
| Кварц | 33,6 | 3 | 1,0 | 3,3 | |
| Полевые шпаты | 63,3 | 35 | 22,2 | 74,0 | |
| Биотит | 2,8 | 20 | 0,6 | 2,0 | |
| Магнетит | 0,3 | 20 | 0,1 | 0,3 | |
| Сумма | — | — | 23,7 | 79,6 | 30,0 |

Приведенные в табл. 4 данные показывают, что в типичных разновидностях гранитоидов, к которым могут быть отнесены неравномернозернистый и биотитовый граниты, свыше 80% свинца пород связано с полевыми шпатами. То же можно сказать и о лейкократовом граните.

Вместе с тем, как видно из балансов свинца по мономинеральным фракциям гранитоидов, он концентрируется не только в калиевых минералах, но практически встречается во всех породообразующих (и в некоторых аксессуарных) минералах пород. При этом ни в одном из этих минералов не наблюдается высоких концентраций свинца.

Однако полевые шпаты могут здесь рассматриваться как главные минералы-носители свинца в породах, несмотря на сравнительно низкие его концентрации.

Полученные нами данные подтверждаются результатами других исследований, приведенными в табл. 5.

Содержание свинца в минералах некоторых гранитоидов

| Минерал | Содержание минерала, вес. % | Содержание Pb в минерале, γ/g | Количество Pb в минерале при пересчете на 1 г породы, γ | % Pb породы, приходящийся на минерал | Автор |
|--|-----------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|---|
| Кварцевый диорит, Восточное Забайкалье | | | | | |
| Общее содержание Pb—14 γ/g | | | | | |
| Кварц | 20,0 | 4 | 0,80 | 5,6 | А. В. Рабинович и З. А. Баскова [113] |
| Полевые шпаты | 65,0 | 15 | 9,70 | 69,3 | |
| Биотит | 7,0 | 12 | 0,84 | 6,0 | |
| Роговая обманка | 7,0 | 8 | 0,56 | 4,0 | |
| Циркон | 0,1 | 250 | 0,25 | 1,8 | |
| Сумма | — | — | 12,15 | 86,7 | |
| Диорит, Южно-Калифорнийский батолит, США | | | | | |
| Общее содержание Pb—16 γ/g | | | | | |
| Кварц (и пертит) | 20,00 | 4 | 0,8 | 5 | Е. Ларсен и др [80] |
| Плагиоклаз | 49,0 | 14 | 6,9 | 43 | |
| Биотит | 18,0 | 30 | 5,4 | 34 | |
| Роговая обманка | 13,0 | 11 | 1,4 | 9 | |
| Магнетит | 0,10 | Не определено | — | — | |
| Циркон | 0,02 | 37 | — | — | |
| Сфен | 0,04 | 33 | — | — | |
| Сумма | — | — | 14,5 | 91 | |
| Бесслюдяной гранит, район оз. Онтарио, США | | | | | |
| Общее содержание Pb—9,3 γ/g | | | | | |
| Кварц | 24,00 | 5,5 | 1,3 | 16,0 | Г. Р. Тилтон и др. [278] |
| Пертит | 52,00 | 9,5 | 4,9 | 53,0 | |
| Плагиоклаз | 20,00 | 3,8 | 0,8 | 8,5 | |
| Магнетит | 0,40 | 1,4 | — | — | |
| Сфен | 0,40 | 240,0 | 1,0 | 11,0 | |
| Циркон | 0,04 | 461,0 | 0,2 | 2,0 | |
| Сумма | — | — | 8,2 | 90,5 | |

Приведенные в табл. 4 и 5 данные прежде всего показывают приуроченность основной массы свинца пород к полевым шпатам. Даже в диорите из Южно-Калифорнийского батолита, характеризующемся весьма низким содержанием калиевого полевого шпата, к кварц-полевошпатовой части породы приурочено почти 50% свинца. Вместе с тем в этой породе свыше 40% свинца приурочено к темноцветным минералам и прежде всего к биотиту. Однако в типичных разностях гранитоидов с полевыми шпатами связано уже свыше 90% свинца породы. При этом в биотитах содержание свинца оказалось вдвое меньше, чем в полевых шпатах. Приуроченность основной массы свинца к полевым шпатам наблюдается и в таких лейкократовых разностях гранитоидов, как бесслюдяной гранит из Онтарио.

Кристаллохимические связи свинца с калием обычно основывались на близости ионных радиусов этих элементов. Однако существенные различия в строении атомов этих элементов, проявляющиеся в частности

в значительном различии их электроотрицательностей ($K^+ - 0,8$; $Pb^{2+} - 1,6$) и потенциалов ионизации, должны являться причиной того, что в силикатах связь свинца с кислородом должна носить в значительной мере ковалентный характер, а у калия она будет ионной. Рассматривая силикаты в основном как ионные кислородные постройки (особенно во внешней сфере кремнекислородных тетраэдров), можно со значительной долей вероятности предполагать, что изоморфное замещение в них калия свинцом будет иметь несколько ограниченный характер. С этой точки зрения необходимо оценить изоморфные возможности свинца в калиевых минералах и прежде всего его вхождение в калиевые полевые шпаты и биотит.

В этом смысле весьма интересны данные, характеризующие отношение атомных количеств свинца и калия в некоторых изучавшихся нами гранитоидах и слагающих их минералах (табл. 6).

Таблица 6

Коэффициенты концентрации свинца в калиевых минералах гранитоидов

| Отношение | Неравномернoзернистый гранит, хр. Джумгол | | | Лейкократовый гранит, хр. Джумгол | | |
|--|---|-----------------------|--------|-----------------------------------|-----------------------|--------|
| | Порода | Калиевый полевой шпат | Биотит | Порода | Калиевый полевой шпат | Биотит |
| $Pb_{ат}/10000/K_{ат}$ | 1,2 | 0,7 | 0,7 | 1,5 | 0,6 | 0,7 |
| Коэффициент концентрации $Pb_{ат}/K_{ат}$ (мин.) | — | 0,6 | 0,6 | — | 0,4 | 0,5 |
| $Pb_{ат}/K_{ат}$ (пор.) | — | — | — | — | — | — |

Отношение атомных количеств свинца и калия в калиевых полевых шпатах и биотитах в обоих случаях оказалось практически одинаковым. Это значит, что в данных минералах на равное число атомов калия приходится одинаковое количество атомов свинца. Коэффициенты же концентрации показывают, что ни один из этих двух главных калиевых минералов гранитоидов не может считаться концентратором свинца. После кристаллизации этих минералов остаточный расплав будет обогащаться свинцом. Это является весьма важным обстоятельством для геохимии свинца в гранитоидах, ибо, кроме калиевого полевого шпата и биотита, ни один породообразующий минерал нельзя рассматривать как потенциальный концентратор этого элемента. Сейчас же очевидно, что ни один из породообразующих минералов гранитоидов не может рассматриваться как концентратор свинца. Только часть свинца оказывается связанной кристаллохимически с калием, следовательно в процессе кристаллизации пород остальная часть его должна сбрасываться в виде других форм нахождения и накапливаться в остаточном расплаве.

При анализе распределения свинца по минералам гранитоидов естественно возникает вопрос о соотношении его содержания в плагиоклазах и калиевых полевых шпатах. Данные, приведенные в табл. 4 и 5, не дают возможности ответить на этот вопрос. К сожалению, не могут быть признаны удовлетворительными и те данные, которые приводятся К. Х. Ведеполем [285]. В своей сводной таблице он приводит следующее среднее содержание свинца (в %) в различных силикатных минералах:

| | |
|--|--------|
| Пироксены | 0,0006 |
| Амфиболы | 0,0015 |
| Биотит | 0,0029 |
| Плагиоклазы | 0,0010 |
| Калиевый полевой шпат (из пород) . . . | 0,0029 |

Рассмотрение представленных К. Х. Ведеполем исходных фактических данных показывает, что некоторые из них нуждаются в проверке. Например, среди биотитов два образца (гранит Брокен, анализ И. Оттемана и сиенит из района Осло, анализ Батлера) имеют необычайно высокое содержание свинца (около 80 $\mu\text{г}$). Аналогичные случаи имеют место и для калиевых полевых шпатов (гранодиорит из Гарабал-Хилл у С. А. Ноккольдса и Р. Л. Митчелла). Практика изучения геохимии редких элементов в гранитоидах показывает, что почти всегда большое отклонение от нормального содержания того или иного элемента в породах и минералах связано или с аналитическими ошибками, или с особенностями анализируемых пород (изменение постмагматическими процессами, контаминация). Поэтому к использованию таких данных всегда нужно подходить с большой осторожностью. При рассмотрении вопроса о нахождении свинца в плагиоклазах и калиевых полевых шпатах более правильным должно считаться сопоставление содержания этого элемента в ассоциирующихся минералах. Имеющиеся в литературе данные очень немногочисленны, они сведены в табл. 7.

Таблица 7
Содержание свинца (в $\mu\text{г}$) в плагиоклазах и ассоциирующихся с ними калиевых полевых шпатах

| Порода, район, автор | Плагио- клазы | Калиевые полевые шпаты |
|---|------------------|------------------------------|
| Гранит, Вармбург, Оттеман | 1 | 0,5 |
| Тоналит, Морвен строншен, С. Р. Ноккольдс и Р. Л. Митчелл . . | 10 | 12 |
| Адамеллит, Мой инвернессшир С. Р. Ноккольдс и Р. Л. Митчелл | 10 | 30 |
| Диорит, Карн чойс, С. Р. Нок- кольдс и Р. Л. Митчелл | 15 | 10 |

Хотя приведенные в табл. 7 данные носят в значительной степени полуколичественный характер, тем не менее они весьма показательны как сравнительные. Все они показывают, что содержание свинца в калиевых полевых шпатах оказывается относительно близким к его содержанию в ассоциированных с этими минералами плагиоклазах. К этим данным можно добавить данные, полученные нами при определении содержания свинца в мономинеральных фракциях калиевых полевых шпатов из неравнозернистого и крупнозернистого гранитов Сусамырского батолита. Оказалось, что содержание свинца в этих образцах соответственно равно 40 и 28 $\mu\text{г}$, т. е. что оно такое же, как и во всей фракции полевых шпатов этих пород.

По этим данным следовало бы считать, что содержание свинца в калиевых полевых шпатах обычно может быть только несколько выше, чем в плагиоклазах и биотитах. Однако имеются и другие не лишённые основания соображения. Если изоморфное вхождение свинца в калиевые минералы пород может быть в какой-то степени объяснено его кристаллохимическими связями с калием, то в случае плагиоклазов это объяснение становится весьма затруднительным. Правда, В. М. Гольдшmidt предполагал, что изоморфное вхождение свинца в плагиоклазы возможно в результате замещения им стронция, который является обычным компонентом этих минералов ($\text{Sr}^{2+} - 1,27 \text{ \AA}$). Однако и при этом условии будет наблюдаться то же различие в типах связей, какое отмечалось для калия и свинца, причем нужно учесть, что стронций в плагиоклазах сам является редким элементом.

Все изложенное выше дает основание предполагать, что в породообразующих минералах изверженных горных пород, и прежде всего в плагиоклазах, изоморфные возможности свинца несколько ограничены, в связи с чем часть атомов этого элемента, содержащегося в породах, будет существовать в иных формах нахождения.

Одним из проявлений этих иных форм нахождения могут являться акцессорные галенит или самородный свинец, которые в последнее время очень часто открываются в породах.

Акцессорный галенит или самородный свинец встречаются в породах в виде микроскопических выделений в очень небольших количествах, причем присутствие их в неизменных разностях пород в нашем случае не приводило к увеличению общего содержания свинца в породе.

Вместе с тем вполне правомерно предположить, что, кроме микроскопических, в породах могут находиться и субмикроскопические выделения акцессорных свинцовых минералов. Этим, а также наличием сорбционного, в виде молекулярного рассеяния, свинца может быть объяснено микроскопически невидимое, но химически определяемое нахождение его в породообразующих минералах — в кварце, плагиоклазе и магнетите.

Для проверки этого предположения было проведено избирательное выщелачивание свинца из некоторых пород на примере восьми образцов неизменных разностей. В качестве растворителя была взята соляная кислота концентрации 1:50 (по объему) с добавкой хлористого натрия из расчета 1 г/л. Кислота подобной концентрации почти не разрушает силикатов, но хорошо растворяет галенит. Хлорид свинца обладает хорошей растворимостью, особенно при высоких температурах. По данным С. Д. Малинина [94], растворимость $PbCl_2$ в жидкой фазе при температуре 100° составляет 34,2 г/л, а при 320° достигает 246 г/л. Значительная растворимость галенита в растворах хлоридов была экспериментально показана Н. И. Хитаровым и А. А. Москалюком [159]. Добавление в растворитель NaCl было обусловлено тем, что при наличии хлористого натрия образуется комплекс типа $Na_2[PbCl_4]$, обладающий еще большей растворимостью, чем $PbCl_2$. Каждый из анализированных образцов подвергался четырехкратному выщелачиванию. После выщелачивания во всех образцах было определено количество оставшегося в них (не выщелоченного) свинца (в двух случаях содержание свинца в растворе определялось после каждого выщелачивания). Результаты проведенных опытов представлены в табл. 8.

Таблица 8

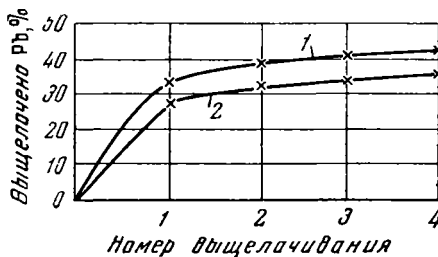
Избирательное выщелачивание свинца из гранитоидов (в γ/г)

| Порода | Место взятия образца | Общее содержание Pb | Количество выщелоченного Pb | Количество оставшегося в породе Pb | Сумма выщелоченного и оставшегося Pb | % выщелачивания |
|------------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| Порфиоровидный гранодиорит | Хребет Кавактау | 20 | 9,0 | 12,5 | 21,5 | 42 |
| Плагиогранит | » Сарыкамыш | 28 | 7,5 | 20 | 27,5 | 27 |
| Неравномернозернистый гранит | » Джумгол | 26 | 8,0 | 13 | 21,0 | 31 |
| Мелалпократовый адамеллит | » Сарыкамыш | 30 | 16,5 | 16 | 32,5 | 51 |
| Тоналит | » Джумгол | 20 | 7,5 | 12,5 | 20,0 | 37 |
| Порфиоровидный гранит | » Джумгол | 14 | 6,0 | 11 | 17,0 | 35 |
| Биотитовый гранит | » Сусамыр | 22 | 10,0 | 10 | 20,0 | 45 |
| Лейкократовый гранит | » Джумгол | 30 | 10,0 | 18 | 28,0 | 33 |

Как видно из табл. 8, в результате избирательного выщелачивания из восьми образцов гранитоидов было извлечено от 30 до 50% находящегося в них свинца. Это дает основание полагать, что в данных гранитоидах от трети до половины свинца не связано в решетках силикатов и находится в виде иных форм.

Для подтверждения того, что при проведенной обработке пород происходило выщелачивание свинца, связанного в решетках силикатов, была проведена другая серия опытов. В них при четырехкратном выщелачивании содержание свинца в растворе определялось отдельно после каждой обработки.

Эти опыты показали, что основная масса извлекаемого из породы свинца (70—80% всего выщелачиваемого свинца) переводится в раствор при первой обработке. Некоторый выход растворимого свинца еще наблюдается при второй обработке, а при третьей и четвертой извлекается лишь 1—2% общего содержания свинца в породе. Результаты этих опытов представлены на фиг. 3.



Фиг. 3. Выщелачивание свинца при отдельной обработке гранитоидов:
1 — обр. VII Т; 2 — обр. 1254

Характер выщелачивания указывает на то, что переходящий в раствор свинец принадлежит легко растворимым в данной среде минералам, которыми прежде всего могут быть свинцовые минералы типа галенита или самородного свинца. Если бы при такой обработке происходило выщелачивание свинца, связанного изоморфно в решетках силикатов, то при каждой обработке извлекалось бы примерно равное количество свинца, причем извлечение шло бы до полного разрушения силикатов и выноса всего свинца.

Для выявления характера нахождения свинца в калиевых полевых шпатах гранитоидов было проведено его выщелачивание из мономинеральных фракций калиевых полевых шпатов неравнозернистого и крупнозернистого биотитового гранитов. Опыты показали, что из калиевого полевых шпата неравнозернистого гранита извлекается 18% находящегося там свинца, а из калиевого полевых шпата биотитового гранита — лишь 12%. Таким образом, в исследованных калиевых полевых шпатах основная масса свинца, по-видимому, находится в виде изоморфной примеси. В соответствии с этими данными можно полагать, что в других минералах этих пород (может быть, за исключением биотита) основная масса находящегося в них свинца присутствует преимущественно в виде субмикроскопических выделений галенита или самородного свинца, располагающихся в интерстициях, в дефектных местах решеток и на гранях роста кристаллов, а частично, может быть, в виде молекулярного рассеяния. Естественно, что проведенные опыты не являются полностью разрешающими в этой новой проблеме и должны рассматриваться как первые эксперименты. Предположительны также представления о минералогическом характере этих выделений. В этом вопросе пока приходится больше основываться на аналогии с микроскопическими выделениями аксессуарных минералов свинца, чем на строго доказанных фактах. Однако твердо установлено, что в гранитоидах имеется определенная часть атомов свинца, не связанных прочно в решетках силикатов, которая может быть сравнительно легко извлечена из породы искусственными или природными растворителями. Эта часть свинца может иметь при постмагматических процессах иную историю, чем малоподвижный свинец, прочно связанный в решетках силикатов.

Данные о распределении цинка по минералам пород сравнительно немногочисленны. Поэтому в настоящем исследовании изучению распределения цинка по минералам гранитоидов было уделено такое же внимание, как и в случае свинца.

Со времени распространения геохимических идей В. М. Гольдшмидта большинство исследователей принимало, что цинк в изверженных горных породах кристаллохимически и геохимически тесно связан с железом и магнием в связи с близостью ионных радиусов этих элементов ($Zn^{2+} - 0,83$; $Fe^{2+} - 0,83$; $Mg^{2+} - 0,78\text{Å}$). Однако в 1949 г. Х. Нейманн [238] обратил внимание на то, что во многих силикатных минералах цинка он имеет необычную для такого крупного иона четверную координацию. На основании этого он предположил, что в изверженных горных породах основная масса атомов цинка должна находиться не в виде изоморфной примеси в железомagneиных силикатах, а в виде самостоятельных минералов, возможно сульфидов.

Экспериментальное изучение распределения цинка по минералам гранитоидов показало сложность закономерностей его распределения. Единичные анализы таких железомagneиных породообразующих минералов, как амфибол и биотит, показали, что они содержат повышенные количества цинка. В шести амфиболах, проанализированных разными исследователями, в среднем содержалось 0,052% цинка. При этом следует указать, что для одного из амфиболов С. С. Голдич [264] получил необычайно высокую цифру (0,16%). В шести биотитах, изученных Е. Б. Санделлом и С. С. Голдичем, а также К. Х. Ведеполем, среднее содержание цинка составляет 0,04%.

Таблица 9

Содержание цинка в минералах гранитоидов Сусамырского батолита

| Минерал | Содержание минерала в породе, % | Содержание Zn в минерале, $\gamma/\%$ | Количество Zn в минерале при пересчете на 1 г породе, γ | % Zn породы, приходящийся на минерал | Общее содержание Zn в породе, $\gamma/\%$ |
|--|---------------------------------|---------------------------------------|--|--------------------------------------|---|
| Неравномернoзернистый гранит, хр. Джумгол | | | | | |
| Кварц | 35,3 | 7 | 2,5 | 6,0 | |
| Полевые шпаты | 59,5 | 10 | 6,0 | 15,0 | |
| Биотит | 3,7 | 870 | 32,2 | 80,5 | |
| Магнетит | 0,7 | 100 | 0,7 | 1,7 | |
| Сумма | — | — | 41,4 | 102,2 | 40 |
| Крупнозернистый биотитовый гранит, хр. Сусамыр | | | | | |
| Кварц | 30,0 | 11 | 3,3 | 5,1 | |
| Полевые шпаты | 65,0 | 12 | 7,8 | 12,6 | |
| Биотит | 3,6 | 740 | 26,6 | 42,9 | |
| Роговая обманка | 1,0 | 710 | 7,1 | 11,5 | |
| Магнетит | 0,4 | 190 | 0,8 | 1,3 | |
| Сумма | — | — | 45,6 | 73,4 | 62 |
| Лейкократовый гранит, хр. Джумгол | | | | | |
| Кварц | 33,6 | 7 | 2,4 | 6,0 | |
| Полевые шпаты | 63,3 | 24 | 15,2 | 38,0 | |
| Биотит | 2,8 | 620 | 18,4 | 46,0 | |
| Магнетит | 0,3 | 230 | 0,7 | 1,7 | |
| Сумма | — | — | 36,7 | 91,7 | 40 |

В ортосиликатах и пироксенах содержание цинка невелико. Например, среднее его содержание в шести оливинах, по данным К. Х. Ведеполья [283], составляет 0,0051%, причем оно колеблется от 0,0041 до 0,0065%. В четырех пироксенах, проанализированных Ведеполем, среднее его содержание составляет 0,004%. В роговых обманках и биотитах содержание цинка резко возрастает.

Наиболее вероятная картина распределения цинка по минералам гранитоидов выясняется при проведении его баланса по мономинеральным фракциям. Такие балансы были выполнены нами на тех же образцах гранитоидов Сусамырского батолита, которые исследовались для изучения распределения в них свинца (табл. 9).

Как видно из табл. 9, цинк действительно в основном концентрируется в железомagneиных силикатах. В неравнозернистом и крупнозернистом гранитах с биотитом и роговой обманкой связано 70—85% цинка породы. Некоторым исключением является только лейкократовый гранит. В этой породе отмечено высокое содержание цинка в полевых шпатах (24у/г минерала), что приводит к заключению о приуроченности значительной части цинка породы к полевым шпатам (40%). Однако и в биотите этой породы наблюдается очень высокое содержание цинка, так что около 50% цинка породы приходится на долю этого минерала.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что содержание цинка в биотите и роговой обманке, являющихся главными темновесными компонентами изучавшихся пород, более чем в 10 раз превышает общее содержание этого элемента в породах.

Связь основной массы цинка в породах с железомagneиными силикатами обуславливается, с одной стороны, очень высокой их изоморфной емкостью в отношении атомов этого элемента, а с другой — количественными соотношениями породообразующих минералов.

Специфическое содержание (в вес. %) цинка в биотитах гранитоидов Сусамырского батолита подтверждается следующими анализами ряда биотитов из других образцов этого же района:

| | |
|--|--|
| Биотит из меланократового адамеллита, хр. Сарыкамыш . . . 0,049 | Биотит из порфириовидного гранита, хр. Джумгол 0,049 |
| Биотит из гранодиорита, хр. Сарыкамыш 0,045 | Биотит из крупнозернистого гранита, хр. Сусамыр 0,079 |

Среднее содержание цинка в семи проанализированных биотитах изучавшихся нами гранитоидов составило 0,063%.

Таким образом, пример гранитоидов Сусамырского батолита показывает, что основная масса атомов цинка в этих породах сконцентрирована в железомagneиных силикатах (биотит, роговая обманка), которые должны рассматриваться как главные минералы-концентраторы и минералы-носители этого элемента. Представляется, что этот вывод относится не только к гранитоидам Сусамырского батолита, но и ко всем изверженным породам гранитоидного типа.

Учитывая факты концентрирования цинка в различных биотитах и роговых обманках, естественно допустить, что этот элемент входит в данные минералы в качестве изоморфной примеси, замещающей в них железо и магний. Кристаллохимическая близость цинка с двухвалентным железом и магнием подчеркивалась многими исследователями начиная с В. М. Гольдшмидта. Данные о кристаллохимических свойствах этих элементов показывают, что они действительно сходны. Все они отличаются близкими ионными радиусами. Значения электроотрицательности также существенно не отличаются ($Mg=1.2$; $Zn=1.5$; $Fe^{2+}=1.65$). Только суммарный потенциал ионизации у цинка несколько больше аналогичных величин у магния и железа ($Mg=22,67$ эв; $Fe^{2+}=23,9$;

Zn—27,36). Анализ распределения цинка по минералам пород и структурных особенностей цинковых силикатов показывают различия в кристаллохимии этого элемента с одной стороны и магния и железа с другой.

Для кристаллохимии цинка в изверженных горных породах решающим, видимо, является то, что этот элемент как в окислах, так и во многих собственных силикатах имеет четверную координацию, в то время как магний и железо имеют во всех случаях шестерную координацию. Вероятнее всего, что это кристаллохимическое свойство цинка обязано «поляризационному эффекту», сущность которого недавно была рассмотрена Н. В. Беловым [9]. В связи с этим можно полагать, что свойство цинка как активного поляризатора и его склонность к образованию гибридных связей являются наиболее существенными чертами его кристаллохимии в изверженных горных породах, отличающих его от магния и железа.

Другим весьма важным обстоятельством, помогающим объяснить поведение цинка в процессе кристаллизации пород, является то, что повышенные его концентрации наблюдаются только в слюдах (биотит) и амфиболах (роговые обманки), а в ортосиликатах и пироксенах они обычно невелики.

Если бы изоморфное вхождение цинка в железо-магниевого силикаты определялось только близостью ионных радиусов магния, железа и цинка, то последний должен был бы входить во все железо-магниевого силикаты с одинаковой легкостью. Однако этого не наблюдается. В связи с этим причину преимущественного концентрирования цинка в биотитах и роговых обманках нужно искать в особенностях структуры этих минералов.

Как известно [15], в амфиболах и биотитах условия плотнейшей упаковки делают невозможным вхождение всех анионных O^{2-} в кремнекислородные тетраэдры. В связи с этим одна шестая часть анионов в этих минералах может заменяться одновалентными F^- и $(OH)^-$. Наличие в биотитах и амфиболах групп $(OH)^-$ весьма характерно для этих минералов. Для кристаллохимии цинка эта структурная особенность амфиболов и биотитов важна потому, что при известных условиях цинк в своих гидратных соединениях может принимать шестерную координацию, на что впервые обратил внимание К. Х. Ведеполь [283]. Поэтому возможно, что изоморфное вхождение цинка в биотиты и роговые обманки оказывается легко осуществимым в связи с наличием в структуре этих минералов гидроксильных группировок, присутствие которых дает возможность цинку принимать шестерную координацию. Однако, если учесть неустойчивость подобных структурных группировок цинка, то остается неясным вопрос, в какой мере образующиеся при этом твердые растворы устойчивы во всем диапазоне температур. Повышение концентрации цинка в биотите и роговой обманке и особенности структуры этих минералов могут свидетельствовать о том, что при кристаллизации пород цинк действительно может изоморфно входить в эти минералы. Это имеет очень большое значение для установления закономерностей распределения цинка в процессах дифференциации магм. Однако не следует упускать из виду, что после кристаллизации пород, в условиях значительного понижения температур, образовавшиеся твердые растворы могли разрушиться в силу тех специфических кристаллохимических свойств цинка, о которых говорилось выше. Установление структурного положения цинка в железо-магневых силикатах при условиях нормальных температур возможно только путем эксперимента. Для этих целей весьма удобен метод дифференциального выщелачивания цинка из пород и минералов без разрушения решеток силикатов.

Избирательное выщелачивание цинка из образцов исследовавшихся гранитоидов проводилось так же, как и в случае свинца. Результаты опытов сведены в табл. 10.

Таблица 10

Выщелачивание цинка из некоторых гранитоидов Сусамырского батолита (в γ/g)

| Порода | Место взятия образца | Общее содержание Zn | Количество выщелоченного Zn | Количество Zn, оставшегося в породе | Сумма выщелоченного и оставшегося Zn | % выщелачивания Zn |
|----------------------------|----------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| Порфиroidный гранодиорит | Хребет Сев. Кавактау | 56 | 38 | 16 | 54 | 67,0 |
| Плагиигранит | » » Сарыкамыш | 52 | 45 | 13 | 58 | 78,0 |
| Гранит | » » Джумгол | 46 | 45 | 6 | 51 | 88,0 |
| Крупнозернистый гранит | » » Сусамыр | 72 | 61 | 11 | 72 | 82,5 |
| Лейкоократовый гранит | » » Джумгол | 40 | 38 | 2 | 40 | 94,0 |
| Меланократовый гранодиорит | » » Сарыкамыш | 96 | 71 | 9 | 80 | 73,5 |

Как видно из табл. 10, количество цинка, выщелачиваемого из пород, колеблется от 67 до 94% его общего содержания в породах. В среднем по данным анализа шести образцов из пород подобного типа извлекается свыше 80% находящегося в них цинка. При этом следует заметить, что так же, как и в случае свинца, основная масса растворимого цинка извлекается из породы уже при первой обработке (свыше 80% всего выщелачиваемого цинка) и отчасти при второй. Третья и четвертая обработки существенного растворения цинка не производят.

Кроме выщелачивания цинка из пород, было проведено его извлечение из нескольких мономинеральных фракций биотитов различных гранитоидов. Во всех этих случаях оказалось, что при двукратном выщелачивании из биотитов извлекается от 70 до 80% цинка, содержащегося в минерале. Таким образом, опыты по дифференциальному выщелачиванию цинка показывают, что в условиях нормальных температур цинк в биотитах находится уже не в виде изоморфной примеси и может быть легко извлечен из этого минерала.

Проведенные опыты показывают, что в гранитоидах можно предполагать существование разных форм нахождения цинка.

Приуроченность основной массы цинка к железомagneйвым силикатам показывает, что при кристаллизации магматического расплава цинк действительно изоморфно входил в эти минералы. Высокая температура, при которой происходит кристаллизация пород, облегчала этот процесс и делала устойчивыми те твердые растворы, которые при этом возникали. В дальнейшем, при понижении температуры, эти твердые растворы, видимо, распались с высвобождением цинка из решетки. В результате первоначально изоморфно связанный цинк переходил в легкоподвижную форму, оставаясь в кристаллах биотита уже в виде механической примеси.

В связи с этим очень трудно говорить о минералогическом характере выделений цинка, находящегося в биотите. Микроскопическое изучение биотитов пока не показало обособленных выделений каких-либо цинковых минералов. Весьма возможно, что в этих минералах цинк находится преимущественно в атомарно-рассеянном состоянии или в виде субмикроскопических выделений сульфидов цинка. О возможности сущест-

ования микроскопических и субмикроскопических выделений сульфидов цинка с большей уверенностью можно говорить в отношении той части его атомов, которая находится в кварце и полевых шпатах. Изоморфные возможности цинка в этих минералах даже при высоких температурах кристаллизации магматических расплавов следует признать минимальными. Поэтому наиболее вероятной формой нахождения цинка в них можно считать микроскопические и субмикроскопические выделения сульфида цинка или сорбционные формы молекулярного рассеяния. Возможно, нахождение в протолочках некоторых гранитоидов акцессорного сфалерита определяется наличием его микроскопических включений. Анализ распределения свинца по минералам показал, что в процессе кристаллизации гранитоидов свинец должен накапливаться в остаточных расплавах и следовать за калием в более кислые дифференциаты. Данные по цинку говорят об обратном явлении: в процессе кристаллизации должно происходить обеднение этим элементом остаточных расплавов и концентрирование его в разностях гранитоидов, обогащенных магнием и железом.

Проведенное изучение особенностей распределения цинка в минералах гранитоидов показывает, что действительная картина поведения этого элемента при кристаллизации пород очень сильно отличается от той, которая может быть представлена, исходя из упрощенных понятий о близости ионных радиусов цинка, железа и магния или о специфической координации цинка в его силикатных постройках.

Распределение свинца и цинка в гранитоидах

Первые полуколичественные данные о распределении свинца и цинка в изверженных горных породах принадлежат Хевеши [214], И. Оттеману [246] и ряду других исследователей [263, 279]. Однако в настоящее время эти данные имеют преимущественно исторический интерес.

Наибольшее число количественных данных о содержании свинца и цинка в изверженных горных породах различных районов мира появилось в последние 10—15 лет.

Достаточно точное определение малых количеств свинца и цинка в породах и минералах стало возможным после разработки Е. Б. Санделлом дитизионового метода, обладающего высокой чувствительностью и точностью. Первые определения содержаний свинца и цинка в породах США были сделаны Е. Б. Санделлом и С. С. Голдичем. В дальнейшем распределению свинца и цинка в изверженных горных породах посвятили свои работы С. Окада [185], К. Сугавара [276], Л. Х. Аренс [181], И. Морита [232], С. Р. Ноккольдс и Р. Аллен [240] и другие.

При этом следует заметить, что данных о распределении свинца в породах значительно больше, чем цинка. Вместе с тем весьма важно отметить, что только Е. Б. Санделл и С. С. Голдич [264] и автор настоящего исследования определяли количественно свинец и цинк в одних и тех же образцах пород. Имеющиеся в литературе данные о содержании свинца и цинка в изверженных породах разного типа получены при анализе в значительной мере случайных образцов.

В этом отношении исключением являются только данные С. Р. Ноккольдса и Р. Аллена [240] о содержании свинца в генетически связанной серии гранитоидов Южно-Калифорнийского батолита.

Таким образом, предпринятое изучение особенностей распределения свинца и цинка в генетически связанных сериях гранитоидов Сусамырского батолита и Киргизского хребта является первым геологически и методически наиболее обоснованным и полным исследованием геохимической истории поведения этих элементов при процессах дифференциации магматических очагов гранитоидного состава. Особенно ценны

данные о распределении свинца и цинка, так как они получены по минералам и породам единой генетической серии главного каледонского комплекса гранитоидов Сусамырского батолита.

Наиболее низкая концентрация свинца и наиболее высокое содержание цинка наблюдаются в диоритах и габбро-диоритах первой интрузивной фазы (табл. 11). При этом самой высокой концентрацией цинка

Таблица 11

Содержание свинца и цинка (в γ/g) в диоритах и габбро-диоритах первой интрузивной фазы главного каледонского комплекса Сусамырского батолита

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание, γ/g | | Zn/Pb |
|---------------|---------------|--------------------------------------|------------------------|-----|-------|
| | | | Pb | Zn | |
| 98/т | Диорит | Хребет Джумгол, р. Арчалытор | 6 | 64 | 11,0 |
| 623 | Диорит | Хребет Сусамыр, р. Терсты | 16 | 87 | 5,5 |
| 252а | Диорит | Хребет Джумгол, р. Тугельсай | 8 | 70 | 8,7 |
| 281 | Габбро-диорит | То же | 2 | 162 | 81,0 |
| 805 | Диорит | Хребет Сев. Кавактау, р. Чолок-Терек | 14 | 118 | 8,4 |
| 11/55 | Габбро-диорит | Хребет Балыкты, пер. Узбек | 6 | 154 | 25,0 |
| 1256 | Габбро-диорит | Хребет Сусамыр, ур. Карагайлу | 16 | 114 | 7,1 |
| пр. XI | Диорит | Хребет Балыкты, пер. Узбек | 4 | 66 | 16,5 |
| 141/55 | Диорит | То же | 6 | 78 | 13,0 |
| 711 | Диорит | Хребет Сев. Кавактау, р. Каракиче | 14 | 54 | 3,8 |
| 248 | Диорит | Хребет Джумгол, р. Тугельсай | 6 | 58 | 9,7 |
| Среднее . . . | | | 9 | 93 | 10,3 |

обладают наиболее меланократовые разности пород (габбро-диориты), в которых содержание этого элемента во всех трех случаях превышает 100 γ/g . Уровень содержания цинка в диоритах значительно ниже и составляет обычно 60—70 γ . В то же время, как видно из табл. 11, содержание свинца в диоритах и габбро-диоритах практически одинаково и колеблется в пределах от 5 до 15 γ . В связи с низким уровнем содержания свинца и высокой концентрацией цинка отношение Zn/Pb для данного типа пород является максимальным в ряду гранитоидов и в среднем равно 10,3. В гранодиоритах и гранитах главной интрузивной фазы каледонского комплекса гранитоидов Сусамырского батолита содержание свинца в среднем в 2,5 раза выше, чем в диоритах и габбро-диоритах первой фазы, в то время как содержание цинка в этих породах только не сколько меньше, чем в диоритах.

Как уже указывалось выше, гранодиориты и граниты главной интрузивной фазы составляют 80% обнажающихся в районе изверженных горных пород. Поэтому распространение в них свинца и цинка интересно с точки зрения выявления особенностей распределения редких элементов в теле крупных интрузивов батолитового типа и влияния на него процессов гибринизма.

Для удобства рассмотрения аналитического материала данные о содержании свинца и цинка в гранитоидах главной фазы приводятся по отдельным районам, относящимся к различным частям этого огромного батолита (табл. 12—15).

Таблица 12

Содержание свинца и цинка в гранитоидах главной фазы хр. Сев. Кавактау

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание, γ/г | | Zn/Pb |
|---------------|----------------------------|----------------------|-----------------|----|-------|
| | | | Pb | Zn | |
| 1201 | Кварцевый диорит | Река Чонташ | 28 | 68 | 2,4 |
| 1201а | Кварцевый диорит | То же | 30 | 70 | 2,3 |
| 214 | Тоналит | Река Кичи-Мукачи | 27 | 56 | 2,2 |
| 7а/55 | Диорит | Река Минкуш | 20 | 92 | 4,6 |
| 701 | Порфиоровидный гранодиорит | То же | 30 | 66 | 2,2 |
| 3b/54 | То же | Река Кашкасу | 20 | 56 | 2,8 |
| 4b/55 | » » | Река Минкуш | 26 | 44 | 1,7 |
| пр. X | » » | То же | 22 | 62 | 2,8 |
| 200 | Гранодиорит | Река Чон-Эмель | 28 | 72 | 2,6 |
| 1тб | » | То же | 28 | 72 | 2,6 |
| 1032 | Порфиоровидный гранодиорит | Река Чолок-Терек | 24 | 52 | 2,2 |
| 27/тб | То же | Река Кош-Булак | 20 | 55 | 2,8 |
| пр. 1т/53 | Гранодиориты | То же | 25 | 40 | 1,6 |
| 552 | » | Река Чон-Терек | 26 | 56 | 2,2 |
| 801 | » | Река Чолок-Терек | 26 | 40 | 1,5 |
| 26/55 | Порфиоровидный гранодиорит | Река Минкуш | 22 | 46 | 2,1 |
| Среднее . . . | | | 25 | 59 | 2,4 |

Таблица 13

Содержание свинца и цинка в гранитоидах главной фазы хр. Джумгол (центральной и восточной части)

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание, γ/г | | Zn/Pb |
|---------------|------------------------------|----------------------|-----------------|----|-------|
| | | | Pb | Zn | |
| 274 | Порфиоровидный тоналит | Река Джалпакташ | 20 | 72 | 3,6 |
| 498 | То же | Река Уутор II | 22 | 81 | 3,7 |
| 99/т | Порфиоровидный гранодиорит | Перевал Коьме | 16 | 68 | 4,2 |
| 96/т | То же | Река Арчалытор | 18 | 58 | 3,2 |
| 750 | » » | Река Уутор II | 22 | 71 | 3,2 |
| 258 | » » | Район г. Базалаташ | 20 | 60 | 3,0 |
| 244 | » » | Район пер. Кокбель | 20 | 92 | 4,6 |
| 818 | » » | Река Чечекты | 18 | 44 | 2,4 |
| 1080 | Неравномернозернистый гранит | Река Джаманичке | 16 | 40 | 2,5 |
| 741 | Порфиоровидный гранодиорит | Река Ташгутор | 20 | 66 | 3,3 |
| 76/т | То же | Река Баш-Куганды | 22 | 72 | 3,3 |
| 241 | » » | Район пер. Кокбель | 20 | 44 | 2,2 |
| 21п/55 | » » | Река Бочой | 16 | 46 | 2,9 |
| пр. IIБ | » » | Река Суек | 20 | 43 | 2,1 |
| пр. VII/53 | Лейкократовый гранодиорит | Перевал Тюашу | 14 | 46 | 3,3 |
| 284 | Порфиоровидный адамеллит | Река Тугельсай | 20 | 68 | 3,4 |
| 55/т | То же | Река Орто-Куганды | 22 | 47 | 2,2 |
| 276а | Порфиоровидный гранит | Район выс. 3804 | 22 | 42 | 1,9 |
| 4а/56 | То же | Река Орто-Куганды | 23 | 44 | 1,9 |
| Среднее . . . | | | 20 | 60 | 3,0 |

Содержание свинца и цинка в гранитоидах главной фазы хр. Джумгол
(западная часть)

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание, γ/g | | Zn/Pb |
|---------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|----|-------|
| | | | Pb | Zn | |
| 1236 | Порфиroidный гранодиорит | Река Джауджерек | 20 | 64 | 3,2 |
| 1244 | Порфиroidный гранит | Хребет Карсенгир | 28 | 52 | 1,9 |
| 1239 | Порфиroidный гранодиорит | Хребет Киндык | 32 | 84 | 2,6 |
| 17/54 | То же | Река Кызылташ | 24 | 80 | 3,3 |
| XXII | » » | То же | 32 | 58 | 1,8 |
| 10/54 | » » | Перевал Мустор | 36 | 52 | 1,4 |
| 1251 | Неравномернозернистый гранит | Хребет Киндык | 30 | 48 | 1,6 |
| 1226 | То же | Река Ойгаинг | 25 | 47 | 1,9 |
| 1254 | » » | Сай Сеит | 26 | 40 | 1,5 |
| 26/54 | Порфиroidный адалеллит | Река Бурунду | 20 | 36 | 1,9 |
| 1214 | Неравномернозернистый гранит | Река Ойгаинг | 32 | 50 | 1,4 |
| 1235 | То же | Река Базалаташ | 20 | 63 | 3,1 |
| 25/54 | Порфиroidный гранодиорит | Река Кызылташ | 25 | 55 | 2,2 |
| 27/54 | То же | Река Бурунду | 20 | 55 | 2,7 |
| 576 | » » | Река Талдысу | 26 | 48 | 1,8 |
| 795 | » » | Река Кызылташ | 24 | 56 | 2,3 |
| 17а/56 | » » | Перевал Жол-Бурунду | 22 | — | — |
| 15а/56 | » » | Перевал Чон-Бурунду | 23 | — | — |
| 1219 | Неравномернозернистый гранит | Река Ойгаинг | 23 | — | — |
| 18/56 | То же | Верховеь рски Бурунду | 26 | — | — |
| Среднее . . . | | | 26 | 56 | 2,1 |

Рассматривая данные, приведенные в табл. 12—15, необходимо прежде всего отметить относительную равномерность распределения свинца и цинка в породах главной интрузивной фазы. В целом по району содержания свинца колеблются в основном от 20 до 30 γ/g , а цинка от 40 до 70 γ/g . Это позволяет сделать вывод, что в данном крупном интрузиве оба элемента распределены достаточно равномерно.

Как уже указывалось, состав пород главной интрузивной фазы колеблется от гранитов до меланократовых гранодиоритов и даже диоритов.

Структурно эти породы представлены рядом от неравномернозернистых до порфиroidных разностей, однако ни структурные, ни петрохимические разности гранитоидов существенно не отражаются на распределении в них свинца и цинка (см. табл. 12—15).

Сравнение распределения свинца и цинка в гранитоидах главной фазы, отвечающих апикальным частям интрузива (хр. Кавактау) и отвечающих его наиболее глубоким частям (западная часть хр. Джумгол), показывает их полное сходство (среднее содержание свинца 25 и 26 γ/g , и цинка 59 и 56 γ/g соответственно) и не зависит от геологического положения пород данной интрузивной формации.

В отличие от центральной зоны батолита (хр. Киндык, западная часть хр. Джумгол, хр. Кавактау), в его восточной части (центральная

Содержание свинца и цинка в гранитоидах главной фазы хр. Сусамыр и Сарыкамыш

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание, γ/g | | Zn/Pb |
|---------------|--------------------------|--------------------------------|------------------------|----|-------|
| | | | Pb | Zn | |
| 232 | Порфиroidный гранит | Хребет Сарыкамыш, сеv. склон | 29 | 46 | 1,6 |
| 462 | То же | То же, сеv. склон | 26 | 56 | 2,1 |
| 451 | Порфиroidный адамеллит | » » водораздел | 28 | 52 | 1,8 |
| 1207 | То же | » » сеv. склон | 26 | 32 | 1,2 |
| 438 | Порфиroidный гранит | » » южн. склон | 35 | 46 | 1,3 |
| 455 | То же | » » водораздел | 30 | 42 | 1,4 |
| 1209 | Порфиroidный адамеллит | » » сеv. склон | 31 | 72 | 2,3 |
| 225 | Порфиroidный гранит | » » сеv. склон | 34 | 56 | 1,6 |
| 441 | То же | » » южн. склон | 24 | 59 | 2,4 |
| 440 | » » | » » южн. склон | 22 | 55 | 2,5 |
| 881 | » » | » » сеv. склон | 35 | 44 | 1,2 |
| пр. 2т/54 | » » | Хребет Сусамыр, р. Чон-Корумды | 25 | 70 | 2,8 |
| 60/54 | Неравнозернистый гранит | То же, р. Тюз-ашу | 22 | 42 | 1,9 |
| 58/54 | То же | » » р. Толук | 24 | 70 | 2,8 |
| 55а/54 | Порфиroidный гранит | » » р. Толук | 33 | 42 | 1,3 |
| 53/54 | Неравнозернистый гранит | » » р. Тустусу | 28 | 30 | 1,1 |
| 52д/55 | То же | » » р. Тустусу | 28 | 35 | 1,2 |
| 65/54 | Порфиroidный гранит | » » р. Ковюксу (южн.) | 28 | 34 | 1,2 |
| 630а | То же | » » р. Ковюксу (южн.) | 30 | 32 | 1,1 |
| 1272 | Порфиroidный адамеллит | » » р. Джалпаксу | 18 | 40 | 2,2 |
| 1297 | Порфиroidный гранодиорит | » » р. Чаарташу | 26 | 56 | 2,1 |
| 1321 | То же | » » р. Чон-Булак | 21 | 48 | 2,3 |
| 1324 | » » | » » р. Чон-Бообек | 26 | 48 | 1,8 |
| 1331 | Порфиroidный гранодиорит | » » пер. Кызылой | 19 | 36 | 1,9 |
| 1308 | Неравнозернистый гранит | Хребет Сандык-Сусамырский | 22 | 30 | 1,3 |
| Среднее . . . | | | 27 | 47 | 1,7 |

и восточная части хр. Джумгол) наблюдается несколько меньшее содержание свинца (20 γ/g), а в западной (хр. Сусамыр и Сарыкамыш) — меньшее содержание цинка (47 γ/g). В результате отношение Zn/Pb закономерно изменяется от 3,0 на востоке до 1,7 на западе, отражая региональный характер изменения относительного распределения этих элементов на площади массива.

В пределах выделенных районов колебания в содержании описываемых элементов еще меньше.

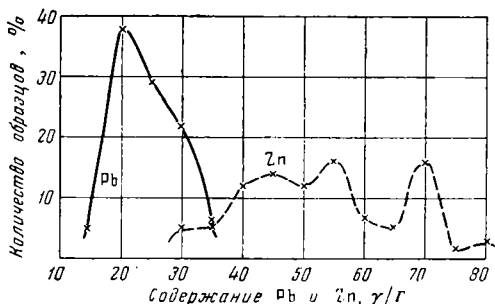
Так, в гранитоидах хр. Сев. Кавактау только два образца имеют содержание свинца в 20 γ/g . Содержание же этого элемента в основной массе образцов колеблется в пределах 24—28 γ/g . В гранитоидах же из центральной и восточной частей хр. Джумгол содержание свинца колеблется в основном от 16 до 22 γ/g .

В случае цинка наблюдается несколько больший разброс содержания. Так, в гранитоидах хр. Сев. Кавактау и Джумгол содержание цинка колеблется в основном от 40 до 70 γ/g .

В гранитоидах хр. Сусамыр пределы колебания содержания этого элемента составляют 30—60 γ/g .

Иными словами, в пределах одного района содержание цинка меняется не более чем в два раза.

Равномерность распределения свинца и цинка в гранитоидах главной интрузивной фазы Сусамырского батолита отображена на фиг. 4, где по оси абсцисс дано содержание элементов, а по оси ординат — процент образцов, имеющих данное содержание (диаграмма составлена на основе анализа 77 образцов). Из графика фиг. 4 видно, что основной интервал содержания свинца в



Фиг. 4. Распределение свинца и цинка в гранитоидах главной фазы Сусамырского батолита

гранитоидах главной интрузивной фазы находится в пределах от 18 до 32 γ , а для цинка от 38 до 72 γ ; на основной интервал содержания свинца приходится 89% проанализированных образцов, а цинка — 82%.

Как видно, распределение свинца и цинка в гранитоидах главной интрузивной фазы, слагающих почти все тело этого большого батолитообразного интрузива, оказывается достаточно равномерным. Подобная равномерность распределения, по-видимому, характерна для крупных глубинных интрузивов; она свидетельствует о значительной гомогенизации образовавших их магматических расплавов в отношении редких элементов.

Как указывалось выше, следующая интрузивная фаза главного каледонского комплекса Сусамырского батолита представлена лейкократовыми гранитами, поле которых обнажается в виде сравнительной узкой полосы по южным склонам хребтов Джумгол и Сусамыр. Лейкократовые граниты местами подверглись интенсивному изменению: грейзенизации и низкотемпературному гидротермальному метасоматозу.

В наименее же измененных их разностях развиты явления автотоморфизма, минералогически выражающиеся в образовании мусковита и единичных зерен флюорита. Проявление процессов автотоморфизма в породах этой интрузивной фазы может являться свидетельством обогащения этих более кислых дифференциатов летучими.

Для лейкократовых разностей гранитоидов характерно примерно равное содержание свинца и цинка. При этом по сравнению с гранитоидами главной фазы в них несколько возрастает содержание свинца и существенно падает содержание цинка.

Данные о содержании свинца и цинка в породах этой интрузивной фазы представлены в табл. 16, составленной на основании анализа тринадцати неизмененных и весьма слабо измененных типичных образцов.

Как видно из табл., среднее содержание свинца в лейкократовых гранитах батолита составляет 34 γ/g , а цинка — 30 γ/g . Отношение Zn/Pb в среднем равно 0,9, т. е. в 2,5 раза меньше, чем в гранитоидах главной интрузивной фазы.

Содержание свинца и цинка в лейкократовых гранитах Сусамырского батолита

| № образца | Место взятия образца | Содержание, γ/g | | Zn/Pb | Примечание |
|-----------|---|------------------------|----|-------|---------------------------|
| | | Pb | Zn | | |
| 480 | Хребет Джумгол, р. Баш-Куганды | 28 | 28 | 1,0 | |
| 56/г | То же, р. Орто-Куганды | 30 | 24 | 0,8 | |
| 483 | » » р. Баш-Куганды | 23 | 24 | 1,0 | |
| 245 | » » р. Тугель-Сай | 35 | 24 | 0,7 | |
| пр.VII/г | » » р. Орто-Куганды | 30 | 40 | 1,3 | |
| 7а/56 | » » то же | 31 | 40 | 1,3 | |
| 1а/56 | » » » » | 41 | 18 | 0,4 | Слабо измененная разность |
| 5b/54 | » » р. Ойгаинг | 40 | 30 | 0,8 | |
| 221 | Хребет Сарыкамыш, р. Ковюксу (сев.) | 24 | 36 | 1,5 | Слабо измененная разность |
| пр.IV/53 | Река Кокомерен | 40 | 18 | 0,5 | То же |
| 8877 | Гора Актобе | 48 | 22 | 0,5 | » » |
| 20а/56 | Хребет Джумгол-сай, Ргайлы | 44 | 18 | 0,4 | |
| 878 | Гора Актобе | 35 | 44 | 1,2 | Слабо измененная разность |
| 1309 | Хребет Сандык Сусамырский, р. Чон-Булак | 30 | 24 | 0,8 | |
| 1319 | Урочище Сандык | 44 | 22 | 0,5 | |
| 565 | Гора Актобе | 34 | 40 | 1,2 | Слабо измененная разность |
| 578 | Хребет Джумгол, р. Бурунду | 32 | 26 | 0,8 | |
| 582 | То же, р. Чет-Куганды | 36 | 22 | 0,6 | |
| пр.XX | Гора Актобе | 28 | 46 | 1,6 | Слабо измененная разность |
| 1303 | Хребет Сусамыр, р. Арамсу | 40 | 20 | 0,5 | |
| 62/54 | То же, р. Тюзашу | 40 | 44 | 1,1 | Слабо измененная разность |
| 6366 | » » р. Ковюксу (южн.) | 24 | 44 | 1,8 | То же |
| | Среднее | 34 | 30 | 0,9 | |

Интервал содержания свинца в этих гранитах находится в пределах 24—48 γ/g , а в случае цинка — от 18 до 44 γ/g . При этом главная масса проанализированных образцов имеет содержание свинца от 28 до 44 γ/g . Для цинка подобного более узкого интервала содержания назвать нельзя, так как одна часть образцов имеет содержание 20—30 γ , а другая 40—46 γ .

Приведенное содержание свинца и цинка в лейкократовых гранитах свидетельствует о равномерности распределения этих элементов в породах данной интрузивной фазы, так же как и в случае гранитоидов главной фазы. Вместе с тем эти данные отчетливо показывают, что в процессе дифференциации рассматриваемого крупного магматического очага гранитоидного состава в кислых дифференциатах происходит накопление свинца и обеднение их цинком. Этот процесс в еще более резкой форме проявляется в конечных членах ряда дифференциации, к которым в Сусамырском батолите относятся жильные гранит-аплиты (табл. 17).

Как видно, в этих породах содержание свинца в среднем такое же, что и в лейкократовых гранитах (34 γ/g). Однако содержание цинка в них в 2,5 раза меньше, чем в гранитах третьей интрузивной фазы. В связи с этим и отношение Zn/Pb в аплитах в три раза меньше.

Таблица 17

Содержание свинца и цинка в гранит-аплитах Сусамырского батолита

| № образца | Место взятия образца | Содержание, γ/g | | Zn/Pb |
|-----------|--|------------------------|----|-------|
| | | Pb | Zn | |
| 80/т | Хребет Джумгол, р. Баш-Куганды | 27 | 8 | 0,3 |
| 278 | То же, р. Суек (вост.) | 42 | 12 | 0,3 |
| 242 | » » р. Тугельсай | 20 | 12 | 0,6 |
| 63/т | » » р. Орто-Куганды | 37 | 16 | 0,4 |
| 1219 | » » р. Ойганг | 24 | 15 | 0,6 |
| 2т6/53 | Хребет Сев. Кавактау, р. Чон-Эмель | 37 | 8 | 0,2 |
| 207а | То же, то же | 48 | 9 | 0,2 |
| 18т6/53 | » » р. Кош-Булак | 40 | 10 | 0,2 |
| 28т6/53 | » » то же | 26 | 12 | 0,5 |
| 26т6/53 | » » » » | 30 | 15 | 0,5 |
| 803а | » » р. Нолок-Терек | 40 | 16 | 0,4 |
| 196/56 | Хребет Джумгол, р. Бурунду | 45 | 6 | 0,1 |
| 76/56 | То же, р. Орто-Куганды | 23 | 12 | 0,5 |
| | Среднее | 34 | 12 | 0,3 |

Данные табл. 17 показывают, что в аплитах колебание в содержании свинца несколько больше, чем для цинка.

Тенденции изменения содержания свинца и цинка в дифференциатах одного магматического очага гранитоидного состава наиболее отчетливо проявляются при сопоставлении среднего содержания этих элементов в отдельных интрузивных фазах рассматриваемого комплекса (табл. 18).

Таблица 18

Содержание свинца и цинка в породах интрузивных фаз главного каледонского комплекса Сусамырского батолита

| Порода, интрузивная фаза | Содержание, γ/g | | Zn/Pb |
|---|------------------------|----|-------|
| | Pb | Zn | |
| Диориты и габбро-диориты, I интрузивная фаза | 9 | 93 | 10,3 |
| Гранодиориты и граниты, II (главная) интрузивная фаза | 25 | 56 | 2,2 |
| Лейкократовые граниты, III интрузивная фаза | 34 | 30 | 0,9 |
| Жильные гранит-аплиты | 34 | 12 | 0,3 |

В табл. 18 отчетливо видно, что в ряду дифференциатов главного комплекса содержание свинца увеличивается от основных к кислым почти в четыре раза, а содержание цинка уменьшается почти в восемь раз. В связи с этим наиболее значительным оказывается уменьшение отношения Zn/Pb. В аплитах оно в 34 раза меньше, чем в диоритах и габбро-диоритах.

Таким образом, пример гранитоидов главного каледонского комплекса Сусамырского батолита наглядно показывает, что в ходе диф-

ференциации крупных магматических очагов гранитоидного состава кислые дифференциаты значительно обогащаются свинцом и в еще большей степени обедняются цинком.

Отмеченные закономерности геохимической истории свинца и цинка в процессах дифференциации магм имеют большое значение для расшифровки многих проблем петрогенезиса. Прежде всего это касается проблемы расчленения магматических комплексов и установления возрастной последовательности внедрения интрузивных фаз.

Как уже отмечалось выше, в районах Сусамырского батолита, кроме гранитоидов главного каледонского комплекса, развиты крупнозернистые биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа, являющиеся более поздней интрузивной фазой неокаледонского тектоно-магматического цикла. По химическому составу и прежде всего по кислотности эти граниты сходны с лейкократовыми гранитами главного комплекса. Однако по содержанию свинца и цинка они сходны с гранитоидами главной интрузивной фазы, но существенно отличаются от лейкократовых гранитов (табл. 19).

Таблица 19

Содержание свинца и цинка в гранитах Боортеке-Кавакского типа

| № образца | Место взятия образца | Содержание, $\gamma/\%$ | | Zn/Pb |
|-----------|--|-------------------------|----|-------|
| | | Pb | Zn | |
| 618 | Хребет Сусамыр, р. Кашкасу | 22 | 76 | 3,5 |
| пр. XXIII | То же, р. Кашкасу | 24 | 76 | 3,2 |
| 48/54 | » » р. Чон-Мустор | 22 | 58 | 2,6 |
| 1258 | » » пер. Боортеке | 30 | 56 | 1,9 |
| 1255 | » » ур. Карагайлоу | 30 | 78 | 2,6 |
| 1265 | » » р. Боортекесу | 22 | 72 | 3,3 |
| 1261 | » » р. Кашкасу | 24 | 75 | 3,1 |
| 1267 | » » пер. Оялма | 16 | 65 | 4,0 |
| 625 | » » р. Бурлыкья | 28 | 56 | 2,0 |
| пр. VI | Хребет Сев. Кавактау, сел. Сарыбулун | 20 | 62 | 3,1 |
| 219 | То же, р. Кичи-Мукачи | 20 | 56 | 2,8 |
| 216 | » » то же | 20 | 40 | 2,0 |
| 16a/55 | Хребет Балыкты, пер. Узбек | 18 | 90 | 5,0 |
| | Среднее | 23 | 66 | 2,9 |

Как видно из табл. 19, содержание свинца и цинка в биотитовых гранитах колеблется от 16 до 30 $\gamma/\%$ для свинца и от 40 до 90 $\gamma/\%$ для цинка. Кристаллохимическая связь основной массы атомов цинка с магнием и железом, проявляющаяся при кристаллизации гранитоидов, находит отражение и в количественных соотношениях между этими элементами в членах одной серии генетически связанных пород.

Качественно эта связь проявляется в том, что в гранитном ряду дифференциации наряду с уменьшением содержания железа и особенно магния в кислых дифференциатах также значительно уменьшается содержание цинка. Это положение может быть объяснено тем, что при кристаллизации первых более основных дифференциатов в результате связи цинка с железом-магниевыми силикатами остаточные расплавы обедняются не только железом и магнием, но и цинком.

Тесная связь цинка с магнием и железом особенно наглядно проявляется при сопоставлении отношений атомных количеств цинка с суммой атомных количеств магния и железа в породах разной основности.

Определение отношений атомных количеств цинка к сумме атомных количеств железа и магния, сделанное для гранитоидов Сусамырского батолита, показало, что в ряду дифференциации гранитоидов главного комплекса оно практически остается постоянным. Иллюстрацией этому может служить график фиг. 5, отображающий величину отношения атомных количеств

$Zn/(Mg+Fe)$ в дифференциатах гранитоидов, т. е. по их кислотности. Как видно на фиг. 5, это отношение достаточно постоянно несмотря на некоторый разброс точек: в среднем для всех пород главного комплекса на каждые 1000 атомов железа и магния приходится один атом цинка.

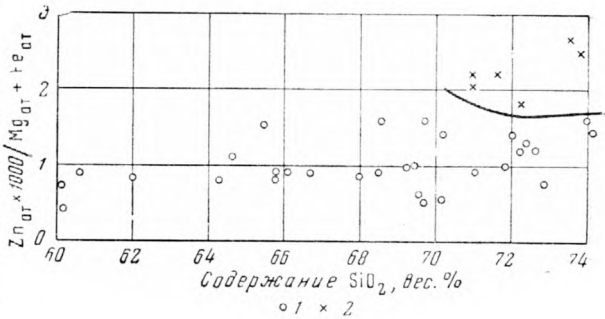
Весьма характерно, что это отношение в гранитоидах главного комплекса очень значительно отличается от такового в биотитовых гранитах Боортеке-Кавакского типа, где на каждую тысячу атомов железа и магния приходится уже два атома цинка. Эта разница отношения $Zn_{ат} \times 1000 / Fe_{ат} + Mg_{ат}$ в гранитоидах главного комплекса и в биотитовых гранитах Боортеке-Кавакского типа чрезвычайно важна с петрогенетической точки зрения, ибо она показывает, что с помощью этого отношения можно различать разновозрастные интрузивные фазы даже с близким содержанием цинка.

Некоторый разброс точек на графике фиг. 5 отчасти может объясняться тем, что цинк должен быть связан не со всем железом породы. Кристаллохимически он может связываться только с двухвалентным железом, идущим на постройку железо-магниевого силиката.

Можно думать, что при учете этого обстоятельства колебания отношений между цинком и суммой железа и магния будут еще меньше. В целом можно констатировать, что при дифференциации магматических очагов гранитоидного состава цинк бывает очень тесно связан с магнием и железом и строго следует за этими элементами.

Рассматривая вопрос о геохимических связях цинка с железом и магнием, необходимо отметить, что до настоящего времени еще нельзя установить, с каким из этих двух породообразующих элементов цинк связан теснее. Е. Б. Санделл и С. С. Голдич [264] полагают, что цинк теснее связан с железом и противопоставляют его кобальту, который, по их мнению, теснее связан с магнием. В частности, они указывают, что «в гранитных породах, в которых магния обычно мало, кобальт редок, а цинк присутствует в сравнительно больших количествах».

Однако в нашем случае данные о нахождении цинка в лейкократовых гранитах и аплитах Сусамырского батолита не подтверждают этого предположения. В этих наиболее кислых дифференциатах особенно резко падает содержание магния, а не железа. Не случайно, что в кислых



Фиг. 5. Отношение атомных количеств цинка к сумме атомных количеств железа и магния в гранитоидах Сусамырского батолита:

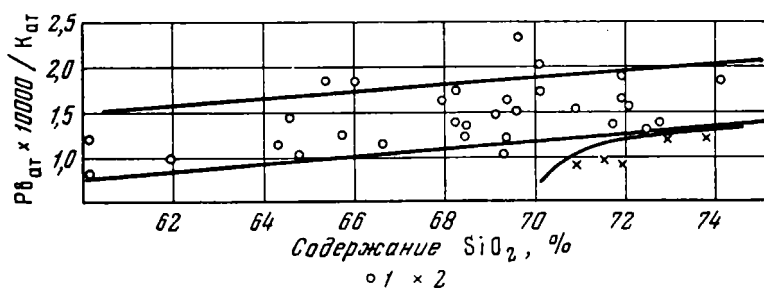
1 — гранитоиды главного комплекса; 2 — биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа

дифференциатах наблюдается такое же резкое понижение содержания цинка.

В этом отношении особенно показательны аплиты. Все аплиты, анализировавшиеся при изучении гранитоидов Сусамырского батолита и Киргизского хребта, равно как и аплиты, анализировавшиеся другими авторами [264], всегда показывают наиболее низкое содержание цинка. Это обстоятельство дает основание полагать, что цинк в своей геохимической истории при процессах дифференциации магматических очагов, видимо, очень тесно связан с магнием и в несколько меньшей степени с железом. Однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Геохимическая история поведения свинца при процессах дифференциации магм, по-видимому, несколько сложнее. Изучение характера распределения свинца по минералам гранитоидов показало, что значительная доля атомов этого элемента в породах кристаллохимически связана с калием. Поэтому для выяснения особенностей его поведения при процессах дифференциации весьма важно установление связей этого элемента с калием. При этом распределение свинца при кристаллизации пород показывает, что он должен накапливаться в остаточных расплавах в несколько большей степени, чем калий.

Подтверждением этому является изменение отношения $Pb_{ат} \times 10000 / K_{ат}$ в ряду дифференциации главного каледонского комплекса гранитоидов Сусамырского батолита (фиг. 6). Как видно на графике,



Фиг. 6. Отношение атомных количеств свинца и калия в гранитоидах Сусамырского батолита:

1 — гранитоиды главного комплекса; 2 — биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа

это отношение меняется от 1,1 в первых членах комплекса до 1,8 в последних, т. е. наиболее кислых членах этого ряда. Таким образом, в данном ряду дифференциации отмечается совершенно определенная тенденция накопления свинца в кислых дифференциатах в несколько большей степени, чем калия.

Вместе с тем весьма важен тот факт, что в биотитовых гранитах Боортеке-Кавакского типа (имеющих такое же содержание свинца, как гранитоиды главной фазы) отношение Pb/K существенно отличается от последних.

Пример этих гранитов, отличающихся высокой кислотностью и большим содержанием калия, показывает также, что содержание свинца в таких породах зависит не только от химического состава последних и характера процесса дифференциации, но и от его концентрации в исходной магме и содержания в ней летучих компонентов, т. е. высокое содержание свинца не всегда будет приурочено к кислым калийсодержащим гранитам.

Каледонские интрузии гранитоидов Киргизского хребта существенно отличаются от гранитоидов Сусамырского батолита. Прежде всего, для этого района еще не выработана достаточно обоснованная схема последовательности внедрения интрузивных фаз. В связи с этим предлагаем для гранитоидов этого района предварительную схему, намеченную нами на основании изучения петрографии гранитоидов, развитых в центральной части Киргизского хребта.

Первая интрузивная фаза представлена в Киргизском хребте редкими мелкими штоками диоритов. В отличие от диоритов и габбро-диоритов Сусамырского батолита, диориты Киргизского хребта отличаются сравнительно высоким содержанием свинца (табл. 20).

Таблица 20

Содержание свинца в диоритах Киргизского хребта

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание, γ/g | | Zn/Pb |
|-----------|------------------------|----------------------|------------------------|----|-------|
| | | | Pb | Zn | |
| 529 | Ксенолитовый диорит | Река Иссык-ата | 16 | 74 | 4,6 |
| 40a/55 | Диорит из штока . . . | » Иссык-ата | 20 | 55 | 2,7 |
| 1118 | Кварцевый диорит . . . | » Туюк | 28 | 74 | 2,6 |
| | | Среднее . . . | 21 | 68 | 3,2 |

Интересно отметить, что отношение Zn/Pb в этих породах много ниже, чем в диоритах Сусамырского батолита.

Среди тоналитов, гранодиоритов и гранитов, объединяемых во вторую интрузивную фазу, выделяются три подтипа: Иссык-Атинский, Туюкский и Аламадинский. Породы этих трех подтипов различаются по минералогическому составу, однако по содержанию свинца и цинка они очень сходны (табл. 21).

Как видно, содержание свинца в породах этой фазы очень мало отличается от его содержания в диоритах. Вместе с тем содержание цинка в этих гранитоидах уже значительно ниже по сравнению с породами первой фазы.

В лейкократовых гранитах третьей фазы содержания свинца оказываются значительно более высокими, чем в гранитоидах второй фазы. Содержание же цинка в этих кислых дифференциатах уменьшается незначительно.

Как в гранитоидах второй интрузивной фазы, так и в лейкократовых гранитах наблюдается весьма значительный разброс содержания свинца и цинка в породах одной фазы. В гранитоидах второй фазы содержание цинка колеблется от 30 до 74 γ . В лейкократовых же гранитах весьма значительными оказываются колебания содержания как свинца (от 20 до 46 γ), так и цинка (от 17 до 51 γ).

Наблюдаемые колебания в содержании описываемых рудных элементов объясняются несколькими причинами. Во-первых, отнесение гранитоидов Киргизского хребта к породам второй и третьей интрузивным фазам не во всех случаях может оказаться правильным, особенно в случае биотитовых гранитов.

Во-вторых, практически все гранитоиды Киргизского хребта изменены вторичными процессами. Однако интенсивность проявления и характер этих процессов бывают различны. Наиболее широко здесь развиты процессы низкотемпературного гидротермального изменения пород.

Таблица 21

Содержание свинца и цинка в гранитоидах второй интрузивной фазы
центральной части Кыргызского хребта

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание, γ/г | | Zn/Pb | Примечание |
|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|----|-------|-----------------------|
| | | | Pb | Zn | | |
| 38в/53 | Неравномернозернистый гранодиорит | Гора Быты, р. Иссык-ата | 26 | 50 | 1,9 | Иссык-атинский подтип |
| 779 | То же | То же | 22 | 48 | 2,2 | То же |
| 775 | » » | » » | 28 | 74 | 2,6 | » » |
| 291 | » » | Среднее течение р. Иссык-ата | 20 | 50 | 2,5 | » » |
| пр. 1/56 | Неравномернозернистый гранит | Гора Быты, р. Иссык-ата | 20 | 36 | 1,8 | » » |
| 513 | Порфириовидный гранодиорит | Река Кок-Майнок | 20 | 30 | 1,5 | Туюкский подтип |
| 286 | То же | То же | 32 | 46 | 1,4 | То же |
| 1105 | Тоналит | Нижнее течение р. Аламедин | 16 | 42 | 2,6 | Аламединский подтип |
| 847 | » | То же | 18 | 42 | 2,3 | То же |
| 1109 | » | Урочище Тенниш, р. Аламедин | 24 | 32 | 1,3 | » » |
| 1111 | Гранодиорит | Нижнее течение р. Аламедин | 20 | 32 | 1,6 | » » |
| 52/55 | Гранодиорит | Река Чот (лев. приток р. Алаарчи) | 16 | 40 | 2,5 | Иссык-атинский подтип |
| 852 | » | Верховье р. Аламедин | 20 | 38 | 1,9 | Аламединский подтип |
| 853 | » | То же | 28 | 34 | 1,2 | То же |
| | | Среднее | 22 | 43 | 2,0 | |

выражающиеся в серицитизации полевых шпатов и хлоритизации биотита.

Наконец, к числу причин неравномерности распределения свинца и цинка в гранитоидах интрузивных тел Кыргызского хребта следует отнести то обстоятельство, что все интрузивы невелики по размерам и в них в большей степени, чем в гранитоидах Сусамырского батолита, проявляются процессы контаминации исходных расплавов, что особенно проявилось среди гранитоидов района р. Аламедин.

В лейкократовых гранитах третьей фазы содержание свинца оказывается значительно более высоким, чем в гранитоидах второй фазы. Содержание же цинка в этих кислых дифференциатах уменьшается незначительно (табл. 22).

Увеличение содержания свинца и уменьшение концентрации цинка в кислых дифференциатах наиболее отчетливо проявились в редких жильных аплитах из этого района (табл. 23).

Среднее содержание свинца и цинка в этих породах, равной соответственно 43 и 9 γ/г, а отношение Zn/Pb равно 0,2, т. е. аналогично отношению этих элементов в аплитах Сусамырского батолита.

Сопоставление состава гранитоидов Кыргызского хребта показывает, что в них наблюдается та же тенденция распространения свинца и цинка, что и в гранитоидах Сусамырского батолита. Как видно, содер-

Таблица 22

Содержание свинца и цинка в гранитоидах третьей интрузивной фазы центральной части Киргизского хребта

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание, γ/g | | Zn/Pb | Примечание | |
|---------------|----------------------|---------------------------------------|------------------------|----|-------|---------------------------|---------------------|
| | | | Pb | Zn | | | |
| 833 | Лейкократовый гранит | Район пер. Сухулук | 46 | 32 | 0,7 | Слабо измененная разность | |
| 834 | То же | » » » | 41 | 37 | 0,9 | | |
| 835 | » » | Верховье р. Сухулук | 22 | 44 | 2,0 | | |
| 83б | Гранит | » » » | 24 | 44 | 1,8 | | |
| 837 | » | » » » | 20 | 48 | 2,4 | | |
| 838 | » | » » » | 36 | 49 | 1,4 | | |
| 1101 | » | Река Чонтор (прав. приток р. Сухулук) | 36 | 51 | 1,4 | | То же |
| 1102 | Лейкократовый гранит | Река Кичитор (пр. приток р. Сухулук) | 38 | 26 | 0,7 | | Измененная разность |
| 1103 | То же | То же | 42 | 33 | 0,8 | | |
| пр. IV | Гранит | Река Аксай (пр. приток р. Алаарчи) | 26 | 18 | 0,7 | | |
| 795 | » | Верховье Алаарчи | 24 | 34 | 1,4 | | |
| 516/55 | Лейкократовый гранит | Река Чот (лев. приток р. Алаарчи) | 28 | 36 | 1,3 | | |
| 1126 | То же | Верховье р. Кок-Майнок | 32 | 17 | 0,5 | | |
| пр. XVI | » » | Верховье р. Быты | 24 | 36 | 1,5 | | |
| 782 | » » | » » » | 38 | 24 | 0,7 | | |
| 45а/55 | » » | Среднее течение р. Иссык-ата | 24 | 38 | 1,6 | | |
| Среднее . . . | | | 31 | 35 | 1,1 | | |

Таблица 23

Содержание свинца и цинка в жильных аплитах Киргизского хребта

| № образца | Место взятия образца | Содержание, γ/g | | Zn/Pb |
|-----------|---|------------------------|----|-------|
| | | Pb | Zn | |
| 49/55 | Верховье р. Аксай (прав. приток р. Алаарчи) | 54 | 6 | 0,1 |
| 1103а | Верховье р. Сухулук (сев.) | 42 | 4 | 0,05 |
| 45в/55 | Река Иссык-ата | 30 | 6 | 0,2 |
| 847а | Верховье р. Аламедни | 46 | 18 | 0,5 |

жание свинца в этом ряду увеличивается более чем в два раза, а содержание цинка уменьшается более чем в семь раз. В результате отношение Zn/Pb уменьшается от 3,4 в диоритах первой фазы до 0,2 в аплитах, т. е. изменяется в 17 раз.

Таким образом, распространение свинца и цинка в магматических комплексах гранитоидов Сусамырского батолита и Киргизского хребта

показывает, что при дифференциации магматических очагов гранитоидного состава весьма характерно повышение содержания свинца в кислых дифференциатах и значительное обеднение последних цинком. Это является главной закономерностью геохимического поведения этих рудных элементов при процессах дифференциации гранитоидных магм.

С. Р. Ноккольдс и Р. Аллен [240] на ограниченном числе образцов изучили распределение свинца в гранитоидах Южно-Калифорнийского батолита. По их данным содержание свинца (в γ/ε) в главных разностях пород этого батолита оказалось следующим (в скобках у названия породы указано число анализировавшихся образцов):

| | |
|----------------------------|----|
| Тоналиты (6) | 10 |
| Гранодиориты (9) | 14 |
| Граниты (4) | 21 |

Таким образом, и в этом ряду генетически связанной серии гранитоидов наблюдается обогащение свинцом кислых дифференциатов.

Вместе с тем необходимо указать, что при дифференциации магматических очагов другого состава геохимическая история свинца может быть несколько иной. В этом отношении весьма интересно распределение свинца и цинка в одном из варисских щелочных комплексов Северной Киргизии. Этот комплекс включает в качестве первой фазы нордмаркиты, второй — граносиениты и третьей фазы — аляскитовые граниты. Содержание свинца и цинка в них (в γ/ε) и отношение Zn/Pb приведено ниже (в скобках у названия породы указано число образцов):

| | Pb | Zn | Zn/Pb |
|-----------------------------------|----|----|-------|
| Нордмаркиты (8) | 66 | 64 | 1,0 |
| Граносиениты (5) | 34 | 43 | 1,2 |
| Аляскитовые граниты (4) | 18 | 18 | 1,0 |

В ходе дифференциации этого магматического очага щелочного состава в более кислых дифференциатах уменьшается содержание как магния и железа, так и калия.

В связи с этим в граносиенитах и аляскитовых гранитах уменьшается содержание не только цинка, но и свинца. Этот пример еще раз подчеркивает достаточно тесную кристаллохимическую связь свинца с калием и цинка с магнием и железом, особенно отчетливо проявляющуюся при кристаллизации магматических пород. Вместе с тем этот пример показывает, что не все лейкократовые разности гранитоидов будут отличаться повышенным содержанием свинца. Гранитоиды с повышенным содержанием свинца могут появляться только в сериях пород гранитного ряда, кислые дифференциалы которых обогащены калием.

В кислых дифференциатах серий щелочного ряда содержание свинца должно уменьшаться. Весьма характерно, что отношение Zn/Pb в рассмотренном ряду дифференциации магматического очага щелочного состава практически остается постоянным и равно единице.

Как уже указывалось, целый ряд исследователей изучал распределение свинца и цинка в изверженных горных породах путем определения содержания одного из этих элементов в отдельных образцах пород различного типа, отобранных из разных мест. Весьма интересно обобщение всех данных о распределении свинца и цинка по главным типам изверженных пород (исключая ультраосновные и щелочные).

Как видно из табл. 24, в ряду габбро-диорит-гранит наблюдается возрастание содержания свинца к кислым разностям пород. В результате в гранитах и гранодиоритах среднее содержание свинца в три раза выше, чем в габбро. С другой стороны, данные табл. 24 свидетельствуют

Содержание свинца в главных типах изверженных горных пород

| Район мира | Содержание свинца, $\mu\text{г}$ | | | Автор |
|---|----------------------------------|-----------------------|---------------------------|--|
| | Габбро | Диориты и тоналиты | Гранодиориты и граниты | |
| Разные районы . . . | 5(67) | — | 30(58) | Г. В. Хевешн, Р. Хобби и А. Холмс [214] |
| США, разные районы | 6(6) | 5(2) | 23(15) | Е. Б. Санделл и С. С. Голдич [264] |
| США, Южно-Кали- форнийский батолит | — | 10(6) | 17(13) | С. Р. Ноккольдс и Р. Ал- лен [240] |
| США, Южно-Кали- форнийский батолит | — | 16(1) | — | Е. Ларсен и др. [80] |
| США, Онтарио . . . | 6(57) | — | 15(32) | Фейрберн, Л. Х. Аренс и др. [199] |
| США, разные районы | 6(4) | — | 26(4) | Стандарты геологической службы США |
| СССР, Сев. Кавказ . | — | — | 20 | Л. И. Павленко [42] |
| СССР, разные районы | — | — | 19(3) | А. П. Виноградов и др. [41] |
| СССР, разные районы | — | — | 14(145) | Л. А. Рыжикова [42] |
| СССР, Восточное За- байкалье | — | 19(2) | 32(22) | А. В. Рабинович и М. И. Голубина [113] |
| СССР, хребет Суса- мыр | 8(3) | 12(11) | 26(148) | Л. В. Таусон и Л. А. Певцова [142] |
| СССР, Киргизский хребет | — | 21(3) | 26(3) | То же |
| Германия, разные рай- оны | 5(11) | — | 29(19) | К. Х. Ведеполь [284] |
| Германия, разные рай- оны | 3(1) | 10(1) | 26(1) | То же |
| Англия | — | — | 23(4) | Р. Хигази [217] |
| » | — | — | 21(5) | И. Р. Батлер [188] |
| Югославия | — | — | 22(12) | Г. Делеон и Л. Х. Аренс [191] |
| Япония | — | — | 15(84) | С. Окада [284] |
| Среднее | 8 | 13 | 23 | |

Примечание. В круглых скобках — число анализировавшихся образцов.

о сравнительно небольших колебаниях содержания свинца в том или ином типе пород. Например, в случае гранитов и гранодиоритов содержание свинца колеблется от 14 до 32 $\mu\text{г}$ породы.

Данных о распространении цинка в изверженных горных породах значительно меньше, чем свинца. Наиболее достоверные сведения были получены Е. Б. Санделлом и С. С. Голдичем [264], К. Сугаварой [276], К. Х. Ведеполем [283] и И. Моритой [232]. Все эти данные обобщены в табл. 25.

Данные табл. 25 прежде всего показывают, что наиболее высокое содержание цинка характерно для пород, обогащенных железом и магнием. В гранитах содержание цинка почти в два раза меньше, чем в габброидах. При анализе данных отдельных авторов обращает на себя внимание чрезвычайно низкое содержание цинка в гранитах, анализировавшихся К. Ведеполем [283].

Содержание цинка в главных типах изверженных горчих пород

| Район мира | Содержание цинка, $\mu\text{г}$ | | | Автор |
|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------|------------------------|------------------------------------|
| | Габбро | Диориты и тоналиты | Граниты и гранодиориты | |
| Германия, Норвегия | 78(11) | — | 19(20) | К. Х. Ведеполь [283] |
| Германия, Норвегия | 100(15) | 87(15) | 49(15) | К. Сугавара [276] |
| США | 92(7) | 120(2) | 64(15) | Е. Б. Санделл и С. С. Голдич [264] |
| Япония | 100(4) | 77(3) | 44(12) | И. Морита [232] |
| СССР, Сусамьр | 143(3) | 73(11) | 54(148) | Л. В. Таусон и Л. А. Певцова [142] |
| СССР, Киргизский хребет | — | 68(3) | 40(31) | То же |
| Среднее | 103 | 85 | 45 | |
| Среднее отношение Zn/Pb | 13,0 | 6,5 | 2,0 | |

Примечание. В круглых скобках — число анализировавшихся образцов.

Основываясь на полученных для некоторых гранитов Германии и Норвегии данных, К. Ведеполь пытается даже противопоставлять обедненные цинком европейские граниты и обогащенные этим элементом американские граниты.

В связи с этим необходимо заметить, что содержание цинка в европейских гранитах, по данным самого Ведеполя, колеблется от 8 $\mu\text{г}$ в граните из Тюрингии до 85 $\mu\text{г}$ в граните из Оденвальда.

Наш опыт изучения распределения цинка в гранитоидах показывает, что обычно чрезвычайно низкое содержание цинка свойственно измененным разновидностям нормальных гранитов, аляскитовым гранитам и гранит-аплитам. Вероятно, низкое содержание цинка в некоторых гранитах Германии связано не со спецификой их металлогенической специализации, а с тем, что анализировавшиеся образцы были измененными представителями пород этого типа.

Данные Ведеполя о распространенности цинка в гранитах Германии и Норвегии находятся в противоречии с результатами К. Сугавара и И. Морита [276], изучавшими содержание цинка в гранитах из тех же районов. Как видно, эти исследователи нашли в европейских гранитах то же содержание цинка, что и в гранитоидах других районов мира (США, Япония, СССР).

Сопоставление всех данных, приведенных в табл. 25, показывает, что содержание цинка в породах этого типа оказывается сравнительно одинаковым и не зависит от места взятия анализировавшегося материала. Вместе с тем весьма показательно закономерное изменение отношения Zn/Pb от 13 в габбро до 2 в гранитоидах. Таким образом, полученный ряд сходен с подобными рядами для генетически связанных серий гранитоидов. Наши исследования геохимии свинца и цинка в гранитоидах Центрального Тянь-Шаня, а также обобщенные данные других исследователей позволяют наметить основные особенности поведения этих рудных элементов на магматическом этапе их истории.

При кристаллизации гранитных расплавов практически весь цинк входит в виде изоморфной примеси в железо-магниево-силикатные (амфиболы и слюды).

В случае нормальных гранитоидов в роговой обманке и биотите сосредоточивается около 70% всего цинка породы, благодаря чему они

являются главными минералами-носителями и минералами-концентра-торами цинка в этом типе пород.

Дифференциальное выщелачивание цинка из пород и минералов, при котором извлекается до 80% цинка, убедительно показывает, что его изоморфные смеси с магнием и железом при нормальных температурах земной поверхности оказываются уже разрушенными. При этом наиболее вероятно предположить, что цинк находится в роговой обманке и биотите в виде форм атомного рассеяния аналогично «металлическому туману», образующемуся при кристаллизации расплавленных несколько отлочно от цинка. В нормальных гранитоидах только около половины атомов свинца связано изоморфно в калиевых минералах. Коэффициенты концентрации свинца в калиевом полевоом шпате и биотите наглядно показывают, что при кристаллизации этих минералов остаточный расплав должен обогащаться свинцом, причем накопление его должно происходить более интенсивно, чем калия.

Такой ход процесса кристаллизации в гранитоидах должен приводить к образованию микроскопических и субмикроскопических выделений свинцовых минералов типа галенита или самородного свинца, существование которых доказывается прямыми наблюдениями этих минералов при минералогическом анализе протокочек гранитоидов, а также обнаруженным при экспериментах избирательным выщелачиванием весьма значительных количеств свинца по отношению к объему пород и слагающих их минералов. При этом следует указать, что изоморфные смеси свинца в калиевых минералах оказываются более устойчивыми, чем изоморфные смеси цинка в железо-магниевоых силикатах. Благодаря этому из калиевых минералов обычно выщелачивается только около 15% находящегося в них свинца.

Основная масса свинца обычно приурочена к полевым шпатам, которые должны рассматриваться как главные минералы-носители свинца в породах. Однако ни один из породообразующих минералов не может считаться его минералом-концентратором.

Тесная кристаллохимическая связь цинка с магнием и железом, идущими на построение роговой обманки и биотита гранитоидов, приводит к тому, что остаточные расплавы после кристаллизации этих темноцветных минералов резко обедняются цинком. В результате при процессах дифференциации магм геохимическое поведение цинка почти полностью подчиняется поведению магния и железа. Показателем этого является постоянство отношения атомных количеств цинка, магния и железа в трех генетически связанных фазах гранитоидов Сусамырского батолита. Поэтому в кислых дифференциатах вслед за резким уменьшением концентраций магния (и железа) наблюдается не менее значительное уменьшение содержания цинка. Например, в случае гранитоидов Сусамырского батолита содержание цинка в ряду дифференциатов уменьшается в восемь раз.

При дифференциации гранитных расплавов свинец, как и калий, накапливается в остаточных расплавах, причем накопление его идет более интенсивно, чем накопление калия.

Изучение характера распределения свинца и цинка в гранитоидах главной интрузивной фазы каледонского комплекса Сусамырского батолита показало равномерность их рассеяния в крупных интрузивных телах. Весьма равномерным оказалось распределение этих элементов и в гранитоидах из различных районов земного шара.

В гранитах и гранодиоритах содержание свинца и цинка в среднем составляет соответственно 23 и 45 γ. Этот порядок величин сохраняется на всех континентах и нарушается довольно редко.

2. МОЛИБДЕН

Молибден относится к элементам, геохимическая судьба которых в изверженных горных породах мало связана с каким-либо петрогенным элементом. В связи с этим он не образует высоких концентраций в породообразующих минералах и факторы, обуславливающие его распределение при кристаллизации пород, весьма своеобразны.

До последних лет количественные данные по геохимии молибдена в изверженных горных породах были очень скудны. В этом отношении сказался тот факт, что в связи с низкой чувствительностью спектрального метода при определении этого элемента количественные определения молибдена этим быстрым путем часто оказывались несостоятельными и почти не проводились. Наиболее крупные исследования по геохимии молибдена в горных породах П. К. Курода и Е. Б. Санделла [228], а также других исследователей были выполнены с помощью разработанной Санделлом методики, основанной на применении роданидного комплекса молибдена. В последнее время С. И. Синякова и М. И. Глинкина [122] разработали полярографическую методику определения малых количеств молибдена, которая применялась и нами при изучении распределения этого элемента в гранитоидах Сусамырского батолита.

Начальные данные о геохимии молибдена были получены Г. Хевеши и Хобби [215], однако в настоящее время они имеют только исторический интерес. Первые достоверные данные о молибдене в горных породах были получены Е. Б. Санделлом и С. С. Голдичем [264] для гранитоидов США. В последние годы сведения о геохимии молибдена расширились благодаря работам П. К. Курода и Е. Б. Санделла [228], Э. В. Студениковой и др. [130], Т. Ишимори [227], А. В. Рабиновича и др. [112]. Экспериментальные данные этих исследований и результаты исследований по распределению молибдена в гранитоидах Сусамырского батолита позволяют в настоящее время наметить особенности поведения этого элемента при процессах дифференциации и кристаллизации магматических очагов гранитоидного состава.

Низкое содержание молибдена в гранитоидах Сусамырского батолита сделало весьма затруднительным выявление распределения молибдена по минералам этих пород, в связи с чем изучение распределения молибдена по минералам гранитоидов и его поведения в процессе кристаллизации основывается на литературных данных.

Особенности распределения молибдена при процессах кристаллизации гранитоидов лучше всего вскрываются при анализе балансов молибдена по мономинеральным фракциям, которые приводятся в работах перечисленных авторов [228, 130, 49]. Некоторые результаты исследований этих авторов приведены в табл. 26.

Данные табл. 26 показывают прежде всего, что молибден присутствует во всех породообразующих минералах пород, а также в ряде аксессуарных минералов. Наиболее низким содержанием молибдена в неизмененных разностях пород отличается кварц, с которым обычно связано 3—5% молибдена породы, основная же масса молибдена находится в полевых шпатах.

Во всех приведенных выше случаях на долю полевых шпатов приходится от 60 до 80% молибдена породы. Однако содержание молибдена в полевых шпатах обычно почти такое же, как и общее содержание этого элемента в изучавшихся породах.

Анализируя нахождение молибдена в полевых шпатах, необходимо указать, что в настоящее время имеется еще очень мало данных, характеризующих распределение этого элемента между плагиоклазами и калиевыми полевыми шпатами. Только П. К. Курода и Е. П. Санделл

Содержание молибдена в минералах некоторых гранитоидов

| Минерал | Содержание минерала в породе, % | Содержание Мо в минерале, γ/г | Количество Мо на минерал при пересчете на 1 г породы, γ | % Мо породы, приходящийся на минерал | Общее содержание Мо в породе, γ/г | Автор |
|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------------------|--|
| Кварцевый монзонит, США, Миннесота | | | | | | |
| Кварц | Не опред. | 0,1 | — | 1 | | П. К. Курода и Е. Б. Сауделл [228] |
| Плагиоклаз | 35 | 2,5 | 0,88 | 59 68 | | |
| Микроклин | 35 | 0,4 | 0,14 | 9 | | |
| Биотит | 7 | 3,1 | 0,22 | 15 | | |
| Сумма | — | — | 1,24 | 84 | 1,5 | |
| Гранодиорит, СССР, Кавказ | | | | | | |
| Кварц | 18 | 0,8 | 0,14 | 5 | | А. С. Гейдаров |
| Плагиоклаз | 53 | 2,7 | 1,9 | 63 | 3,0 | |
| Ортоклаз | 17 | | | | | |
| Биотит | 6 | 4,6 | 0,27 | 9 | | |
| Авгит | 2 | 2,5 | 0,05 | 2 | | |
| Магнетит | 3 | 11,0 | 0,4 | 13 | | |
| Сумма | — | — | 2,76 | 92 | | |
| Биотитовый гранит, СССР, Кавказ | | | | | | |
| Кварц | 20 | 0,5 | 0,10 | 3 | | А. С. Гейдаров |
| Плагиоклаз | 45 | 2,9 | 2,06 | 64 | 3,2 | |
| Ортоклаз | 26 | | | | | |
| Биотит | 3,3 | 2,6 | 0,09 | 3 | | |
| Магнетит | 4,5 | 16,0 | 0,72 | 22,5 | | |
| Сумма | — | — | 2,97 | 92,5 | | |
| Гранит, СССР, Сев. Кавказ | | | | | | |
| Кварц | 28,9 | 0,01 | — | — | | З. В. Студеникова и др. [130] |
| Полевые шпаты | 62,4 | 1,2 | 0,75 | 62,5 | | |
| Биотит | 8,1 | 2,3 | 0,19 | 16,0 | | |
| Акцессорные минералы | 0,06 | 13,2 | 0,01 | 1,0 | | |
| Сумма | — | — | 0,95 | 79,5 | 1,2 | |
| Гранит, СССР, Сев. Кавказ | | | | | | |
| Кварц | 24,5 | 0,5 | 0,13 | 13,5 | | З. В. Студеникова и др. [130] |
| Полевые шпаты | 64,7 | 1,2 | 0,78 | 82 | | |
| Биотит | 8,2 | 5,8 | 0,10 | 10,5 | | |
| Акцессорные минералы | 0,4 | 13,2 | 0,05 | 5 | | |
| Сумма | — | — | 1,06 | 111,0 | 0,95 | |

[228] приводят отдельно содержание молибдена в плагиоклазе и калиевом полевоом шпате. Этот пример показывает, что молибден преимущественно концентрируется в плагиоклазах. Поэтому в настоящее время можно лишь предполагать, что содержание молибдена в плагиоклазах обычно несколько выше, чем в ассоциированных с ними калиевых полевых шпатах. Содержание молибдена в биотитах пород чаще несколько выше, чем в полевых шпатах. Как показывают данные табл. 26, с биотитом связано около 10% молибдена пород.

Высокое содержание молибдена обычно наблюдается в рудных минералах пород, прежде всего в магнетите и ильмените. Как видно из табл. 26, содержание молибдена в магнетите из кавказских гранитов превышает 0,001%. По данным П. К. Курода и Е. Б. Санделла [228], содержание молибдена в магнетитах колеблется от $15 \cdot 10^{-4}\%$ до $37 \cdot 10^{-4}\%$ и в среднем (по пяти анализам) равно $23 \cdot 10^{-4}\%$, при содержании Мо в породах $1 \div 2 \cdot 10^{-4}\%$.

Анализ магнетит-ильменитовой фракции основных пород, сделанный Е. Б. Санделлом и С. С. Голдичем, дал $13 \cdot 10^{-4}\%$ Мо. Еще более высокое содержание молибдена было отмечено А. В. Рабиновичем и его сотрудниками [112] в некоторых ильменитах из гранитоидов Забайкалья. Так, ильменит из Аллакачанского порфириовидного гранита содержал $104 \cdot 10^{-4}\%$ Мо, а ильменит из Белухинского порфириовидного гранита даже $328 \cdot 10^{-4}\%$ Мо.

Из акцессорных минералов наиболее высоким содержанием молибдена отличается сфен. В сфенах из Забайкальских гранитоидов [112] содержание молибдена колеблется от $34 \cdot 10^{-4}$ до $291 \cdot 10^{-4}\%$ и в среднем (по 12 анализам) равно $112 \cdot 10^{-4}$. При этом следует заметить, что высоким содержанием молибдена отличаются не только сфены обогащенных молибденом пород, но и минералы тех гранитоидов, в которых общее содержание молибдена составляет $0,5 \div 1,5 \cdot 10^{-4}\%$.

Рассматривая нахождение молибдена в акцессорных минералах пород, необходимо заметить, что несмотря на его высокое содержание в некоторых из них (магнетит, ильменит, сфен), ни один из акцессорных минералов не играет серьезной роли в балансе Мо в породе.

Молибден кристаллохимически весьма близок к титану. Кристаллохимическая близость четырехвалентного молибдена и титана проявляется прежде всего в высоком содержании молибдена в титановых минералах (сфен, ильменит) и обуславливается сходством их кристаллохимических свойств.

| | Ti ⁴⁺ | Mo ⁴⁺ |
|---|------------------|------------------|
| Ионный радиус, А | 0,64 | 0,68 |
| Суммарный потенциал ионизации, эв | 91,93 | 89,90 |
| Электроотрицательность | 1,6 | 1,6 |

Кристаллохимические связи молибдена с другими элементами проявляются в значительно меньшей степени. Повышенное содержание молибдена в магнетитах пород свидетельствует о кристаллохимической связи этого элемента с той частью трехвалентного железа пород, которая идет на постройку этих минералов.

Кристаллохимические связи молибдена с другими петрогенными элементами пород еще менее определены. Особенности распределения молибдена по минералам гранитоидов показывают, что этот рудный элемент кристаллохимически не связан ни с одним из петрогенных элементов. С точки зрения распределения молибдена по минералам изверженных горных пород самым важным является его положение в полевых шпатах. В этом отношении весьма интересны представления Н. В. Белова, который, рассматривая распределение редких элементов в процессе кристаллизации пород, указывает:

«Более любопытны причины, влекущие такие элементы, как молибден и вольфрам, в лейкократовые минералы и оставляющие их там. Здесь играют роль как раз особенности строения их электронной оболочки, которые («по квантовой химии») таковы, что для Mo^{4+} и W^{4+} требуют шестерной координации в виде тригональной призмы. Именно эту возможность позволяет им осуществить структура плагиоклазов с искаженными кубами для кальция (натрия). Эти кубы легко разделяются на две тригональные призмы, в которых и размещаются молибден и вольфрам. Впоследствии в зонах окисления они дадут шеелит и повеллит $CaWO_4$ и $CaMoO_4$ с W^{6+} и Mo^{6+} также в необычной координации — сильно уплощенные тетраэдры (близкие к квадрату) по сравнению с почти правильными Si- и Al-тетраэдрами» [14].

Предпочтительное вхождение молибдена в плагиоклазы по сравнению с калиевыми полевыми шпатами пока подтверждается только одним анализом П. К. Курода и Е. Б. Санделла [228], нашедшими, что в плагиоклазе из кварцевого монцитита содержится молибдена в шесть раз больше, чем в ассоциированном с ним микроклине. В другом гранитоиде эти же исследователи обнаружили, что содержание молибдена в калиевом полевоом шпате в три раза выше, чем в ассоциированном с ним плагиоклазе. Однако минералогический состав породы во втором случае даст основание предположить, что первичное распределение молибдена в ней нарушено благодаря воздействию процессов метаморфизма. Таким образом, нам кажется, что признавая возможность предпочтительного концентрирования молибдена в плагиоклазах при их кристаллизации, необходимо обратить внимание на возможность разрушения этих твердых растворов при остывании пород до температуры земной поверхности и воздействии на них окислительных процессов. Как указывает Н. В. Белов, при окислении молибдена, находящегося в плагиоклазах, будет происходить образование повеллита. Это означает, что при процессах окисления будет происходить распад твердых растворов и образование субмикроскопических выделений собственно молибденовых минералов типа молибдатов. Вероятнее всего, что только часть молибдена плагиоклазов находится или находилась в них в виде изоморфной примеси. Учитывая ограниченные возможности изоморфизма молибдена в плагиоклазах, можно ожидать, что некоторая часть его будет находиться в этих минералах в сорбированном виде.

Некоторые исследователи [43] предполагают, что молибден в изверженных горных породах может быть кристаллохимически связан с кремнием. С позиции теории координации замещать Si^{4+} может только Mo^{6+} . Однако, как указывает Н. В. Белов, тетраэдры, образованные Mo^{6+} , существенно отличаются по конфигурации от кремнекислородных тетраэдров, в силу чего их изоморфизм крайне затруднен. С другой стороны, трудно предположить одновременное существование в одном расплаве двух-, четырех- и шестизалентного молибдена. И, наконец, в случае подобного изоморфизма содержание молибдена в кварце должно было бы быть выше, чем в полевых шпатах. В противоположность этому многочисленные анализы [49, 228] показывают, что обычно кварц содержит значительно меньше молибдена, чем полевые шпаты.

Приведенный выше фактический материал показывает, что в настоящее время можно более или менее определенно говорить только о кристаллохимической связи молибдена и титана. Утверждать наличие кристаллохимических связей молибдена с другими элементами пока не находится достаточно убедительных данных. Это относится не только к железу и алюминию, но и к таким элементам, как кальций и кремний. Можно с определенной долей уверенности констатировать только то, что часть молибдена пород будет обязательно связана в виде изо-

морфной примеси в титановых минералах. Изоморфные же возможности молибдена в породообразующих силикатах и прежде всего в полевых шпатах, по-видимому, будут несколько ограничены. Последнее означает, что некоторая часть молибдена пород может находиться в них в виде микроскопических и субмикроскопических выделений собственных минералов. Одним из показателей возможности нахождения молибдена в изверженных горных породах в виде выделений собственных минералов может являться обнаружение во многих протолочках неизмененных гранитоидов выделений молибденита. Таким образом, одной из минералогических форм этих выделений минералов молибдена могут являться микроскопические и субмикроскопические выделения сульфидов. Аналогично с другими рудными элементами, часть молибдена, находящаяся в породах в виде субмикроскопических выделений собственных минералов, может быть извлечена из них специфическими растворителями. В этом отношении достаточно подробное исследование форм нахождения молибдена было недавно предпринято З. В. Студениковой и М. И. Глинкиной [130], а также А. С. Гейдаровым. Результаты, полученные этими исследователями, показывают, что в изверженных горных породах молибден может находиться в различных формах.

Возможно, что микроскопические и субмикроскопические выделения минералов молибдена представлены сульфидом молибдена (молибденитом) и вторичными молибдатами.

Исходя из возможности нахождения в породах молибдатов, молибденита и изоморфного молибдена, А. С. Гейдаров предпринял многостадийную обработку изучавшихся им образцов. Считая, что молибден в форме молибдатов легко растворим в слабых растворах соды, он сначала подверг навески проб изучаемых пород действию 1 N раствора Na_2CO_3 . При этом, основываясь на данных Н. И. Хитарова и Л. А. Иванова [158], а также Б. С. Христофорова и его коллег [162], он полагал, что при такой обработке ни молибденит, ни тем более молибден, находящийся в изоморфной форме в минералах пород, растворяться не будут. Для определения количества молибдена, находящегося в виде сульфидов, навески после обработки их раствором соды подвергались обработке царской водкой. Оценка количества молибдена, находящегося в породообразующих минералах в виде изоморфной примеси, осуществлялась путем определения содержания этого элемента в навеске изучавшейся породы после обработки ее раствором соды и царской водкой.

Результаты экспериментов А. С. Гейдарова сведены в табл. 27. Как

Таблица 27

Выщелачивание молибдена из гранитоидов Далидагского массива (Кавказ)
(по А. С. Гейдарову)

| Порода | Общее содержание Мо, $\gamma/2$ | Количество извлеченного Мо | | | | Содержание Мо в остатке после выщелачивания | | Общее количество выщелоченного и оставшегося Мо, γ | Отклонение общего количества выщелоченного и оставшегося Мо от исходного количества, % |
|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------|---------------------|---|---------------------|---|--|
| | | 1 N Na_2CO_3 | | Царская водка | | $\gamma/2$ | % общего содержания | | |
| | | $\gamma/2$ | % общего содержания | $\gamma/2$ | % общего содержания | | | | |
| Биотитовый гранодиорит | 2,0 | 0,4 | 20,0 | 0,9 | 45,0 | 0,6 | 30,0 | 1,9 | -5,0 |
| Гранолиорит | 3,9 | 0,45 | 11,5 | 3,1 | 79,5 | 0,4 | 10,0 | 3,95 | +1,3 |
| Биотитовый гранитпорфир | 11,0 | 1,80 | 16,5 | 7,52 | 68,4 | 1,36 | 12,4 | 10,38 | -5,6 |
| Граносениит | 2,5 | 0,5 | 20,0 | 1,4 | 56,0 | 0,5 | 20,0 | 2,4 | -4,0 |
| » | 3,0 | 0,7 | 23,3 | 1,0 | 33,0 | 1,4 | 46,6 | 3,1 | +3,3 |

видно из таблицы, во всех анализировавшихся породах вне зависимости от общего содержания молибдена около 20% этого элемента выщелачивалось раствором соды.

Однако наибольшее его количество извлекается из породы царской водкой, причем в этом случае количество молибдена, переходящего в раствор, в какой-то степени зависит от его общего содержания в породе. Наибольшее количество молибдена, извлекаемого царской водкой, наблюдается в гранодиорите и биотитовом гранит-порфире, отличающихся наибольшим общим содержанием этого элемента (3,9 и 11 γ , соответственно).

З. В. Студеникова и др. [130] для выяснения форм нахождения молибдена в минералах гранитоидов производила последовательное извлечение его вначале концентрированной соляной кислотой, а затем царской водкой. В результате подобной обработки они извлекали из минералов практически весь молибден.

Рассматривая данные А. С. Гейдарова и З. В. Студениковой и др. [130], необходимо указать, что применявшаяся ими методика извлечения молибдена не может дать достаточно убедительных доказательств существования в породах субмикроскопических выделений первичных молибденовых минералов.

При извлечении молибдена концентрированной соляной кислотой и тем более царской водкой, как известно, должно происходить разрушение многих порообразующих и акцессорных минералов. Поэтому при такой обработке извлекается не только тот молибден, который может находиться в породах в виде субмикроскопических выделений сульфидов, но и та его часть, которая находится в порообразующих и акцессорных минералах в виде изоморфной примеси. Тем более методика извлечения молибдена сильными реагентами не может указать на соотношение молибдена, изоморфно связанного в решетках порообразующих и акцессорных минералов и той его части, которая находится в породах в других формах нахождения.

В этом отношении заслуживает доверия только выщелачивание вторичных молибдатов содой, производившееся А. С. Гейдаровым.

Представляется, что для разработки методов дифференциального извлечения сульфидного молибдена должно быть использовано свойство этого элемента образовывать гетерополикислотные комплексы. При таком подходе, вероятно, можно подобрать такой растворитель, который, не разрушая решеток порообразующих минералов, будет избирательно переводить в раствор молибден, находящийся в породах в виде субмикроскопических выделений молибденита.

Особенности распределения молибдена при процессах кристаллизации пород будут накладывать определенный отпечаток и на поведение его при процессах дифференциации магматических расплавов.

Отсутствие кристаллохимического родства молибдена с каким-либо из петрогенных элементов должно привести к тому, что в генетически связанных сериях пород молибден будет распределяться более или менее равномерно.

Изучение характера распределения молибдена в гранитоидах Сусамырского батолита показало, что в процессе дифференциации такого крупного очага молибден распределяется по дифференциатам очень

равномерно. В породах первой интрузивной фазы Сусамырского батолита содержание молибдена (в γ/ϵ) оказалось следующим:

| | |
|---|-----|
| Диорит, хр. Джумгол | 0,5 |
| Диорит, хр. Сусамыр | 0,4 |
| Габбро-диорит, хр. Джумгол | 0,3 |
| Диорит, хр. Сев. Кавактау | 0,4 |
| Кварцевый диорит, хр. Сев. Кавактау | 0,3 |
| Среднее | 0,4 |

В гранитоидах главной интрузивной фазы содержание молибдена колеблется от 0,3 до 1,4 γ . Результаты анализов приведены в табл. 28.

Таблица 28

Содержание молибдена в гранитоидах главной интрузивной фазы Сусамырского батолита

| № образца | Порода | Место взятия и № образца | Содержание Мо, γ/ϵ |
|-----------|------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1 т6/53 | Гранодиорит | Хребет Сев. Кавак, р. Чон-Эмель | 0,5 |
| 201 | » | То же, р. Чон-Эмель | 0,6 |
| 211 | Тоналит | » р. Кичи-Мукачи | 0,7 |
| 214 | Гранодиорит | » р. Кичи-Мукачи | 0,4 |
| 3в/54 | Порфиroidный гранодиорит | » р. Кашкасу | 0,5 |
| 37/т | Слабо измененный гранодиорит | » р. Кошбулак | 0,5 |
| 34/т6 | » » » | » р. Кошбулак | 0,4 |
| 22в | Гранодиорит | Хребет Сарыкамыш, р. Кенсу | 0,4 |
| 232 | » | То же, р. Кашкасу | 0,5 |
| 238 | Порфиroidный гранодиорит | » р. Кашкасу | 0,5 |
| 881 | » » | » р. Кенсу | 0,6 |
| 451 | » гранит | » р. Кенсу (южп.) | 0,6 |
| 462 | » гранодиорит | » р-н пер. 3701 | 0,5 |
| 438 | » гранит | » р. Кенсу (южн.) | 0,3 |
| 1209 | » адамеллит | » р. Кенсу (сев.) | 0,8 |
| 10/56 | » гранодиорит | Хребет Джумгол, р. Орто-Куганды | 1,1 |
| 15а/56 | » » | То же, пер. Бурунду | 0,3 |
| 17а/56 | » » | » пер. Джолбурунду | 0,7 |
| 18/56 | » » | » пер. Джолбурунду | 1,0 |
| 76/т | Гранит | » р. Баш-Куганды | 0,8 |
| 96/т | Меланократовый гранодиорит | » р. Арчалытор | 0,3 |
| 99/т | Порфиroidный гранодиорит | » пер. Кольме | 0,4 |
| 274 | Тоналит | » р. Джалпакташ | 1,3 |
| — | Гранит | » р-н выс. 3804 | 0,3 |
| 498 | Гранодиорит | » р. Уутор II | 0,3 |
| 74т | » | » р. Баш-Куганды | 0,5 |
| 279 | » | » р-н оз. Караколь | 1,2 |
| 284 | Гранит | » р. Тугельсай | 0,5 |
| 26/54 | » | » р. Бурунду | 0,3 |
| 10/54 | » | » пер. Тюзани | 0,5 |
| пр. II/54 | Гранодиорит | » р. Бурунду | 0,5 |
| пр. XXII | » | » р. Кызылташ | 1,0 |
| 1211 | Гранит | » р. Ойгаинг | 1,2 |

Содержание молибдена в гранитоидах главной интрузивной фазы
Сусамырского батолита

| № Образца | Порода | Место взятия и № образца | Содержание Мо, % |
|-----------|---------------------------|--------------------------|------------------|
| 1219 | Гранит | » сай Кичине-Курган | 0,4 |
| 1239 | Слабо порфиroidный гранит | » р. Тюзашу | 0,3 |
| 1254 | Гранит | » сай Сент | 1,3 |
| 576 | » | » р. Талдысу | 0,3 |
| пр. 1/55 | » | » р. Бачой | 1,4 |
| 55а/54 | Гранодисрит | Хребет Сусамыр, р. Толук | 0,3 |
| 1321 | » | » » р. Чон-Булак | 0,5 |
| Среднее | | | 0,6 |

Несмотря на значительное различие крайних значений, средний уровень содержания молибдена в этих гранитоидах колеблется от 0,4 до 0,8 % (около 60% проанализированных образцов).

Не повышается содержание молибдена и в лейкократовых гранитах третьей интрузивной фазы, что легко устанавливается по табл. 29.

Таблица 29

Содержание молибдена в лейкократовых гранитах третьей интрузивной фазы

| № образца | Порода | Место взятия и № образца | Содержание Мо, % |
|-------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------|
| 56т | Розовый лейкократовый гранит | Хребет Джумгол, р. Орто-Куганды | 0,9 |
| VIIт | » » » | То же, р. Орто-Куганды | 0,3 |
| 480 | Красный » » | » р. Баш-Куганды | 0,7 |
| 485 | » » » | » р. Баш-Куганды | 0,6 |
| 10/56 | Розовый » » | » р. Орто-Куганды | 0,5 |
| 20/56 | » » » | » Сай Ргайлы | 0,4 |
| 245 | » » » | » р. Тугельсай | 0,3 |
| XX | Красный » » | Хребет Сусамыр, г. Актобе | 0,3 |
| 877 | » » » | То же, г. Актобе | 1,3 |
| 878 | » » » | » » г. Актобе | 0,3 |
| 882 | » » » | » » г. Актобе | 0,4 |
| Среднее | | | 0,5 |

Содержание молибдена в жильных аплитах оказалось несколько ниже (табл. 30).

Содержание молибдена в жильных аплитах

| № образца | Порода | Место взятия и № образца | Содержание Мо. γ/g |
|-------------------|-------------|--------------------------|---------------------------|
| 2тб | Аплит | Хребет Сев. Кавактау | 0,2 |
| 28тб | » | » » » | 0,5 |
| 79г | Гранитаплит | Хребет Джумгол | 0,2 |
| 18тб | Аплит | » Сев. Кавактау | 0,3 |
| 46/56 | » | » Джумгол | 0,4 |
| 17в/56 | » | » Джумгол | 0,3 |
| 20г/56 | » | » Джумгол | 0,3 |
| Среднее | | | 0,3 |

Таким образом, в гранитоидах главного каледонского комплекса Сусамырского батолита содержание молибдена изменяется очень незначительно. При этом отмечается слабо проявляющаяся тенденция к уменьшению содержания молибдена в поздних кислых дифференциатах, как это видно из следующих цифр (в γ/g):

| | |
|--|-----|
| Диориты и габбро-диориты, I интрузивная фаза | 0,4 |
| Гранодиориты и граниты, II интрузивная фаза | 0,6 |
| Лейкократовые граниты, III интрузивная фаза | 0,5 |
| Жильные граплиты | 0,3 |

Содержание этого элемента в биотитовых гранитах Боортеке-Кавакского типа практически не отличается от его содержания в гранитоидах главного комплекса (табл. 31).

Таблица 31

Содержание молибдена в биотитовых гранитах Боортеке-Кавакского типа

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание Мо. γ/g |
|-------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------|
| 220 | Розовый биотитовый гранит | Хребет Кавактау | 0,7 |
| пр. VI | » » » | » » | 0,6 |
| 48/54 | Серый » » | » Сусамыр | 0,4 |
| пр. XXIII | Розовый » » | » » | 0,4 |
| Среднее | | | 0,5 |

Учитывая площади распространения изверженных горных пород, относящихся к главным интрузивным фазам Сусамырского батолита, среднее содержание молибдена в гранитоидах этого района можно оценить в $0,6 \cdot 10^{-4}\%$. Как видно, это более чем в два раза ниже среднего содержания молибдена в кислых породах, приводимого А. П. Виноградовым [42].

Низкий уровень содержания молибдена в гранитоидах Сусамырско-го батолита, видимо, является региональной особенностью для всех каледонских гранитоидов этой части Центрального Тянь-Шаня. Подтверждением этому являются данные о содержании молибдена в гранитоидах Киргизского хребта (табл. 32).

Таблица 32

Содержание молибдена в гранитоидах Киргизского хребта

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание Мо, γ/g |
|-----------|----------------------|----------------------|--------------------|
| 38в/55 | Гранодиорит | Река Иссык-ата | 0,6 |
| 779 | Гранит | » » | 0,4 |
| 796 | » | Река Алаарчи | 0,4 |
| 1105 | Тоналит | Река Аламедин | 0,7 |
| 1109 | » | » » | 0,5 |
| 833 | Лейкократовый гранит | Река Сухулук | 0,4 |
| 848 | Гранит | Река Аламедин | 0,4 |
| 45в/55 | Гранит-аплит | Река Иссык-ата | 0,6 |

Как видно, приведенные выше данные относятся к породам второй и третьей интрузивных фаз Киргизского хребта и к жильным аплитам этого комплекса. Между этими породами тоже не наблюдается каких-либо существенных различий в содержании молибдена.

Проведенное исследование показало, что в процессе дифференциации крупного магматического очага гранитоидного состава содержание молибдена в ряду дифференциатов практически остается постоянным. Кроме того, установлено, что гранитоиды Центрального Тянь-Шаня имеют резко пониженный кларк молибдена.

Другим примером равномерного распределения молибдена в генетически связанных сериях пород могут служить гранитоиды Северного Кавказа. По Г. Д. Афанасьеву [6], в этом районе выделяются два комплекса пород: Уруштенский древний комплекс и комплекс гранитов Главного хребта. По данным З. В. Студениковой и др. [130], распределение в них молибдена может быть представлено в следующем виде (табл. 33).

Таблица 33

Содержание молибдена в магматических комплексах Северного Кавказа

| Порода | Число образцов | Содержание Мо, γ/g | Порода | Число образцов | Содержание Мо, γ/g |
|---------------------------------|----------------|--------------------|---------------------------------------|----------------|--------------------|
| Уруштенский древний комплекс | | | Комплекс гранитов главного хребта | | |
| Ультраосновные породы | 2 | 3,1 | Диориты и кварцевые диориты | 17 | 2,5 |
| Тоналиты | 5 | 1,5 | Гранодиориты | 10 | 1,0 |
| Плагиограниты | 15 | 1,1 | Биотитовые граниты | 8 | 1,1 |
| Аляскитовые граниты | 11 | 1,2 | Микроклиновые » | 6 | 1,0 |
| Аплиты | 10 | 1,0 | Двуслюдяные » | 17 | 1,0 |
| | | | Аляскитовые » | 8 | 1,0 |

Как видно из табл. 33, содержание молибдена в гранитоидах Северного Кавказа почти вдвое выше, чем в каледонских гранитоидах Цен-

трального Тянь-Шаня. Однако, так же как и в последних, его распределение в интрузивных фазах изучавшихся магматических комплексов оказалось весьма равномерным. Особенно это касается распределения молибдена в гранитоидах. Несколько повышенным содержанием молибдена отличаются только ультраосновные и средние породы изученных комплексов. Возможно, что в факте обогащения молибденом этих первых членов генетических рядов проявляются сидерофильные свойства этого элемента. Однако данный факт обогащения молибденом ультраосновных пород и диоритов является пока единственным и нуждается в проверке. Более важно то, что во всех остальных членах этих генетических рядов содержание молибдена оказалось одинаковым или почти одинаковым и равным в среднем 1 μg породы. Весьма равномерно распределение молибдена и в породах одной и той же интрузивной фазы. По данным З. В. Студениковой, из 80 проанализированных образцов садонских гранитов 90% содержали молибден в пределах от 0,5 до 1,5 μg породы, и только 10% образцов содержали больше 1,5 μg .

Равномерное распределение молибдена в генетически связанных сериях пород показывает, что в процессе дифференциации магматических очагов этот элемент не имеет тенденций к накоплению в кислых дифференциатах или наоборот к обеднению в них. В этой связи необходимо указать, что Е. Б. Санделл и С. С. Голдич [264], основываясь на содержании молибдена в гранитоидах из различных районов США, отметили, что «химическое сродство молибдена к кислым гранитным породам все же подтверждается зависимостью его содержания в породах от содержания кремния». Аналогичный вывод сделал недавно и А. П. Виноградов с сотрудниками [43], указавший, что содержание молибдена в изверженных породах «увеличивается по мере возрастания в них SiO_2 ». Однако выводы этих исследователей не подтверждаются приведенными в их работах данными, ибо содержание молибдена в основных породах у них выше, чем в кислых ($2,2 \cdot 10^{-4}\%$ и $1,6 \cdot 10^{-4}\%$, соответственно). Вместе с тем следует указать, что как А. П. Виноградов и его сотрудники, так и Е. В. Санделл и С. С. Голдич анализировали геологически разнородный материал, не связанный генетически в один ряд дифференциации. Поэтому выводы о равномерном распределении молибдена в генетически связанных сериях пород, сделанные на основании анализа геологически строго подобранного материала, заслуживают большего доверия. Равномерность распределения молибдена в генетически связанных сериях пород находится в соответствии со сделанными выше выводами о кристаллохимических связях молибдена и характере его распределения при процессах кристаллизации пород. При этом самым важным является то, что значительная часть молибдена в кристаллизующихся расплавах оказывается кристаллохимически независимой от элементов порообразующих минералов. Связь части молибдена с титаном приводит к тому, что в породах с повышенным содержанием титана наблюдается некоторое повышение содержания молибдена. На это указывали П. К. Курода и Е. Б. Санделл [228], отмечая, что «в меланократовых породах молибден имеет тенденцию изменять свое содержание в зависимости от содержания титана». Такая зависимость была найдена ими при изучении распределения молибдена в базальтовых лавах Гринстаун и Кирсардж. Рассматривая распределение молибдена в изверженных породах разного типа, необходимо указать, что единственным их типом, в котором наблюдается явное концентрирование этого элемента, представляют щелочные породы. На эту особенность геохимии молибдена впервые указали П. К. Курода и Е. Б. Санделл [228] на основании повышенного содержания молибдена в снититах и трахитах Западного Тексаса. Концентрирование молибдена в щелочных дифференциатах было уста-

новлено также при изучении распределения молибдена в некоторых варисских интрузиях Северной Киргизии. В частности, в сиситах массива Сандык (хр. Джумгол, Центральный Тянь-Шань) было установлено следующее содержание молибдена (в $\mu\epsilon$):

| | | | |
|---|-----|---|-----|
| Пироксеново-биотитовый сиснит | 7,6 | Моцзонит | 2,7 |
| Роговообманково-лейкократовый сиснит | 6,3 | Пироксеново-биотитовый лейкократовый сиснит | 2,2 |
| Порфиридный пироксено-биотитовый сиснит | 4,1 | Нефелиновый сиснит | 3,8 |

Таким образом, в сиситах массива Сандык, являющихся типичными представителями пород щелочного ряда, среднее содержание молибдена составило $4,4 \cdot 10^{-4}\%$, что почти в семь раз превышает его среднее содержание в каледонских гранитоидах этого района. Совершенно ясно, что говорить о генетической связи каледонских гранитоидов с варисскими сиситами весьма затруднительно. Однако факт приуроченности повышенного содержания молибдена к неизменным разностям щелочных пород важен с другой точки зрения. Он указывает на существование определенной связи между геохимической историей щелочных элементов и молибдена. Естественно, что в данном случае речь идет не о кристаллохимических связях этих элементов, а о совместной их миграции при соответствующих условиях среды. Последнее, видимо, особенно важно для постмагматической истории молибдена.

Равномерность распределения молибдена в генетически связанных сериях пород полностью опровергает вывод ряда исследователей о «химическом родстве молибдена к кислым гранитным породам» [43, 264].

В этом отношении также убедительны и данные о средних содержаниях молибдена в изверженных породах из различных районов земного шара (табл. 34). Как видно из табл. 34, первой особенностью

Таблица 34

Содержание молибдена в главных типах изверженных горных пород

| Район | Содержание Мо. $\mu\epsilon$ | | | Автор |
|------------------------------------|------------------------------|--------------------|------------------------|--|
| | Габбро | Диориты и тоналиты | Гранодиориты и граниты | |
| США, разные районы | 1(1) | 0,5(1) | 2,2(11) | Е. Б. Санделл и С. С. Голдич [264] |
| » » » | 0,7(14) | 0,8(4) | 1,3(36) | П. К. Курода и Е. Б. Санделл [228] |
| Япония | 0,6(2) | 0,8(2) | 0,6(9) | То же |
| Южная Африка | 0,5(4) | — | 0,5(9) | » » |
| СССР, разные районы | — | — | 2,0(24) | Павленко [42] |
| Япония | 0,9(10) | 1,0(15) | 3,0(10) | Т. Ишимори [227] |
| СССР, Северный Кавказ | — | 2,2(22) | 1,0(85) | З. В. Студени коза, М. И. Глинкина [130] |
| СССР, Кавказ | — | 1,9(23) | 2,7(101) | А. С. Гейдаров [49] |
| СССР, хр. Сусамыр | — | 0,4(5) | 0,6(62) | Л. В. Таусон и Л. А. Певцова [149] |
| СССР, хр. Киргизский | — | — | 0,5(8) | То же |
| СССР, Восточ. Забайкалье | — | 1,4(20) | 2,4(201) | А. В. Рабинович и др. [112] |
| СССР, разные районы | 1,9(4) | 1,0(3) | 1,4(13) | А. П. Виноградов и др. [43] |
| США, разные районы | — | — | 1,0(1) | Л. Х. Аренс [181] |
| Среднее | 0,9 | 1,1 | 1,5 | |

Примечание. В круглых скобках — число исследованных образцов.

распределения молибдена по главным типам изверженных горных пород является равномерность. Среднее содержание его в габбро, диоритах и гранитах практически одинаково.

Вместе с тем необходимо отметить, что, приводя данные различных авторов, мы во всех случаях принимаем, что они анализировали в основном неизменные разности изверженных горных пород. Однако, к сожалению, в ряде работ указания на качество анализировавшегося материала отсутствуют. Между тем изучение данных по геохимии молибдена показывает, что во многих случаях в породах, подвергшихся изменениям в результате постмагматических процессов, наблюдается повышенное содержание молибдена. Это заставляет с большой осторожностью относиться к гранитоидам, отличающимся повышенным содержанием молибдена, и полагать, что при дальнейших исследованиях по распределению молибдена в неизменных разностях гранитоидов среднее его содержание в них окажется несколько ниже, чем то, которое определено в табл. 34. Анализ имеющегося материала показывает, что геохимическая история молибдена на магматическом этапе достаточно сложна. Вместе с тем недостаточность фактического материала не позволяет установить с необходимой полнотой основные закономерности распределения молибдена в гранитоидах и его формы нахождения в них. Поэтому в настоящее время могут быть сделаны только предварительные выводы об особенностях распределения молибдена.

1. В гранитоидах молибден имеет несколько форм нахождения. Он встречается во всех минералах этих пород, причем основная его масса обычно приурочена к полевым шпатам. При этом в плагиоклазах молибдена будет, по-видимому, всегда больше, чем в ассоциированных с ними калиевых полевых шпатах. Последнее определяется возможными изоморфными вхождениями молибдена в плагиоклазы в связи с особенностями структуры этих минералов. По кристаллохимическим свойствам молибден близок к титану. Поэтому только в титановых минералах гранитоидов (ильменит, сфен) всегда наблюдаются высокие концентрации молибдена. Однако в балансе молибдена в породах эти минералы существенной роли не играют.

2. Кроме изоморфной примеси в плагиоклазах и титановых минералах, молибден, по-видимому, образует микроскопические и субмикроскопические выделения собственных минералов типа молибденита и молибдатов, а также формы молекулярного рассеяния в породообразующих минералах. Подтверждением первому может являться нахождение молибденита в протолокках гранитоидов, а также избирательное извлечение некоторой части молибдена специфическими растворителями, не разрушающими решеток силикатов.

3. В процессах дифференциации магматических очагов гранитоидного состава молибден распределяется равномерно по всем дифференциатам, не следуя ни за одним из гипогенных элементов. Только в породах основного ряда содержание молибдена изменяется в общем параллельно с изменением содержания титана. Среднее содержание молибдена в гранитоидах не превышает 1,5 μg породы. Весьма интересным является концентрирование молибдена в породах щелочного ряда. Объяснение этого явления требует дальнейших исследований.

3. УРАН

Геохимия урана в гранитоидах изучена в настоящее время значительно полнее, чем любого другого рудного элемента. Отчасти это объясняется тем значением, которое данный элемент стал играть в последние два десятилетия. В отличие от ряда редких элементов, уран кристаллохимически не связан достаточно тесно ни с одним из петрогенных эле-

ментов. Поэтому его распределение по минералам при процессах кристаллизации пород и закономерности геохимической истории при процессах дифференциации магм достаточно сложны. Обширные исследования по геохимии урана в изверженных горных породах стали возможны после создания быстрых, чувствительных и достаточно точных методов определения малых количеств урана. В настоящее время широко применяются люминисцентные методы, которые, являясь уникальными по чувствительности (до 10^{-8} г/г) и скорости, могут быть и достаточно точными ($\pm 5-10\%$), если применять объективные (фотоэлектрические) приемы оценки интенсивности люминесценции. Среди исследований по геохимии урана в изверженных горных породах, проведенных в последние годы, наиболее важны работы Е. С. Ларсена и др. [80], Дж. Нейербурга [96], Е. Е. Пиччиото [250] и многих других. Автор настоящей работы начал изучение геохимии урана в породах на примере гранитоидов Алтая. В дальнейшем совместно с Л. Л. Леоновой было проведено исследование особенностей распределения этого элемента в гранитоидах Центрального Тянь-Шаня. Накопившиеся в настоящее время экспериментальные данные по геохимии урана в изверженных горных породах позволяют выявить основные закономерности поведения этого элемента при процессах дифференциации и кристаллизации магматических расплавов.

Распределение урана по минералам гранитоидов

До последнего времени большинство исследователей принимало, что основная масса урана в изверженных горных породах находится в виде изоморфной примеси в акцессорных минералах. При этом в значительной степени было забыто представление В. И. Вернадского [39] о рассеянной форме нахождения урана в породах. Представления о преобладании изоморфной формы нахождения урана в породах впервые были высказаны В. М. Гольдшмидтом в связи с близостью ионных радиусов четырехвалентного урана, тория, циркония, церия, иттрия и кальция.

Широкое распространение этой точки зрения в известной мере может быть объяснено гипнотическим действием на исследователей данных о высоких концентрациях урана в акцессорных минералах пород. При этом имевшиеся вначале лишь качественные и притом неполные минералогические исследования состава пород в отношении урана создавали ложное представление о приуроченности основной массы урана именно к акцессорным минералам. Только исследование балансов урана по мономинеральным фракциям пород позволило установить истинную картину его распределения по минералам. В этом отношении достаточно показательными были уже первые исследования распределения урана по минералам некоторых гранитоидов Горного Алтая (табл. 35).

Как видно из табл. 35, значительная часть урана, находящегося в породе, приурочена к ее кварцево-полевошпатовой части. Несмотря на то что содержание урана в минералах этой фракции почти всегда вдвое ниже, чем общее содержание урана в породе, количество его, приходящееся на данную фракцию, колеблется от 40 до 60%. Слюды, представленные в основном биотитом, во всех случаях имеют повышенное содержание урана. Содержание этого элемента во всех проанализированных биотитах оказалось почти в пять раз выше общего его содержания в породе. Такой же высокой концентрацией урана отличаются и магнитные фракции исследованных пород. Наиболее высокое содержание урана отмечено для электромагнитной фракции пород, состоящей в основном из ильменита. Электромагнитная фракция биотитовых гранитов почти на 80% состоит из ильменита, а в случаях двухслюдяных гранитов примерно на 50%. В небольших количествах в элек-

Содержание урана в минералах гранитоидов Черновичского массива (Горный Алтай)

| Минерал | Содержание минерала в породе %, вес. % | Содержание U в минералах, вес. % | Количество U в минералах, при подсчете на 1 г породе, у | % U по объему породы при подсчете на 1 г породы, у | Общее содержание урана в породе, у |
|---|--|----------------------------------|---|--|------------------------------------|
| Биотитовый гранит | | | | | |
| Кварц | 34 | $7 \cdot 10^{-4}$ | 2,4 | 11,0 | |
| Плагиоклазы | 43 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 4,3 | 19,5 | |
| Микроклин | 20 | $8 \cdot 10^{-4}$ | 1,6 | 7,3 | |
| Биотит | 1,8 | $1 \cdot 10^{-2}$ | 1,8 | 8,2 | |
| Магнетит | 0,9 | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,9 | 4,1 | |
| Электромагнитная фракция (ильменит, монацит, циркон, делоренцит — акцессорин) | 0,35 | $3 \cdot 10^{-1}$ | 10,5 | 47,7 | |
| Неэлектромагнитная фракция (флюорит, апатит, циркон) | 0,1 | $5 \cdot 10^{-3}$ | 0,1 | 0,5 | |
| Сумма | — | — | 21,6 | 98,3 | |
| Двухслюдной гранит | | | | | |
| Кварц | 38,5 | $9 \cdot 10^{-4}$ | 3,5 | 17,5 | |
| Плагиоклазы | 40,5 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 4,1 | 20,5 | |
| Микроклин | 17 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 1,7 | 8,5 | |
| Слюды (биотит и мусковит) | 1,7 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 2,6 | 13,0 | |
| Магнетит | 0,7 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 2,1 | 10,5 | |
| Электромагнитная фракция (монацит, циркон, делоренцит и другие акцессорин) | 0,19 | $4 \cdot 10^{-1}$ | 7,6 | 38,0 | |
| Неэлектромагнитная фракция (флюорит, апатит) | 0,25 | $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,2 | 0,0 | |
| Сумма | — | — | 21,8 | 109,0 | |
| Аплитовидный гранит | | | | | |
| Легкая фракция (кварц, полевые шпаты) | 97 | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | 17,9 | 60,0 | |
| Слюды (биотит и мусковит) | 2,2 | $2 \cdot 10^{-2}$ | 4,4 | 14,7 | |
| Магнетит | 0,3 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 0,9 | 3,0 | |
| Электромагнитная фракция (циркон, монацит и др. акцессорин) | 0,03 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 0,3 | 1,0 | |
| Сумма | — | — | 23,5 | 78,7 | 30 |

* Содержание погодообразующих минералов в породах определено путем подсчета по 4—5 петрографическим шлифам. Содержание акцессорных минералов установлено в результате весового анализа тяжелых фракций с последующим подсчетом по зернам (для каждой фракции).

** Процент урана породы, приходящийся на данный минерал, рассчитывался от общего содержания элемента в породе.

в электромагнитных фракциях исследовавшихся пород присутствуют монацит, гюбнерит, рутил, циркон, эпидот, цоизит. Кроме этих достаточно обычных для гранитов акцессорных минералов, в электромагнитной фракции отмечаются единичные знаки титанатов урана типа делоренцита и браннерита. Наличие в электромагнитной фракции монацита, циркона и собственно урановых минералов обуславливает несколько повышенное содержание урана в этой части породы.

Таким образом, с акцессорными минералами биотитового и двухслюдного гранитов связано всего 40—50% урана породы. В случае же аплитовидного гранита с этими минералами связано всего около 1% урана. Данные по распределению урана по минералам гранитоидов Сусамырского батолита показывают аналогичную картину (табл. 36).

Содержание урана в минералах гранитоидов Сусамырского батолита

| Минерал | Содержание минерала в породе, вес. % | Содержание U в минералах, вес. % | Количество U в минерале при пересчете на 1 г породы. γ | % U по отношению к общему содержанию U в породе. γ/g | Общее содержание U в породе. γ/g |
|---|--------------------------------------|----------------------------------|--|--|----------------------------------|
| Порфириовидный адамеллит, хр. Сарыкамыш | | | | | |
| Кварц | 23,3 | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | 0,35 | 7,0 | |
| Полевые шпаты | 68,0 | $1,0 \cdot 10^{-4}$ | 0,67 | 13,4 | |
| Биотит | 8,3 | $8 \cdot 10^{-4}$ | 0,66 | 13,3 | |
| Роговая обманка | 1,1 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,06 | 1,2 | |
| Магнетит | 0,32 | $8 \cdot 10^{-4}$ | 0,03 | 0,6 | |
| Циркон | 0,014 | $1,5 \cdot 10^{-1}$ | 0,21 | 4,2 | |
| Сфен | 0,47 | $3,5 \cdot 10^{-2}$ | 1,65 | 33,0 | |
| Ортит | 0,11 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 0,17 | 3,4 | |
| Апатит | 0,04 | $6,4 \cdot 10^{-3}$ | 0,03 | 0,6 | |
| Сумма | — | — | 3,83 | 76,5 | 5 |
| Порфириовидный тоналит, хр. Сев. Кавактау | | | | | |
| Кварц | 18,73 | $3 \cdot 10^{-5}$ | 0,06 | 1,3 | |
| Полевые шпаты | 68,46 | $5 \cdot 10^{-5}$ | 0,34 | 7,6 | |
| Биотит | 10,58 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,53 | 11,8 | |
| Роговая обманка | 4,33 | $4 \cdot 10^{-4}$ | 0,17 | 3,8 | |
| Магнетит | 0,10 | Не опред. | — | — | |
| Циркон | 0,027 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 0,27 | 6,0 | |
| Сфен | 0,52 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 1,66 | 37,0 | |
| Ортит | 0,09 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 0,14 | 3,1 | |
| Апатит | 0,09 | $5,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,05 | 1,1 | |
| Сумма | — | — | 3,22 | 71,5 | 4,5 |
| Неравномернопозернистый гранит, хр. Джумгол | | | | | |
| Кварц | 35,5 | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | 0,49 | 17,5 | |
| Полевые шпаты | 61,1 | $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,60 | 21,7 | |
| Биотит | 3,9 | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,59 | 21,1 | |
| Магнетит | 0,74 | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,11 | 3,9 | |
| Циркон | 0,014 | $1,4 \cdot 10^{-1}$ | 0,20 | 7,1 | |
| Сфен | 0,30 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 0,45 | 16,1 | |
| Ортит | 0,04 | $2 \cdot 10^{-2}$ | 0,08 | 2,9 | |
| Апатит | 0,04 | $4,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,02 | 0,7 | |
| Сумма | — | — | 2,49 | 90,7 | 2,8 |
| Лейкократовый гранит, хр. Джумгол | | | | | |
| Кварц | 33,7 | $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,34 | 8,1 | |
| Полевые шпаты | 63,8 | $5 \cdot 10^{-5}$ | 0,34 | 8,1 | |
| Биотит | 2,8 | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | 0,70 | 16,7 | |
| Магнетит | 0,30 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,03 | 0,7 | |
| Циркон | 0,028 | $2,5 \cdot 10^{-1}$ | 0,70 | 16,6 | |
| Сфен | 0,14 | $2 \cdot 10^{-2}$ | 0,28 | 6,7 | |
| Ортит | 0,033 | $4,1 \cdot 10^{-1}$ | 1,35 | 32,4 | |
| Апатит | 0,005 | $2,4 \cdot 10^{-1}$ | 0,12 | 2,8 | |
| Сумма | — | — | 3,86 | 91,8 | 4,2 |

Таблица 36 (продолжение)

| Минерал | Содержание минерала в породе, вес. % | Содержание U в минералах, вес. % | Количество U в минерале при пересчете на 1 г породы, γ | % U породы, приходящийся на данный минерал | Общее содержание U в породе, γ/g |
|---|--------------------------------------|----------------------------------|--|--|----------------------------------|
| Биотитовый гранит Боортеке-Кавакского типа, хр. Сусамыр | | | | | |
| Кварц | 30,00 | $3,5 \cdot 10^{-5}$ | 0,10 | 10 | |
| Полевые шпаты | 66,60 | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | 0,17 | 17 | |
| Биотит | 3,57 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,18 | 18 | |
| Роговая обманка | 0,98 | $4 \cdot 10^{-4}$ | 0,04 | 4 | |
| Магнетит | 0,32 | $8 \cdot 10^{-4}$ | 0,02 | 2 | |
| Циркон | 0,04 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 0,40 | 40 | |
| Сфен | 0,09 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 0,15 | 15 | |
| Ортит | 0,1 | $5 \cdot 10^{-3}$ | 0,05 | 5 | |
| Апатит | 0,02 | $3 \cdot 10^{-3}$ | 0,01 | 1 | |
| Сумма | — | — | 1,12 | 112 | 1 |
| Биотитовый гранит Боортеке-Кавакского типа, хр. Сев. Кавактау | | | | | |
| Кварц | 34,30 | $3,5 \cdot 10^{-5}$ | 0,12 | 8,0 | |
| Полевые шпаты | 61,7 | $2,2 \cdot 10^{-5}$ | 0,14 | 9,3 | |
| Биотит | 2,70 | $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,14 | 9,3 | |
| Роговая обманка | 1,80 | $4,2 \cdot 10^{-4}$ | 0,08 | 5,3 | |
| Магнетит | 0,24 | $4 \cdot 10^{-4}$ | 0,01 | 0,6 | |
| Циркон | 0,03 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 0,30 | 20,0 | |
| Сфен | 0,11 | $1,7 \cdot 10^{-2}$ | 0,19 | 12,6 | |
| Ортит | 0,16 | $2,4 \cdot 10^{-2}$ | 0,38 | 25,3 | |
| Апатит | 0,014 | $3 \cdot 10^{-3}$ | 0,004 | 0,25 | |
| Сумма | — | — | 1,34 | 90,6 | 1,5 |

Как видно из табл. 36, изучение характера распределения урана по минералам было проведено на примере типичных гранитоидов, отличающихся друг от друга по структуре, минералогическому составу и содержанию урана.

Минералогический состав пород подсчитывался по большим шлифам. Минералы для анализа отбирались под электромагнитом, в тяжелых жидкостях и под бинокулярной лупой.

Анализ пород на уран проводился методом люминесцирующих перлов [84]. При определении сравнительно высокого содержания урана в аксессуарных минералах использовался метод непосредственного сплавления микронавесок (1—20 мг) минерала с NaF или смесью $\text{KHF}_2 + \text{NaF}$ с последующим измерением люминесценции ураниловых перлов на флюорометре марки ФМ-42 конструкции Государственного оптического института.

Результаты проведенного исследования показывают, что уран находится во всех минералах изучавшихся гранитоидов. Это существенно отличает его от ряда редких элементов пород, которые обычно концентрируются в немногих породообразующих и аксессуарных минералах.

Несмотря на невысокие абсолютные содержания урана в породообразующих минералах они концентрируют значительную часть урана породы. В среднем при кларковых содержаниях урана в гранитоидах на долю породообразующих минералов приходится 40—50% урана породы.

Анализ количественного распределения урана по минералам гранитоидов Сусамырского батолита позволяет сделать ряд важных выводов в отношении характера его нахождения в акцессорных минералах этих пород.

Для всех пород Сусамырского батолита характерен сходный состав акцессорных минералов. Как уже указывалось выше, в них постоянно присутствуют сфен, циркон, ортит, магнетит и апатит. Последние два минерала, как видно из данных табл. 36, в распределении урана никакой роли не играют. Основная масса урана, связанного с акцессорными минералами, распределяется между сфеном, ортитом и цирконом; причем для пород каждой интрузивной фазы характерен свой минерал-носитель урана.

Так, в породах главной интрузивной фазы таким минералом-носителем является сфен. С ним обычно связано 30—40% урана породы. Только в восточной части хр. Джумгол породы главной фазы содержат сравнительно мало сфена и здесь его роль в концентрировании урана несколько уменьшается. Цирконы этих пород, несмотря на очень высокие содержания урана ($1,5 \cdot 10^{-1}\%$), в балансе урана в породе играют подчиненную роль. Обычно к цирконам этих гранитоидов приурочено всего 4—7% урана породы. Еще меньшее количество урана в этих породах связано с ортитом (3—4%).

В лейкократовых гранитах главным акцессорным минералом-носителем урана является ортит. С ним обычно связано около 30% урана породы. Повышенные концентрации урана в ортите лейкократовых гранитов, вероятно, определяются резким уменьшением в них сфена.

По сравнению с ортитом гранитоидов главной фазы ортиты лейкократовых гранитов содержат в 10—20 раз больше урана.

В гранитах Боортеке-Кавакского типа главным минералом-носителем урана является циркон. С ним обычно связано 30—40% урана породы. Только в некоторых пробах с этим минералом начинают конкурировать сфен и ортит.

При этом весьма важно то обстоятельство, что содержание урана в акцессорных минералах пород данной фазы остается более или менее постоянным вне зависимости от содержания урана в породе. Примером этому могут служить данные по гранитоидам главной интрузивной фазы (табл. 37).

Таблица 37

Содержание урана в акцессорных минералах гранитоидов главной интрузивной фазы

| № образца | Порода | Содержание U в породе, γ | Содержание U в минерале, γ/г | | | |
|-----------|--|--------------------------|------------------------------|------|-------|--------|
| | | | Циркон | Сфен | Ортит | Апатит |
| 1209 | Порфиroidный адамеллит | 5 | 1500 | 350 | 150 | 65 |
| 1254 | Неравномернозернистый гранит | 2,8 | 1400 | 150 | 200 | 45 |
| VIIIг | Гранодиорит | 3,8 | 1500 | 300 | 150 | — |
| 211 | Порфиroidный тоналит | 4,5 | 1000 | 300 | 150 | 55 |
| 1236 | Гранодиорит | 2 | 1500 | 300 | — | — |
| 274 | Тоналит | 2 | 1200 | 400 | 150 | 60 |
| 58a/56 | Гранодиорит | 2,5 | 1500 | — | — | — |
| 1207 | Адамеллит | 4 | 2000 | — | — | — |
| Среднее | | — | 1500 | 300 | 160 | 55 |

Как видно из табл. 37, содержание урана только в двух цирконах из восьми составляет 1000 и 2000 μg . В остальных же случаях оно равно 1500 μg или очень близко к нему.

В породах других интрузивных фаз наблюдается аналогичная картина. При этом для аксессуариев лейкократовых гранитов и биотитовых гранитов Боортеке-Кавакского типа характерны уже иные концентрации урана, весьма существенно отличающиеся от таковых для гранитоидов главной фазы. Показателем этого могут являться данные табл. 38, в которой приведено среднее содержание урана для каждого из четырех главных аксессуарных минералов (табл. 38).

Таблица 38

Среднее содержание урана (в μg) в аксессуарных минералах гранитоидов главных интрузивных фаз Сусамырского батолита

| Порода | Циркон | Сфен | Ортит | Апатит |
|---|----------|---------|----------|----------|
| Гранитоиды главной интрузивной фазы | 1500 (8) | 300 (6) | 160 (5) | 56 (4) |
| Лейкократовые граниты | 3700 (4) | 170 (2) | 3000 (2) | 2400 (1) |
| Биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа | 1000 (3) | 170 (3) | 160 (3) | 35 (3) |

Примечание. В скобках — число анализированных образцов.

При рассмотрении этих данных весьма интересно то, что содержание урана в аксессуарных минералах биотитовых гранитов Боортеке-Кавакского типа сопоставимо с его содержанием в аксессуориях гранитоидов главной фазы, хотя общее содержание урана в первых в два с лишним раза меньше, чем во вторых.

В породообразующих минералах содержание урана меняется очень незначительно. Только в полевых шпатах оно изменяется от 0,2 до $2 \cdot 10^{-4}\%$ минерала. Особенно постоянно содержание урана в роговых сбманках ($4-5 \cdot 10^{-4}\%$). Значительно больший разброс содержания урана показывают биотиты, в которых оно колеблется от $4 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3}\%$.

При этом большее содержание урана в биотитах чаще наблюдается для разностей гранитоидов, сравнительно обогащенных ураном.

Рассмотрение распределения урана среди таких породообразующих минералов, как кварц и полевые шпаты, показывает, что содержание урана в кварце всегда оказывается более высоким, чем в полевых шпатах из этой же породы. Вместе с тем в указанных минералах содержание обычно составляет $1-1,5 \cdot 10^{-4}\%$, т. е. в 2—3 раза меньше, чем общее содержание урана в породе. Особенно низким содержанием урана отличаются кварцы и полевые шпаты гранитов Боортеке-Кавакского типа.

Исключением являются только кварц и полевые шпаты гранит-аплитов. Изучение кварца и полевых шпатов одного типичного образца гранит-аплита показало следующее содержание урана (в μg) в них:

| | |
|----------------------|---|
| Порода в целом . . . | 8 |
| Кварц | 7 |
| Полевые шпаты . . . | 5 |

Содержание кварца в этой породе равно 35%, а полевых шпатов — около 64%. В результате можно легко подсчитать, что с кварцево-по-

левошпатовой частью этой породы связано около 70% урана породы. Детальнее распределение урана в породах этого типа не изучалось. Однако даже такой полуколичественный подсчет дает представление о том, что основная масса урана в них связана с главными породообразующими минералами.

Как видно, это полностью соответствует данным, полученным нами ранее для аллитовидного гранита из Горного Алтая.

Установленный характер распределения урана по минералам гранитоидов Центрального Тянь-Шаня и Горного Алтая находится в соответствии с данными Е. С. Ларсена и др. [80], которые специально изучали распределение урана на примере гранитоидов Южно-Калифорнийского батолита (табл. 39). Приведенные данные показывают, что в случае

Таблица 39

Содержание урана в минералах гранитоидов Южно-Калифорнийского батолита (США) (по данным Е. С. Ларсена и др. [8])

| Минерал | Содержание минерала в породе, з. ес. % | Содержание U в минерале, γ/г | Количество U, приходящегося на минерал при пересчете на 1 г породы, γ | % U, приходящийся на минерал | Общее содержание U в породе, γ/г |
|---------------------------|--|------------------------------|---|------------------------------|----------------------------------|
| Гранит, Рэтлснейк | | | | | |
| Кварц | 40,0 | 2,4 | 2,96 | 35,5 | |
| Плагиоклаз | 16,0 | 2,3 | 0,37 | 14,0 | |
| Ортоклаз | 36,0 | 1,3 | 0,47 | 17,0 | |
| Биотит | 0,1 | 5,2 | 0,01 | 0,4 | |
| Мусковит | 7,0 | 8,0 | 0,56 | 21,0 | |
| Гранат | 0,2 | 5,8 | 0,01 | 0,4 | |
| Монацит | 0,004 | 2500,0 | 0,10 | 4,0 | |
| Циркон | 0,002 | 2600,0 | 0,10 | 4,0 | |
| Ксенотим | 0,003 | 360,0 | 0,01 | 0,4 | |
| Апатит | 0,001 | 47,0 | — | — | |
| Сумма | — | — | 2,59 | 96,7 | 2,7 |
| Тоналит, Грин Вэлли | | | | | |
| Кварц | 24,0 | 1,3 | 0,31 | 18,2 | |
| Плагиоклаз | 48,0 | 0,56 | 0,28 | 16,5 | |
| Биотит | 12,0 | 0,8 | 0,10 | 6,0 | |
| Роговая обманка | 11,0 | 3,5 | 0,39 | 23,0 | |
| Авгит | 3,0 | 2,5 | 0,09 | 5,3 | |
| Магнетит | 1,0 | 3,5 | 0,04 | 2,3 | |
| Сфен | Следы | 360,0 | 0,04± | 2,3 | |
| Циркон | » | 305,0 | 0,03± | 1,8 | |
| Апатит | » | 290,0 | 0,01± | 0,6 | |
| Сумма | — | — | 1,29 | 76,0 | |

гранита Рэтлснейк с породообразующими минералами связано почти 90% урана породы, а в тоналите Грин Вэлли — 69%.

На долю аксессуарных минералов в этих гранитах приходится всего 7—8% урана.

Таким образом, полученные в настоящее время количественные данные о распределении урана по минералам пород совершенно определен-

но показывают, что в среднем около 50% урана приурочено к породообразующим минералам. В лейкократовых разностях пород и особенно в гранит-аплитах на долю этих минералов будет приходиться еще больше урана. Следовательно, с аксессуарными минералами пород будет связан не весь уран, а только его половина. В лейкократовых же разностях количество урана, приходящееся на эти минералы, уменьшится еще больше.

В соответствии с этими данными можно предполагать, что в породах только часть атомов урана находится в виде изоморфной примеси. Приуроченность части урана к породообразующим минералам может являться показателем существования иных форм нахождения этого элемента.

Вопрос об этих формах нахождения урана в породах является в настоящее время наиболее интересным.

Изучая формы нахождения урана в гранитоидах Горного Алтая, с помощью микрорадиографий и избирательного выщелачивания автор впервые показал, что наряду с изоморфной формой нахождения урана в этих породах находятся микроскопические и субмикроскопические выделения урановых минералов и формы молекулярного рассеяния, которые легко извлекаются из пород специфическими растворителями. Микрорадиографические исследования проводились на толстослойных пластинках типа А-П НИКФИ, причем экспозиции составляли от 4 до 48 дней.

В дальнейшем с помощью микрорадиографий Л. Л. Леоновой было изучено около 30 прозрачных шлифов гранитоидов из Центрального Тянь-Шаня, а также значительное количество цементных шлифов отдельных минералов, входящих в состав этих пород.

Проведенные микрорадиографические исследования показали, что выделения радиоактивных элементов в породах можно подразделить на три группы.

К первой группе относятся рассеянные выделения радиоактивных элементов, дающие отдельные треки. При этом плотность треков в общем пропорциональна содержанию урана в минерале. Ко второй группе относятся микрорадиографии некоторых аксессуарных минералов с повышенной концентрацией урана. Для них характерна большая плотность треков, которые на площади кристалла обычно располагаются достаточно беспорядочно, но в общем равномерно. Наконец, к третьей группе относятся мелкие выделения урановых и уран-ториевых минералов, которые на микрорадиографиях имеют вид точечных источников треков или небольших выделений с высокой плотностью следов.

Участки микрорадиографий с рассеянными редкими треками (от 5 до 50 треков в поле зрения микроскопа при увеличении 320) обычно соответствуют зернам кварца, калиевого полевого шпата и плагиоклаза (фиг. 7).

Вхождение урана в кристаллические решетки кварца, калиевого полевого шпата и плагиоклаза в качестве изоморфной примеси очень маловероятно. Некоторые исследователи высказывали предположения, что уран в этих минералах находится в виде включений урансодержащих аксессуариев типа циркона или собственных минералов этого элемента.

Сравнительно равномерное распределение треков на микрорадиографиях в участках этих минералов указывает на то, что в данном случае нельзя говорить о сколько-нибудь значительных по размеру выделениях радиоактивных элементов. С другой стороны, почти весь уран, присутствующий в этих минералах, легко извлекается из них углекислым аммонием или слабой соляной кислотой, в чем нетрудно убедиться по данным табл. 40.

Выщелачивание урана из некоторых породообразующих минералов гранитоидов

| Минерал, порода; место взятия образца | Содержание U в минерале, γ/g | Исходное количество минерала, г | Количество выщелоченного вещества из минерала, г | % выщелачивания вещества минерала | % U выщелачиваемого минерала |
|--|------------------------------|---------------------------------|--|-----------------------------------|------------------------------|
| Кварц лейкократового гранита; Актобе, Центр. Тянь-Шань | 1,80 | 1,0 | 0,027 | 2,7 | 83 |
| Полевые шпаты лейкократового гранита; Актобе, Центр. Тянь-Шань | 1,15 | 1,0 | 0,030 | 3,0 | 86 |
| Полевые шпаты гранита; Боортеке, Центр. Тянь-Шань | 0,25 | 1,9 | 0,095 | 5,0 | 100 |
| Плагиоклаз гранита; Руби, Калифорния | 5,10 | — | — | 2,0 | 98 |
| Пертит гранита; Руби, Калифорния * | 1,10 | — | — | 3,1 | 70 |

* По данным Е. С. Ларссена и др. [80].

В случае минералов из гранитоидов Центрального Тянь-Шаня выщелачивание производилось с помощью углекислого аммония. Е. С. Ларссен и др. [80] производили извлечение урана из минералов калифорнийского гранита однопроцентным раствором соляной кислоты. Как видно, в обоих случаях результаты получились сходные: из светлых минералов гранитоидов уран выщелачивается практически полностью.

Распределение треков на микрорадиографиях и результаты выщелачивания дают основание полагать, что уран присутствует в кварце и полевых шпатах в формах молекулярного рассеяния. Атомное рассеяние урана, возможность которого в свое время предполагал В. И. Вернадский [39], в условиях кристаллизующейся магмы маловероятно ввиду большой химической активности урана.

Однако более конкретно говорить о составе этих молекулярных выделений урана в светлых минералах пока не представляется возможным. О местоположении этих выделений можно пока говорить тоже только в самой общей форме. По мнению большинства исследователей «рассеянный» уран в светлых минералах сорбируется на плоскостях роста и в дефектах кристаллических решеток.

Как видно из мономинеральных балансов (табл. 35, 36), с биотитом обычно связано 10—20% всего урана породы. На микрорадиографиях участки, отвечающие биотиту, имеют несколько более высокую плотность треков, чем участки, относящиеся к кварцу или полевым шпатам. Однако треки на микрорадиографиях и в этом случае распределяются достаточно равномерно.

Иногда в биотите имеются включения высокоактивных акцессорных минералов, тогда картина распределения треков несколько меняется. В этих случаях кроме общего фона рассеянных треков, в местах, соответствующих выделениям акцессорных минералов, наблюдаются участки с гораздо большей плотностью следов.

Хаяси [211], изучая радиоактивность биотитов из гранитов Танака-мийяма (Япония) методом микрорадиографий, установил, что в свежих биотитах радиоактивные элементы распределены в основном равномерно и не связаны с акцессорными минералами в них.

Большинство геологов придерживается той точки зрения, что уран, находящийся в биотитах, в основном концентрируется в мелких включениях цирконов, присутствующих обычно в этом минерале. По-види-

тому, эта точка зрения не соответствует действительности. При разделении пород на отдельные мономинеральные фракции большая часть циркона выделялась в самостоятельную фракцию и в биотитах оставалась лишь очень небольшая доля этого минерала. При определении содержания урана в биотите этот минерал нацело разлагался смесью концентрированной HCl и H₂O₂, тогда как циркон, присутствующий в виде мелких включений, этой смесью не разлагался и из него выщелачивалась лишь часть урана.

Подсчет минералогического состава пород по большим шлифам (см. табл. 36) показывает, что с биотитами обычно связана только небольшая часть выделений циркона, а анализ мономинеральных фракций на уран показал, что обычно с цирконом той или иной породы урана связано много меньше, чем с ее биотитом. Так, например, в пробе порфирированного адамеллита циркон захватывает из грамма породы всего 0,21 γ урана, в то время как на долю биотита приходится 0,66 γ урана.

Сопоставление всех этих фактов даст основание утверждать, что из урана, находящегося в биотитах породы, не более 10% может быть отнесено за счет включений циркона. Основная же масса урана в этом минерале распределена более или менее равномерно в самом биотите.

При выщелачивании урана из биотитов слабыми растворителями (5%-ный раствор (NH₄)₂CO₃ + H₂O₂) извлекается очень небольшая (около 8%) доля этого элемента. Это показывает, что основная масса атомов урана связана в биотите достаточно прочно. Возможно, что уран в этом минерале может находиться как в сорбированном состоянии, так и изоморфно.

При наличии в породе акцессорных минералов-концентраторов урана (циркон, сфен, ортит, монацит) микрорадиографии повторяют их кристаллографические очертания, причем на участках, отвечающих этим минералам, наблюдается повышенная плотность следов (фиг. 8).

Достаточно равномерное распределение треков на участках микрорадиографий, отвечающих указанным акцессорным минералам, может служить указанием на то, что уран в них, вероятнее всего, находится преимущественно в изоморфной форме.

Изоморфные возможности урана в этих минералах определяются прежде всего кристаллохимическим сродством урана с теми элементами, которые входят в их состав.

Как известно, уран входит в группу актинидов, которые по своим кристаллохимическим свойствам довольно близки к лантанидам. Захариасен, рассматривая вопросы кристаллохимии актинидов, указывает, что между 4f (лантаниды) и 5f (актиниды) элементами существует близкое сходство при условии «признания того экспериментального факта, что валентность 5f элементов колеблется около значения 4 таким же образом, как валентность 4f элементов колеблется около значения 3». Таким образом, можно полагать, что U⁴⁺ и Th⁴⁺ кристаллохимически будут весьма близки к соответствующим элементам редкоземельного семейства. Вместе с тем эти элементы кристаллохимически должны быть близки к цирконием и иттрием. Сходство кристаллохимических свойств всех этих элементов продемонстрировано ниже на примере ионных радиусов и значений электроотрицательности:

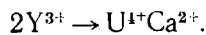
| Элемент | U ⁴⁺ | Th ⁴⁺ | Ce ³⁺ | Ce ⁴⁺ | Y ³⁺ | Zr ⁴⁺ |
|----------------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------------|
| Ионный радиус, Å | 1,05 | 1,10 | 1,18 | 1,02 | 1,06 | 0,87 ^{0,87} |
| Электроотрицательность | 1,3 | 1,1 | 1,05 | 1,05 | 1,2 | 1,4 |

Исходя из величин ионных радиусов и характера типа связи, представляется, что четырехвалентный уран кристаллохимически наиболее близок к иттрию и торию и в меньшей степени — к цирконию.

Для выявления закономерностей распределения урана в процессе кристаллизации пород особенно важно установление его изоморфных возможностей в таких минералах, как циркон, монацит, ортит и сфен.

Вхождение урана в циркон может осуществляться несколькими путями. Прежде всего возможно непосредственное замещение Zr^{4+} четырехвалентным ураном.

Второй возможностью является изоморфное замещение ураном иттрия, который всегда присутствует в цирконах. Это предположение основывается на хорошо известном факте об изоструктурности циркона и ксенотима, а также на том, что в цирконах отсчитается как высокое содержание иттрия (до 16% Y_2O_3 и TR_2O_3), так и высокое содержание фосфора (до 4—9% P_2O_5). Определение содержания иттрия в цирконах из пород, проведенное В. Х. Денном и Р. Шильдсом [192], показало, что в них содержится около 2,5% Y_2O_3 в среднем. Также известно, что уран может концентрироваться в ксенотимах в весьма значительных количествах (до 5%). Видимо, в ксенотимах, равно как и в ксенотимовых составляющих цирконов, уран может замещать иттрий по реакции:



Однако для цирконов из гранитоидов Сусамырского батолита такой путь не реален. Анализ трех цирконов из этих пород показал очень низкое содержание в них иттрия (около 0,2—0,3%).

Возможности изоморфной смесимости циркона и урана резко расширяются в гидроксилсодержащих ортосиликатах этих элементов, что может рассматриваться как третий путь вхождения урана в цирконы. Расширение предела изоморфной смесимости у гидроксилсодержащих ортосиликатов связано с тем, что единственно известный пока ортосиликат урана — коффинит — $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_x$ структурно достаточно близок с циртолитом, в котором всегда содержание урана много больше, чем в обычном цирконе.

Рассмотренная недавно К. Фронделлом [200] возможность замены части кремнекислородных тетраэдров на гидроксильные группы в торите и близких к нему минералах, а также в циртолитах, дает основание полагать, что и в цирконах подобная замена возможна.

Выщелачивание урана из циркона слабыми растворителями (5% раствор $(NH_4)_2CO_3$) дает очень низкий процент выхода урана (2%), однако обработка цирконов концентрированной $HCl + H_2O_2$ приводит к извлечению 30—50% урана. Этот факт очень интересен и имеет не только научный, но и практический интерес в связи с вопросом о применимости циркона для определения абсолютного возраста пород.

Большой интерес представляет положение «выщелачиваемого» урана в структуре циркона. Как известно, циркон кислотами не разлагается и поэтому «выщелачиваемый» уран не может освободиться из узлов кристаллической решетки, в которых он замещает цирконий. Возможно, что в данном случае «выщелачиваемый» уран принадлежит какому-то силикату урана, изоструктурному с цирконом, но химически менее устойчивому, чем этот минерал.

Из других акцессорных минералов-концентраторов урана важнейшими являются монацит, ортит и сфен. Первые два минерала в основном концентрируют торий и в значительно меньшей степени уран. Учитывая кристаллохимическое родство тория и трехвалентного церия, а также изоструктурность моноклинного $ThSiO_4$ с монацитом ($CePO_4$), подобное преобладание тория в этих минералах совершенно закономерно. По данным К. Фронделла [154], в некоторых монацитах содержание ThO_2 достигает 30%, а обычно колеблется в пределах 8—10%. Урана же в этих монацитах обычно содержится в 50 раз меньше (0,2—

0,5%). Изоморфное вхождение урана в этот минерал можно объяснить, видимо, замещением им тория и в меньшей степени — иттрия, который также всегда присутствует в монацитах в качестве примеси.

В ортите, являющемся сложным силикатом трехвалентного церия, торий также обычно преобладает над ураном. Как правило, ортит содержит около 1—2% Th, и лишь в некоторых разностях содержание последнего достигает 5—6% (торо-ортиты). Содержание же урана в ортите обычно составляет 0,05—0,1%, редко достигая 0,5%. Уран здесь, так же как в монаците, по-видимому, замещает торий и в меньшей степени иттрий. В ортитах из гранитоидов Сусамырского батолита также отмечается высокое содержание тория.

Содержание урана и тория (в вес.%) в ортитах некоторых гранитоидов Сусамырского батолита представляется в следующем виде:

| | U | Th |
|--|---------------------|------|
| Гранодиорит главной фазы, хр. Джумгол | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 1,66 |
| Бiotитовый гранит Боортеке-Кавакского типа, хр. Сев. Кавактау. | $2,4 \cdot 10^{-2}$ | 1,55 |
| Лейкократовый гранит (слабо измененная разность), хр. Сусамыр. | $1,3 \cdot 10^{-1}$ | 2,2 |
| Лейкократовый гранит, хр. Джумгол | $4,1 \cdot 10^{-1}$ | 3,5 |

Изучение микрорадиографий ортитов показало, что радиоактивные элементы распределены в нем равномерно по всей площади кристалла.

Обработка этого минерала 5%-ным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ обычно приводит к выщелачиванию не более 10% содержащегося в нем урана. На основании этих данных можно с большой долей вероятности предполагать, что уран входит в этот минерал изоморфно, на место тория.

Таким образом, изоморфное вхождение урана в циркон, монацит и ортит осуществляется главным образом в связи с кристаллохимической близостью четырехвалентного урана с цирконием, торием и в меньшей степени иттрием.

Кристаллохимическое родство четырехвалентного урана с иттрием проявляется и в других акцессорных минералах изверженных горных пород. В этой связи необходимо отметить, что в отличие от церия иттрий обычно не образует собственных акцессорных минералов, а рассеивается в виде изоморфной примеси в породообразующих и акцессорных минералах. В частности иттрий легко образует изоморфные смеси в сфене, апатите, флюорите и т. д. При этом, по мнению К. Фронделла [154], он входит в эти минералы легче, чем, например, в монацит.

В сфене концентрация иттрия может быть очень высокой. Хорошо известно, что среди сфенов выделяют даже самостоятельный иттротитанит-кейльхауит, содержащий 12—28% $(\text{Y, Ce})_2\text{O}_3$.

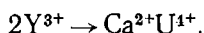
В связи с отмеченной особенностью распределения иттрия по минералам изверженных горных пород и учитывая кристаллохимическую близость с ним урана, становится вполне понятным повышенное содержание последнего в сфене и апатите.

Содержание урана в сфенах обычно не превышает сотых долей процента. На участках микрорадиографий, отвечающих этим минералам, наблюдается равномерное распределение треков.

Выщелачивание урана из сфенов 5% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ очень невелико (около 10%).

Изоморфные возможности замещения ураном кальция — одного из ведущих конститuentов сфена весьма ограничены в связи с большой разницей в величине зарядов ($\text{Ca}^{2+} - \text{U}^{4+}$). Однако изоморфное вхождение этого элемента облегчается благодаря постоянному присутствию в сфене примеси циркония и иттрия. Анализ нескольких сфенов из

гранитоидов Сусамырского батолита, выполненный М. М. Кахана (ГЕОХИ АН СССР), показал, что в них содержится до 1% циркония и 2% иттрия. В связи с близостью размеров ионов Y^{3+} и U^{4+} механизм изоморфного вхождения урана в сфен может быть представлен достаточно просто:



Однако, поскольку в сфене иттрий сам является элементом-примесью, то содержание урана, изоморфно замещающего его в этом минерале, должно быть ограничено. Поэтому значение сфена в балансе урана по мономинеральным фракциям пород будет зависеть не столько от содержания урана в нем, сколько от количества этого минерала в породе. В случае высокого содержания сфена в породах с ним может быть связана значительная масса урана. Примером этого могут служить граниты и гранодиориты главной интрузивной фазы каледонского магматического комплекса Сусамырского батолита.

Таким образом, рассмотрение возможностей изоморфного вхождения урана в главные акцессорные минералы изверженных горных пород показывает, что уран в этих геологических образованиях кристаллохимически связан с иттрием, торием и цирконием. При этом только в цирконе он замещает элемент, являющийся основным составляющим этого минерала. В других акцессорных минералах (монацит, ортит) уран, по-видимому, замещает преимущественно торий, который сам в этих минералах является изоморфной примесью. Наконец, в ряде минералов (сфен, апатит и др.) уран, видимо, замещает иттрий, который в свою очередь является изоморфным заместителем кальция в них.

Определение содержания урана в акцессорных минералах показывает, что наиболее высокая концентрация его отмечается в тех минералах, в которых он замещает основной минералообразующий элемент. Примером может являться замещение тория в торите, циркония в цирконе, иттрия в ксенотиме.

При замещении ураном элементов-примесей (торий в случае ортитов, иттрий в сфенах) отмечаются более низкие концентрации в соответствующих минералах. Вероятно, что в этих случаях количество урана, изоморфно входящего в тот или иной минерал, зависит от количества элемента-примеси и от степени кристаллохимического родства урана с этим замещаемым элементом.

Большее кристаллохимическое сродство U^{4+} и Th^{4+} приводит к тому, что в ортитах наблюдаются относительно более высокие концентрации урана (до 0,4%), тогда как в сфенах содержание урана не поднимается выше 0,04%.

Особенности распределения урана по минералам пород и основные кристаллохимические свойства этого элемента показывают, что в породах он не может образовывать изоморфные смеси с пороодообразующими элементами и связан кристаллохимически только с такими редкими элементами, как иттрий, торий и цирконий. Своих собственных изоморфных смесей, кристаллохимически не зависящих от тория, иттрия или циркония, уран, по-видимому, образовывать не может. Это ограничивает изоморфные возможности урана и дает основание предполагать, что изоморфно в горных породах связана только некоторая, иногда незначительная часть этого элемента.

Как уже указывалось выше, третья группа выделений радиоактивных элементов, фиксируемая на микрорадиографиях, имеет вид точечных источников треклов или небольших выделений с высокой плотностью следов (фиг. 9 и 10). Эти выделения, по-видимому, являются урановыми

и уран-ториевыми минералами с высокой концентрацией урана. На микрорадиографиях они дают следы в десятки раз более плотные, чем обычные акцессорные минералы пород.

Изучение микрорадиографий позволило открыть в гранитоидах Сусамырского батолита минерал типа ураноторита. В участках выделений этого минерала на микрорадиографиях характерно наличие длиннопробежных следов тория наряду с треками, отвечающими урану (фиг. 9). Этот минерал был встречен как в гранитоидах главной фазы, так и в лейкократовых гранитах.

Ураноторит был выделен из шлиха лейкократового гранита. При анализе в нем было найдено 46,5% тория и 6% урана. Рентгеноструктурный анализ этого минерала, выполненный К. И. Табелко в ГЕОХИ АН СССР, показал полное сходство его с ураноторитом, описанным в литературе [248]. Основные константы решетки урано-торита (непрокаленного) оказались равны: $a=7,04$; $c=6,28$. Показатель преломления $n=1,71$.

Несмотря на высокое содержание урана в ураноторите, при пересчете на 1 г породы с ним оказывается связанным всего около 0,9 г этого элемента, что для лейкократовых гранитов составляет около 10—15% урана породы.

В гранитоидах других интрузивных фаз роль ураноторита в концентрировании урана еще меньше.

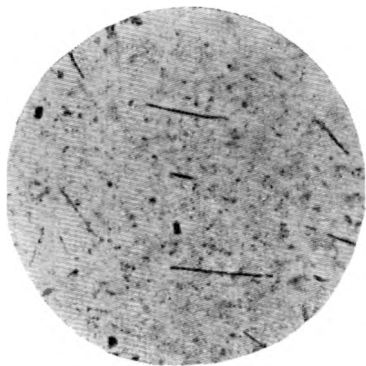
Помимо ураноторита, на микрорадиографиях пород отмечаются очень сильные точечные источники треков, отвечающие, видимо, субмикроскопическим выделением урановых, ториевых и уран-ториевых минералов (фиг. 10).

О характере этих выделений еще очень трудно сказать что-либо определенное. Однако необычайно высокая плотность следов на микрорадиографиях свидетельствует о том, что в данном случае имеют место выделения с концентрацией урана и тория в десятки процентов. Возможно, что подобные выделения в основном отвечают окисным соединениям урана и тория.

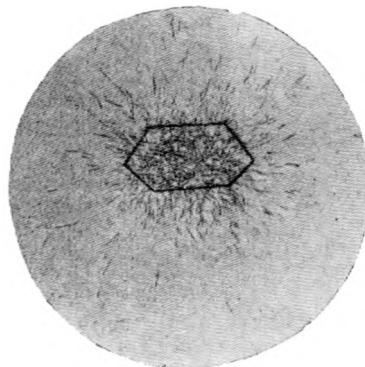
Как известно, подобные субмикроскопические выделения высокоактивных минералов неоднократно наблюдали Р. Коппен [189], А. Демей [79], Е. Е. Пиччиото [250], И. Хаяси [211] и многие другие. В частности, М. Пайч и Б. Челустка [247] установили, что размер выделений урановых и ториевых минералов, дающих точечные источники треков, колеблется от 4 до 80 мк.

Факт присутствия в породах субмикроскопических выделений урановых минералов окисного типа был отмечен не только при микрорадиографических исследованиях, но и при шлиховом анализе тяжелой фракции некоторых гранитов. В частности, А. Ньюхауз [237] выделил уранинит из гранита Ваасенштадт (Фихтельгебирге), который был найден им в тяжелой фракции, состоявшей из циркона, ильменита и других минералов. Выделения уранинита и урановой смолки были найдены К. Е. Биром [182] в аплитовидном граните из Северо-Восточной Анголы. Однако ни результаты микрорадиографических исследований, ни единичные находки микроскопических выделений уран-ториевых и урановых минералов пока не могут быть использованы для оценки количества урана, связанного изоморфно в решетках акцессорных минералов, и для количественного учета всех других форм нахождения урана в породах.

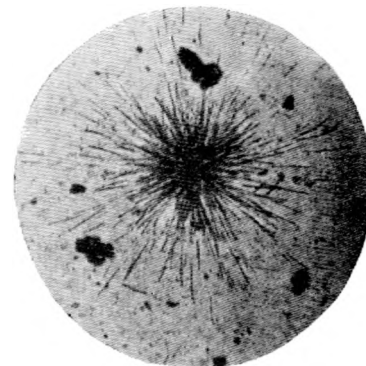
Наличие в породах урана, изоморфно не связанного в породообразующих и акцессорных минералах, было предсказано В. И. Вернадским [39] и впервые доказано экспериментальным путем автором настоящего исследования для гранитоидов Горного Алтая. В дальнейшем



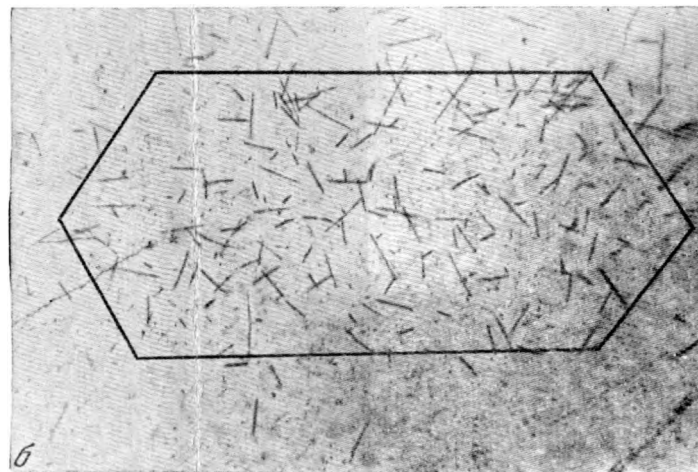
Фиг. 7



Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 8

Фиг. 7. Микрорадиография кварц-полевошпатового участка шлифа гранитоида. Темное — треки от выделения радиоактивных элементов, $\times 320$

Фиг. 8. Зерно циркона, $\times 320$

a — микрофотография зерна. Проходящий свет; *б* — микрорадиография того же зерна. Темное — треки от выделений радиоактивного элемента

Фиг. 9. Микрорадиография акцессорного зерна (ограничено) граноторита, $\times 320$

Фиг. 10. Микрорадиография точечного выделения радиоактивного минерала, $\times 320$

аналогичные результаты были получены рядом советских и зарубежных исследователей [80, 222, 124].

В настоящее время существование в изверженных горных породах легковывщелачиваемого урана признается большинством исследователей. Однако до сих пор остается спорным вопрос о значении, происхождении и формах нахождения этой части урана в породах.

Экспериментальное доказательство существования различных форм нахождения урана было получено не только с помощью микрорадиографий, но и методами избирательного выщелачивания урана из пород и минералов. Основным условием этой методики является то, что уран должен выщелачиваться из пород такими растворителями, которые не разрушают решеток породообразующих и акцессорных минералов.

Первые исследования в этом направлении были проведены П. М. Хирли [222] и автором настоящей работы. При этом несмотря на различную методику эти работы сразу показали, что в гранитоидах может находиться значительная часть урана в виде форм, легковывщелачиваемых слабыми растворителями.

П. М. Хирли, так же как и все другие исследователи, занимавшиеся этим вопросом в США, применял в качестве растворителей слабые растворы минеральных кислот. Мы же, учитывая возможность легкой подвижности этой формы и необходимость сохранения в целостности решеток породообразующих минералов, применяли для извлечения урана 5% раствор углекислого аммония $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$. При этом следует заметить, что углекислый аммоний переводит в раствор прежде всего шестивалентный уран, образуя с последним хорошо растворимый в воде комплекс $\{(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3\}(\text{NH}_4)_4$.

Для извлечения четырехвалентного урана требуется его предварительное окисление до U^{6+} , что осуществлялось путем добавления к раствору углекислого аммония небольшого количества H_2O_2 , хотя частичное окисление U^{4+} происходило и при кипячении раствора на воздухе без добавления H_2O_2 .

Методика извлечения урана из пород, таким образом, состояла в том, что навеска растертого до пудры образца заливалась 100—150 мг раствора углекислого аммония и нагревалась до кипения. После кипячения в течение часа раствор отстаивался, декантировался и выпаривался досуха. Остаток после выпаривания анализировался на уран методом люминесцирующих перлов. Навеска же породы подвергалась такой обработке еще несколько раз. Операции выщелачивания прекращались только тогда, когда выход урана после кипячения составлял менее 1 γ.

Изучение форм нахождения урана проводилось на примере гранитоидов Горного Алтая и Центрального Тянь-Шаня, в которых предварительно были установлены особенности распределения этого элемента по мономинеральным фракциям. Кроме того, количество легковывщелачиваемого урана было определено в ряде гранитоидов из других районов СССР, особенно из Казахстана. Среди гранитоидов из Горного Алтая прежде всего были изучены граниты Черновинского массива.

В среднем содержание урана в гранитоидах Черновинского массива составляет $2 \cdot 10^{-3}\%$. Изучение распределения урана по мономинеральным фракциям этих гранитоидов показало, что значительная доля урана пород приурочена к породообразующим минералам. Если в биотитовых гранитах с этой частью породы связано около 50% урана, то в аплитовидном граните эта величина достигает уже 75%. Вместе с тем для этих гранитоидов характерно сравнительно высокое содержание урана в породообразующих минералах, достигающее почти $2 \cdot 10^{-3}\%$

в аплитовидном граните. С аксессуориями же связано около 50% урана в биотитовом граните, меньше 40% в двуслюдяном граните и около 1% в аплитовидном граните.

Результаты опытов по извлечению урана из главных разновидностей гранитоидов Черновинского массива приведены в табл. 41.

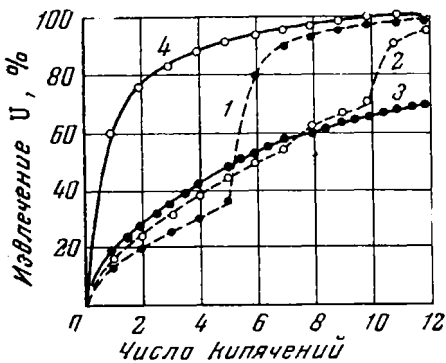
Таблица 41

Выщелачивание урана из гранитоидов Черновинского массива (Горный Алтай)

| Порода | Общее содержание U в породе, γ/g | Количество выщелачиваемого U, γ/g | % выщелачиваемого урана | Примечание |
|---------------------|---|--|-------------------------|------------------------------|
| Биотитовый гранит | 25 | 12 | 48 | Измененная разность гранитов |
| Двуслюдяной гранит | 25 | 15 | 60 | |
| Двуслюдяной гранит | 20 | 13 | 65 | |
| Мусковитовый гранит | 12 | 4 | 33 | |
| Аплитовидный гранит | 30 | 24 | 80 | |
| Гранит-порфир | 26 | 25 | 96 | |

Как видно, количество извлеченного урана в образцах биотитового и двуслюдяного гранита оказалось довольно близким, что обусловлено сходным характером распределения урана по минералам этих фациальных разновидностей.

В породах жильной серии (аплитовидный гранит и гранит-порфир) количество выщелачиваемого урана резко возрастает. Это безусловно



Фиг. 11. Извлечение урана из пробы аплитовидного гранита

находится в связи с тем фактом, что в этих разностях пород только около 1% урана связано с аксессуарными минералами. Наконец, сравнительно низкий процент извлечения урана из мусковитового гранита, видимо, обусловлен тем, что эта фация гранитоидов подверглась воздействию постмагматических процессов, в результате которых часть урана могла быть вынесена. Это нашло отражение не только в уменьшении количества выщелачиваемого урана, но и в уменьшении его общего содержания в породах.

Для выявления характера соединений извлекаемого урана проведена серия опытов с добавлением H_2O_2 на различных этапах выщелачивания. Результаты четырех опытов по извлечению урана показаны на фиг. 11.

Как видно на фиг. 11, в первом случае (кривая 1) при первых пяти кипячениях было извлечено только около 40% выщелачиваемого урана.

Добавление к раствору углекислого аммония перекиси водорода при шестом кипячении привело к извлечению почти 43% урана. При последующих кипячениях с добавлением перекиси водорода выход урана все время снижается до 0,2% в двенадцатом кипячении.

Во втором случае (кривая 2) в результате десяти кипячений с раствором углекислого аммония было извлечено почти 70% общего количества выщелачиваемого урана. Добавление перекиси водорода при 11 и 12-м кипячениях привело к резкому росту выхода урана в раствор (соответственно 22 и 5%).

В третьем случае (кривая 3) в результате двенадцати кипячений только с раствором углекислого аммония без добавления перекиси водорода была извлечена лишь 68% выщелачиваемого урана.

Наконец, при добавлении перекиси водорода в раствор углекислого аммония с самого начала опыта (кривая 4) в результате первого кипячения было извлечено свыше 60% выщелачиваемого урана.

При последующих кипячениях выход урана постепенно снижался до 1,2% в 11 и 12-м кипячениях. При таком способе обработки свыше 85% выщелачиваемого урана удастся извлечь при первых четырех кипячениях.

Таким образом, проведенная серия опытов показала, что с помощью раствора углекислого аммония без добавления перекиси водорода можно извлечь около 70% выщелачиваемого урана. Остальные 30% переходят в раствор только при дополнительном окислении U^{4+} до U^{6+} .

Аналогичная картина получилась и при изучении характера извлечения урана из образца двуслюдяного гранита.

Естественно полагать, что при подобной длительной обработке образцов частичное окисление U^{4+} до U^{6+} происходило и без добавления перекиси водорода, за счет кислорода воздуха. Однако количество урана, окисленного таким путем, будет вряд ли очень велико. В связи с этим можно предполагать, что половина выщелачиваемого урана в Черновинских гранитах имела валентность IV, а другая половина — VI. При этом остается неясным, какая часть шестивалентного урана имеет первичномагматическую природу, а какая имеет вторичное происхождение.

Таким образом, проведенные опыты по выщелачиванию урана из гранитоидов Черновинского массива показали, что в этих породах часть урана действительно находится в виде легкорастворимых соединений и не связана изоморфно в решетках порообразующих и аксессуарных минералов.

Вместе с тем опыты дают основание предполагать, что среди этих форм нахождения урана имеются выделения первичных урановых минералов, содержащих как четырехвалентный, так и шестивалентный уран.

Кроме того, весьма вероятно, что некоторая часть урана представлена выделениями вторичных урановых минералов, образовавшихся в результате изменения первичных выделений урана при супергенных процессах.

Весьма показательным было изучение форм нахождения урана в гранитоидах Центрального Тянь-Шаня. Эти породы имеют кларковые содержания урана (3—4 г/т), причем значительная его доля приурочена к аксессуарным минералам (50—60% урана породы).

Результаты выщелачивания урана из этих гранитоидов приведены в табл. 42.

Как видно из табл. 42, в гранитоидах Сусамырского батолита количество выщелачиваемого урана составляет в среднем около 20% общего содержания урана в породе.

В случае лейкократовых гранитов количество выщелачиваемого урана несколько увеличивается. Однако и в этом случае оно в среднем не превышает 25%.

Выщелачивание урана из гранитоидов Сусамырского батолита (Центральный Тянь-Шань)

| Порода | Место взятия образ-ца | Общее со-держание U в породе, γ/г | Количество выщелоченного U, γ/г | % выщелачиваемого урана |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| II (главная) интрузивная фаза | | | | |
| Гранодиорит | Хребет Кавак | 2 | 0,33 | 16 |
| Кварцевый диорит | » » | 5 | 0,8 | 16 |
| Порфириовидный гранодиорит | » » | 2,5 | 0,5 | 20 |
| Адамеллит | Хребет Сарыкамыш | 6 | 1,0 | 17 |
| Порфириовидный гранодиорит | » » | 5 | 1,2 | 24 |
| Порфириовидный адамеллит | » » | 5 | 1,5 | 30 |
| Гранодиорит | » » | 8 | 2,5 | 31 |
| Гранит | Хребет Сусамыр | 5 | 1,2 | 24 |
| » | Хребет Джумгол | 3 | 0,7 | 23 |
| Гранодиорит | » » | 3,5 | 1,0 | 28 |
| Тоналит | » » | 2 | 0,5 | 25 |
| Гранодиорит | » » | 4,5 | 1,2 | 27 |
| » | » » | 2,5 | 0,5 | 20 |
| Гранит | » » | 5 | 0,7 | 14 |
| » | » » | 5 | 1,0 | 20 |
| Гранодиорит | Хребет Карамайнок | 3,5 | 0,45 | 14 |
| » | Хребет Кипдык | 3 | 0,5 | 18 |
| » | Хребет Сусамыр | 2 | 0,4 | 20 |
| III интрузивная фаза | | | | |
| Лейкократовый гранит | Хребет Джумгол | 4,2 | 0,6 | 15 |
| » » | » » | 6,5 | 1,2 | 19 |
| » » | » » | 3 | 1,0 | 33 |
| » » | Хребет Ойганг | 8 | 2,4 | 30 |
| » » | » » | 10 | 5 | 50 |
| » » | » » | 7,5 | 2 | 26 |
| » » | Гора Актобе | 7,5 | 2 | 26 |
| » » | » » | 7,5 | 1,2 | 16 |
| Фаза Боортеке-Кавакских гранитов | | | | |
| Биотитовый гранит | Хребет Сусамыр | 1 | 0,2 | 20 |
| » » | Хребет Кавак | 1,5 | 0,45 | 30 |

Рассматривая данные о выщелачивании урана из гранитоидов Сусамырского батолита, необходимо отметить, что и в этом случае количество выщелачиваемого урана находится в соответствии с характером распределения урана по мономинеральным фракциям пород. Как уже указывалось, с породообразующими минералами этих пород обычно связано 40—50% урана. При этом 15—20% урана приходится на долю биотита, из которого уран почти не выщелачивается, раствором углекислого аммония. Если учесть это обстоятельство, то количество легковывщелачиваемого урана должно составлять 20—25%, что и получено экспериментально.

Изучение соотношения форм нахождения урана было проведено на примере гранитоидов и из других районов Союза. Результаты этих исследований сведены в табл. 43.

Выщелачивание урана из некоторых гранитоидов

| Порода | Место взятия образца | Общее содержание U, γ/g | Количество выщелоченного U, γ/g | % выщелачиваемого урана |
|---|-----------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Порфириовидный гранит . . . | Центральный Казахстан | 2,5 | 2 | 80 |
| Среднезернистый гранит . . . | » » | 2,5 | 1,8 | 72 |
| Мелкозернистый жильный гранит | » » | 3,5 | 2,7 | 77 |
| Крупнозернистый гранит | » » | 3,5 | 2,8 | 80 |
| Лейкоократовый гранит . . . | Средняя Азия | 5 | 2,4 | 48 |
| Гранодиорит | » » | 2 | 0,3 | 15 |
| Гранит | Восточное Забайкалье | 8 | 7 | 87,5 |
| Биотитовый гранит | Горный Алтай | 12 | 5,1 | 42,5 |
| » » | » » | 16 | 10,9 | 68,1 |
| » » | Нарымский хр. | 2 | 0,2 | 10 |

Приведенные в табл. 43 результаты достаточно ясно показывают, что формы нахождения урана, представленные субмикроскопическими выделениями урановых минералов и формами молекулярного рассеяния в породообразующих минералах, характерны для всех исследованных гранитоидов, причем колебания в соотношении между ними и изоморфной формой нахождения могут быть весьма значительны. Эти колебания в основном зависят от общего содержания урана в породе и от состава и количества акцессорных минералов в ней. При кларковых содержаниях урана и нормальных количествах акцессориев 50—60% урана должно находиться в изоморфной форме. При повышении содержания урана в породе или уменьшении количества акцессориев доля субмикроскопических выделений урановых минералов и форм молекулярного рассеяния в породообразующих минералах должна увеличиваться.

Проведенное изучение распределения урана по минералам пород, микрорадиографические исследования и опыты по выщелачиванию урана из пород и слагающих их минералов дают возможность предполагать нахождение урана в них в следующих формах.

1. Формы молекулярного рассеяния урана в таких породообразующих минералах, как кварц и полевые шпаты. Выделения урана в этом случае изоморфно не связаны в узлах решеток этих минералов, а, по видимому, располагаются на гранях роста, в интерстициях и дефектах решеток минералов-хозяев.

2. Изоморфная примесь в таких акцессорных минералах гранитоидов, как циркон, сфен, ортит и апатит, где уран кристаллохимически связан с такими элементами, как цирконий, торий и иттрий.

3. Микроскопические и субмикроскопические выделения собственных урановых и уран-ториевых минералов типа ураноторита, а также окисного состава типа уранинита, располагающихся преимущественно в межзерновых пространствах.

Наконец, в случае изменения пород постмагматическими и супергенными процессами часть урана может находиться в виде вторичных урановых минералов, а также сорбироваться минералами, образующимися в результате этих процессов (гидрослюды, гидроокислы и т. д.).

Особенности распределения урана при кристаллизации гранитоидов оказывают существенное влияние на его геохимическую историю в процессе дифференциации магматических очагов гранитоидного состава.

Распределение урана в гранитоидах

Геохимическая история элементов в процессах дифференциации магматических очагов разного состава может быть восстановлена с необходимой полнотой только при изучении распределения этого элемента в соответствующих генетически связанных сериях пород. В отношении урана подобные исследования были выполнены только в последние годы, причем проводились они преимущественно в США и Советском Союзе. Как указывает Е. С. Ларсен и др. [80], «геологическая служба США в течение последних четырех лет ведет исследовательскую работу по изучению урана в магматических комплексах. Эта работа имеет конечной целью выявление роли урана в петрогенезисе с такой степенью подробности, которая до сих пор не была достигнута ни для одного из рассеянных элементов». Однако из опубликованных результатов этих исследований, приведенных Е. С. Ларсеном, выяснилось, что для ряда магматических комплексов этим исследователям удалось показать только основную геохимическую закономерность поведения урана при дифференциации кислых магм — возрастание содержания урана в кислых ференциатах. Действительно, в соответствии с приведенными в табл. 44 данными, в ряду генетически связанных пород, слагающих огромный Южно-Калифорнийский интрузив, наблюдается увеличение содержания урана от основных пород к кислым. При этом необходимо отметить, что проведенные Е. С. Ларсеном исследования не лишены некоторых существенных недостатков.

Таблица 44

*Содержание урана в породах Южно-Калифорнийского батолита
(по Е. С. Ларсену и др. [80])*

| Порода | Площадь распространения, км ² | Число образцов | Интервал содержания U, γ/g | Среднее содержание урана в породе, γ/g |
|---------------------------------------|--|----------------|----------------------------|--|
| Габбро | 1000 | 10 | 0,2—0,3 | 0,3 |
| Кварцевый диорит (тоналит) | 9000 | 18 | 0,3—3,0 | 1,4 |
| Гранодиорит | 4000 | 37 | 0,7—4,8 | 2,0 |
| Кварцевый монзонит и гранит | 300 | 9 | 2,7—6,0 | 4,2 |

Так, в той же табл. 44 в каждой из групп пород, которые должны, по видимому, рассматриваться как самостоятельные интрузивные фазы, наблюдается очень большой разброс цифр (исключением является только габбро). Например, в случае кварцевого диорита содержание урана изменяется в 10 раз, от 0,3 до 3 γ/g породы. Вместе с тем эта наиболее распространенная в данном батолите порода, обнажающаяся на площади 9000 км², была изучена всего по 18 пробам. Естественно предположить, что наблюдающееся в данной породе колебание в содержаниях урана свидетельствует не столько о неравномерном его распределении, сколько об отсутствии необходимой полноты петрохимических особенностей пород этого района и явной недостаточности привлеченного к исследованиям каменного материала. Вследствие этого приведенные исследования не могут служить опорным материалом и не являются доказательными в изучении поведения урана в процессе формирования магматических комплексов. Как уже указывалось выше, породы первой интрузивной фазы гранитоидов Сусамырского батолита представлены в основном габбро-диоритами и диоритами, залегающими в виде ксенолитообразных тел и небольших штоков в гранитоидах главной фазы. Распределение урана в этих породах изучалось на сравнительно ограниченном числе образцов (табл. 45).

Содержание урана в породах первой интрузивной фазы главного каледонского комплекса Сусамырского батолита

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание U, γ |
|-------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------|
| 59/т | Диорит | Хребет Джумгол, р. Оюрма | 1 |
| 60/т | Габбро-диорит | » » » | 1,5 |
| 98/т | Диорит | Хребет Джумгол, р. Арчалытор | 2 |
| 247 | Габбро-диорит | То же, р-п г. Базалаташ | 1 |
| 248 | Слабоизмененный диорит | » » » | 1 |
| 248a | Габбро-диорит | » » » | 2 |
| 252 | » » | » » » | 1,5 |
| 15/55 | Диорит | Хребет Кавактау, пер. Узбек | 2 |
| 52a/54 | Габбро-диорит | Хребет Сусамыр, р. Тустусу | 1 |
| 631 | Кварцевый диорит | » » р. Толук | 1 |
| Среднее | | | 1,4 |

Как видно из таблицы, содержание урана в породах первой фазы внедрения достаточно устойчиво и колеблется в пределах 1—2 γ .

Наиболее интересным оказывается распределение урана в породах второй, главной, фазы внедрения. Гранитоиды этой фазы представлены в основном гранодиоритами, адамеллитами и гранитами. В связи с доминирующим положением гранитоидов этой фазы нахождение в них урана определяет весь металлогенический облик каледонских интрузий района для этого элемента.

Изучение распределения урана в породах этой интрузивной фазы выявило ряд особенностей, заслуживающих рассмотрения. Прежде всего оказалось, что в породах этой фазы внедрения наблюдается относительное постоянство содержания этого элемента в пределах 2,5—3 γ/g породы. Только в районах хр. Сарыкамыш и западного окончания хр. Джумгол (которые в дальнейшем будут выделены под названием Центрального района батолита) средний уровень содержания урана составляет 4—5 γ/g .

В районах хр. Северный Кавактау и в центральной и восточной частях хр. Джумгол среди гранодиоритов и гранитов наблюдается сохранение общего содержания урана в пределах 2—3 γ/g породы. Как видно из табл. 46, подобные содержания имеют почти 80% проанализированных образцов. В районе хр. Кавактау повышенное содержание урана имеют в основном меланократовые разности (кварцевые диориты и тоналиты), носящие явно гибридный характер и расположенные в крайних частях интрузии. Среднее содержание урана в породах главной интрузивной фазы этого обширного района составляет $2,9 \cdot 10^{-4}\%$. Отклонения от основного интервала концентраций в 2—3 γ немногочисленны и в основном характеризуются высоким содержанием (4—5 γ).

Пример описанных районов прежде всего показывает, что в крупных магматических телах распределение урана оказывается более или менее равномерным. При этом весьма важно и то обстоятельство, что содержание урана очень мало меняется и в зависимости от состава пород. Только в хр. Джумгол наблюдается некоторое повышение его содержания в гранитах по сравнению с гранодиоритами (2,3 γ в гранодиоритах и 3,2 γ в гранитах).

Содержание урана в гранитоидах главной интрузивной фазы районов хребта
Северного Кавказа и центральной и восточной частей хр Джумгол

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание U, γ/g | Примечание |
|---|----------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| Гранитоиды хребта Северный Кавказ | | | | |
| 7а/55 | Кварцевый диорит | Район пер. Донгуз | 5,0 | Гибридная разность |
| 1200 | » | Район Чонташ | 5,0 | » |
| 211 | Тоналит | Река Кичи-Мукачи | 5,0 | » |
| 26/55 | Гранодиорит | Район пер. Донгуз | 3,0 | |
| 214 | Порфириовидный гранодиорит | Река Кичи-Мукачи | 3,0 | |
| 213 | То же | » | 2,5 | |
| 215 | » | » | 2,5 | |
| 30тб | » | Сев. склон выс. 3544 | 2,0 | Слабоизменная разность |
| 34тб | » | Река Кош-Булак | 2,5 | |
| 27тб | » | Сев. склон выс. 3544 | 2,5 | |
| 3тб | » | Река Чон-Эмель | 2,0 | |
| 32т | » | Река Кош-Булак | 3,0 | |
| 701 | Кварцевый диорит | Район пер. Донгуз | 2,5 | Гибридная разность |
| 1033 | Порфириовидный гранодиорит | Река Чолок-Терек | 4,5 | |
| р. I т/53 | Порфириовидный гранит | Река Кош-Булак | 2,0 | |
| 1201а | Порфириовидный гранодиорит | Река Чонташ | 3,0 | |
| 46/54 | То же | Река Кокомерен | 2,0 | Слабоизменная разность |
| 4в/54 | » | » | 2,5 | |
| 42/54 | Порфириовидный гранодиорит | Река Кокомерен | 2,0 | |
| 3в/54 | То же | Река Кашкасу | 2,0 | |
| 552 | » | Река Чолок-Терек | 2,5 | |
| 200 | Гранодиорит | Река Чон-Эмель | 3,0 | |
| 1тб | » | То же | 2,5 | |
| 9тб | Порфириовидный гранодиорит | » | 2,0 | Слабоизменная разность |
| 29тб | То же | Сев. склон выс. 3544 | 4,5 | То же |
| Гранитоиды центральной и восточной частей хр. Джумгол | | | | |
| 279 | Тоналит | Район оз. Караколь | 2,0 | |
| 274 | » | Район р. Джалпакташ | 2,0 | |
| 498 | Гранодиорит | Река Уутор II | 2,5 | |
| 243 | » | Район пер. Кокбель | 2,5 | |
| 244 | » | » | 2,5 | |
| 258 | » | Район г. Базалаташ | 2,5 | |
| 258б | » | » | 2,0 | Слабоизменная разность |
| 272 | » | Река Джалпакташ | 2,5 | |
| 274а | » | » | 4,0 | |
| 84т | » | Район пер. Тюзашу | 2,5 | |
| 85т | » | » | 2,5 | |
| 96т | Меланократовый гранодиорит | Река Арчалытор | 2,5 | |
| 99т | Гранодиорит | Перевал Кольме | 2,5 | |

Т а б л и ц а 46 (продолжение)

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание U, $\mu\text{г}/\text{г}$ | Примечание |
|---|-------------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Гранитоиды центральной и восточной частей хр. Джумгол | | | | |
| 488 | Гранодиорит | Левый борт р. Суек (вост.) | 2,0 | |
| 1080 | » | Река Джаманичке | 3,5 | |
| 27a/55 | » | Река Ташгутор | 3,5 | |
| 21a/55 | » | Река Бочой | 2,0 | |
| 276a | Гранит | Район выс. 3804 | 2,0 | |
| 276 | » | То же | 2,5 | Слабоизменная разность |
| 279a | Тоналит | Район оз. Караколь | 2,5 | То же |
| 284 | Гранит | Река Тугельсай | 2,0 | |
| 484 | » | Река Баш-Куганды | 5,0 | |
| 55г | » | Река Орто-Куганды | 3,0 | |
| 64г | » | Район оз. Баш-Куганды- коль | 2,5 | Слабоизменная разность |
| 68г | » | То же | 4,0 | |
| 76г | » | Река Баш-Куганды | 6,0 | Слабоизменная разность |
| пр. VIII г/53 | » | Перевал Тюзашу | 4,0 | |
| 17/54 | Гранодиорит | Река Кызылташ | 2,0 | Слабоизменная разность |
| 18/54 | » | » » | 1,0 | То же |
| 19/54 | » | » » | 2,5 | » » |
| 20/54 | » | » » | 2,5 | » » |
| 25/54 | Гранит | » » | 4,0 | » » |
| 585a | Гранодиорит | Река Чет-Куганды | 3,0 | |
| 1236 | » | Река Джауджерек | 2,0 | |
| 1239 | » | » » | 2,5 | |
| 1241 | » | » » | 2,0 | |
| 26/54 | Гранит | Река Бурунду | 5,0 | |
| 27/54 | » | » » | 2,5 | |
| пр. Iг/54 | » | » » | 3,0 | |
| 595 | » | Река Кызылташ | 3,0 | |
| XXII | » | » » | 3,0 | |
| 1243 | » | Район пер. Карасенгир | 3,0 | |
| 1244 | » | » » » | 1,5 | |
| 1245 | » | » » » | 2,5 | |
| 1246 | » | » » » | 3,0 | |
| 1249 | » | Зап. оконч. хр. Киндык | 2,5 | |
| 1250 | » | » » » » | 4,0 | Слабоизменная разность |
| 1253 | » | Район Сай-Сент | 3,0 | |
| 1254 | » | » » | 2,8 | |
| Среднее . . . | | | 2,9 | |

Изучение распределения урана в гранитоидах главной фазы в пределах хр. Сарыкамыш и юго-западного окончания хр. Джумгол показало (табл. 47), что указанные породы по содержанию урана существенно отличаются от аналогичных пород хребтов Северный Кавказ и Джумгол (в его восточной и центральной частях).

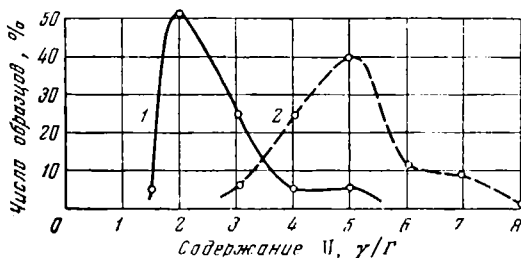
Содержание урана в гранитоидах главной интрузивной фазы в районах хр. Сарыкамыш и юго-западной части хр. Джумгол

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание U, г/г | Примечание |
|--|----------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Гранитоиды, хр. Сарыкамыш | | | | |
| 238 | Порфиroidный гранодиорит | Река Кашкасу | 4,5 | |
| 2386 | » » | » » | 4,5 | Слабо-изменная разность |
| 232 | » » | » » | 6,0 | |
| 1209 | Порфиroidный адамеллит | Река Кенсу (сев.) | 5,0 | |
| 225 | Порфиroidный гранодиорит | Район выс. 3198 | 6,0 | |
| 226 | » » | Район выс. 3921 | 5,0 | |
| 224 | » » | Район выс. 3198 | 4,0 | |
| 228 | » » | Район пер. Кенсу | 5,0 | |
| 1207 | Меланократовый гранодиорит | Река Кенсу (сев.) | 4,0 | |
| 235 | Порфиroidный гранодиорит | Река Кашкасу | 5,0 | |
| 439 | Порфиroidный гранит | Река Кенсу (южн.) | 5,0 | |
| 440 | » » | » » » | 4,0 | |
| 451 | » » | » » » | 6,0 | |
| 454 | Порфиroidный гранодиорит | » » » | 5,0 | |
| 460 | » » | Район вне. 3701 | 7,0 | |
| 462 | » » | » » » | 8,5 | |
| 227 | Порфиroidный гранит | Река Кенсу (сев.) | 6,0 | Слабо-изменная разность |
| 448 | Порфиroidный гранодиорит | Река Кенсу (южн.) | 5,0 | |
| 436 | » » | » » » | 5,0 | |
| 445 | Порфиroidный гранит | » » » | 3,0 | |
| 441 | Порфиroidный гранодиорит | Река Ничкесу | 4,0 | |
| 444 | » » | » » » | 5,0 | |
| 447 | » » | Река Кексу (южн.) | 5,0 | |
| 452 | » » | » » » | 5,0 | |
| 232a | Порфиroidный гранит | Река Кашкасу | 6,0 | |
| 231 | » » | » » | 3,0 | |
| 455 | » » | Район пер. 3701 | 5,0 | |
| 446 | » » | Река Кексу (южн.) | 6,5 | |
| 463 | » » | Район. пер. 3701 | 7,0 | |
| 476 | » » | Район пер. 3701 | 4,5 | |
| 475 | » » | » » » | 4,0 | |
| Гранитоиды юго-западной части хр. Джумгол (хр. Ойганг) | | | | |
| 576 | Гранит | Река Талдысу | 5,0 | |
| 577 | » | » » | 3,5 | |
| 1211 | » | Правый борт нижн. течения р. Ойганг | 4,0 | |
| 1214 | » | Район выс. 3106 | 4,0 | |
| 1219 | » | Сай Курган-Кичине | 4,0 | |
| 1221 | » | Перевал Тюзашу | 5,0 | |
| 1221a | » | » » | 5,0 | Слабоизменная разность |
| 1222 | Слабопорфиroidный гранит | » » | 7,0 | |
| 1226 | » » » | Река Башашу | 5,0 | |
| 1228 | » » » | » » | 5,0 | |
| 1228a | » » » | » » | 5,0 | |
| 1232 | Гранит | Река Тюзашу | 5,0 | Слабоизменная разность |
| 1235 | » | » » | 3,0 | |
| Среднее . . . | | | 5,0 | |

Как видно из табл. 47, среднее содержание урана в породах описанного района равно 5 γ , т. е. почти вдвое выше, чем среднее значение содержания урана в аналогичных породах хр. С. Кавактау и Джумгола (центральной и восточной его части). При этом 80% проанализированных образцов имеет содержание в интервале 4—6 γ .

Таким образом, и в этом районе характерно достаточно равномерное распределение урана, но уже в пределах более высоких концентраций.

Факт существенного обогащения ураном пород главной интрузивной фазы в центральной части батолита (хр. Сарыкамыш и юго-западная часть хр. Джумгол) весьма интересен, однако в настоящее время удовлетворительно объяснен быть не может. Следует заметить, что подобное распределение урана не связано с особенностями минералогического состава или структуры пород и не зависит от глубины эрозионного среза. В районе хр. Сарыкамыш развиты главным образом гранодиориты с резко выраженной порфиroidной структурой, а в районе юго-западной части хр. Джумгол — слабопорфиroidные адамслиты и граниты. Однако содержание в них урана оказалось очень близким.



Фиг. 12. Распределение урана в породах главной фазы Сусамырского батолита:

1 — периферическая часть батолита; 2 — центральная часть батолита

Вместе с тем резко порфиroidные гранодиориты хр. Северный Кавактау, Сусамыр, тождественные по составу и структуре породам хр. Сарыкамыш, имеют содержание урана почти вдвое меньше, чем гранитоиды Сарыкамыша.

Равномерность распределения урана в центральной части батолита и в его периферических частях особенно четко видна из графика фиг. 12, где по оси абсцисс нанесено содержание урана в породах, а по оси ординат — количество образцов, имеющих данное содержание, выраженное в процентах. При этом кривая 1 показывает характер распределения урана в породах главной фазы периферических районов, а кривая 2 — характер его распределения в породах центральной части батолита.

Несмотря на значительную территорию, относящуюся к периферическим районам батолита, распределение здесь урана оказывается исключительно равномерным. Это видно и по кривым на фиг. 12, и из того, что в 80% проанализированных образцов содержание урана составляет 2—3 γ . В то же время в центральной части батолита почти 70% образцов имели содержание 4—5 γ .

Весьма интересным оказалось распределение урана в гранитах третьей интрузивной фазы главного комплекса Сусамырского батолита.

Породы этой фазы представлены среднезернистыми биотитовыми существенно лейкократовыми гранитами, местами приближающимися к аляскитовому ряду. Этими гранитами слагается ряд массивов, расположенных в виде узкой полосы, которая сечет батолит с восток-северо-востока на запад-юго-запад.

Как видно из табл. 48, в центральной части батолита (г. Актобе и юго-западная часть хр. Джумгол) среднее содержание урана в лейкократовых гранитах равно $8 \cdot 10^{-4}\%$, а в тех же породах к востоку и за-

Содержание урана в лейкократовых гранитах третьей интрузивной фазы
Сусамырского батолита

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание U, 1/2 | Примечание |
|----------------|------------------------------|----------------------|-------------------|----------------------------------|
| Хребет Джумгол | | | | |
| пр.VII т/53 | Розовый лейкократовый гранит | Река Орто-Куганды | 4,2 | |
| 56т/53 | » » » | » » | 5,0 | |
| 57т/53 | » » » | » » | 5,0 | |
| 61т/53 | » » » | » » | 5,0 | |
| 62б/53 | » » » | » » | 5,0 | |
| 73т/53 | Красный лейкократовый гранит | Река Баш-Куганды | 2,5 | Слабоиз- мененная разность |
| 480 | » » » | » » | 3,0 | То же |
| 481 | Розовый » » | » » | 6,0 | |
| 482 | » » » | » » | 3,0 | |
| 483 | » » » | » » | 5,0 | |
| 5в/54 | » » » | Река Турасу | 10,0 | |
| 6б/54 | Красный лейкократовый гранит | » » | 8,0 | |
| 578 | Розовый » » | Река Бурунду | 7,5 | |
| 582 | » » » | Река Чет-Куганды | 9,0 | |
| 584 | » » » | » » | 7,5 | |
| Хребет Сусамыр | | | | |
| 59б/54 | Красный лейкократовый гранит | Река Чон-Курумды | 6,0 | Слабоиз- мененная разность |
| 61а/54 | » » » | Река Ковюксу (южн.) | 3,0 | То же |
| 62/54 | Розовый » » | » » » | 4,0 | |
| 634а | Красный » » | » » » | 5,0 | Слабоиз- мененная разность |
| 634б | » » » | » » » | 4,0 | То же |
| 636а | » » » | » » » | 3,5 | » » |
| 565 | Розовый » » | Гора Актобе | 7,5 | |
| 567 | Красный » » | » » | 7,5 | Слабоиз- мененная разность |
| 569 | » » » | » » | 7,5 | То же |
| 574 | Розовый » » | » » | 7,5 | |
| пр XXI | » » » | » » | 7,5 | |
| 1319 | » » » | Урочище Сандык | 7,5 | |
| Среднее | | | 5,8 | |

паду от этого района оно уменьшается до $4,3 \cdot 10^{-4}\%$. При этом интервал колебаний содержания в первом районе равен 7,5—10 μ , а во втором 3—6 μ . Распределение урана в лейкократовых гранитах показывает совершенно определенное пространственное совпадение районов распространения пород с повышенным содержанием урана для второй (главной) и третьей интрузивных фаз. Такое распределение урана в гранитоидах третьей фазы свидетельствует с своеобразном унаследовании более кислым дифференциатом аномального, несколько повышенного содержания урана предшествующей интрузивной фазы.

Обогащение ураном самих лейкократовых гранитов также является показателем того, что в процессе дифференциации магматического очага уран накапливается в кислых дифференциатах.

Этот процесс накопления урана в кислых членах ряда дифференциации в еще большей степени проявляется для последних членов жильной серии первого этапа — гранит-аплитов и аплитов. Данные о распределении урана в этих породах приведены в табл. 49.

Таблица 49

Содержание урана в жильных гранит-аплитах главного каледонского комплекса Сусамырского батолита

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание U, г/г |
|------------------------------|---------------------|---|-------------------|
| Хребет Северный Кавактау | | | |
| 2тб/53 | Аплитовидный гранит | Река Чон-Эмель | 20,0 |
| 207а | » | » | 8,5 |
| 10тб/53 | Гранит-аплит | » | 5,0 |
| 18тб/53 | » | Река Кош-Булак | 8,0 |
| 8а/тб | » | Река Чон-Эмель | 4,0 |
| 203 | » | » | 5,0 |
| Хребет Джумгол | | | |
| 63т/53 | Аплит | Река Орто-Куганды | 8,0 |
| 74т/53 | Аплитовидный гранит | Река Баш-Куганды | 7,0 |
| 79т/53 | Гранит-аплит | » | 8,5 |
| 251а | Аплит | Район г. Сандык | 10,0 |
| 273 | » | Река Джалпакташ | 4,0 |
| 278 | » | Район оз. Караколь | 8,0 |
| 751 | Аплитовидный гранит | Река Таштутор | 7,5 |
| 746 | Гранит-аплит | » | 7,5 |
| 27г/55 | » | » | 7,5 |
| Хребты Сусамыр, Сандык и др. | | | |
| 576/54 | Аплитовидный гранит | Хребет Сусамыр, р. Толук | 7,0 |
| 43в/54 | Гранит-аплит | То же, р. Терсы | 10,0 |
| 1309а | Аплит | Хребет Сандык Сусамырский, р. Чон-булак | 10,0 |
| 1219а | » | Хребет Ойганг, Сай Курган-Кичине | 10,0 |
| 581 | » | То же, р. Бурунду | 15,0 |
| 1250б | Гранит-аплит | Хребет Киндык | 6,0 |
| 1250д | Аплит | » | 5,0 |
| 442 | Гранит-аплит | Хребет Сарыкамыш, р. Ничкесу | 5,0 |
| Среднее | | | 8,1 |

Как видно, в жильных аплитах, являющихся последним кислым дифференциатом данного магматического очага, содержание урана оказалось наиболее высоким.

В целом, распределение урана по типичным для интрузивных фаз породам главного каледонского комплекса гранитоидов Сусамырского батолита представлено в табл. 50.

В рассматриваемом ряду дифференциации (табл. 50) содержание урана в последних членах почти в шесть раз выше, чем в породах пер-

Таблица 50

Содержание урана в породах главного каледонского комплекса
гранитоидов Сусамьского батолита

| Порода | Число анализи- рованных об- разцов | Площадь рас- пространения пород, % | Содержание U, г/г |
|--|--|--|----------------------|
| Диориты и габбро-диориты . . . | 11 | 2 | 1,4 |
| Порфириовидные гранодиориты и граниты | 148 | 76 | 3,4 |
| Лейкократовые граниты | 27 | 12 | 5,8 |
| Жильные гранит-аплиты . . . | 23 | 0,1 | 8,1 |

вой фазы внедрения. Такое накопление является главной особенностью геохимической истории урана при процессах дифференциации магм гранитоидного состава.

В отличие от гранитоидов главного каледонского комплекса крупнозернистые биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа характеризуются резко пониженным содержанием урана (табл. 51).

Таблица 51

Содержание урана в гранитах Боортеке-Кавакского типа

| № образца | Порода | Место взятия образцов | Содержание U. г/г | |
|--------------------------|---|-----------------------|----------------------|-----|
| Хребет Северный Кавкауту | | | | |
| 220 | Крупнозернистый гранит | Река Кичи-Мукачи | 2,0 | |
| VIт/53 | » | Район с. Сарыбулун | 1,0 | |
| 216 | » | Река Кичи-Мукачи | 1,0 | |
| 219 | » | » | 2,0 | |
| 1205 | Слабоизмененный крупнозерни- стый гранит | Река Чон-Мукачи | 1,5 | |
| 801 | Крупнозернистый гранит | Река Чолок-Терек | 2,5 | |
| Хребет Сусамыр | | | | |
| 617 | Крупнозернистый гранит То же » | Река Кашкасу | 1,5 | |
| 618 | | Река Тюеджайлоо | 1,5 | |
| 622 | | Река Кашкасу | 1,0 | |
| 627 | | Река Оялма | 1,0 | |
| 1258 | | Район пер. Боортексу | 1,5 | |
| 1261 | | » » | 1,5 | |
| 1263 | | » » | 2,0 | |
| 1264 | | » » | 2,5 | |
| 1265 | | Верховье р. Боортеке | 1,0 | |
| 1267 | | Район пер. Оялма | 2,5 | |
| 1271 | | Сай Копреташ | 2,0 | |
| пр. XXIII | | Верховье р. Кашкасу | 1,0 | |
| 48/54 | | Река Чон-Мустор | 1,5 | |
| | | Среднее | | 1,6 |

Как видно из табл. 51, содержание урана в гранитах Боортеке-Кавакского типа в среднем почти равно среднему содержанию урана в диоритах первой фазы главного комплекса.

Пример гранитов Боортеке-Кавакского типа показывает, что кислые калиевые граниты далеко не всегда имеют высокое содержание урана. Поэтому представление об обогащенности ураном таких гранитов будет справедливо только тогда, когда они являются кислыми дифференциатами магм с кларковыми содержаниями урана.

Тенденция урана к накоплению в более кислых дифференциатах проявляется и при анализе его распределения в гранитоидах Киргизского хребта. Содержание урана (в γ/g) здесь представляется в следующем виде (цифра в скобках у названия породы показывает число исследованных образцов):

| | |
|--|------|
| Диориты, I интрузивная фаза (15) | 2,0 |
| Граниты и гранодиориты, II фаза (27) | 3,1 |
| Граниты, III фаза (29) | 7,1 |
| Жильные гранит-аплиты (4) | 15,0 |

Приводя данные о распределении урана в гранитоидах Киргизского хребта, необходимо указать, что все они значительно менее достоверны, чем в случае гранитоидного Сусамырского батолита. Это, с одной стороны, объясняется тем, что намеченная для этого района схема магматизма не может считаться достаточно обоснованной, а с другой — тем, что все породы района существенно изменены постмагматическими процессами, которые могли привести к значительному перераспределению урана. В районе хр. Терскей-Алатау, расположенного к востоку от Сусамырского батолита, наиболее распространенные интрузивные фазы главного каледонского комплекса представлены гранитами и гранодиоритами. По данным А. Я. Крылова [92], среднее содержание урана в этих гранитоидах главной интрузивной фазы равно $3,7 \cdot 10^{-4}\%$, а в лейкократовых гранитах $5,6 \cdot 10^{-4}\%$, что весьма близко к содержанию урана в соответствующих интрузивных фазах Сусамырского батолита.

Наконец, основная тенденция поведения урана при процессе дифференциации магм гранитоидного состава может быть продемонстрирована на примере гранитоидов Боровского интрузивного комплекса (Северный Казахстан), изученного А. А. Смысловым [124] (содержание урана — в γ/g ; цифра в скобках у названия породы — число исследованных образцов):

| | |
|---|---------------|
| Биотито-роговообманковые гранодиориты (2) | 2,3 |
| Биотитовые порфиroidные граниты (6) | $4,5 \pm 0,5$ |
| Лейкократовые граниты (4) | 10,0 |

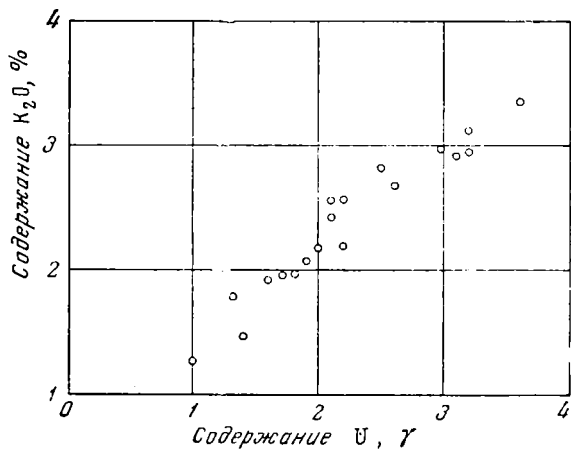
В распределении урана в гранитных интрузивах отмечается еще одна особенность. В сравнительно небольших по размерам массивах гранитоидов некоторые исследователи [88, 92] отмечают обогащение ураном красных частей интрузивов. Однако это явление изучено еще очень мало и ждет своего объяснения.

Тенденцию урана накапливаться в остаточных расплавах многие исследователи связывают с увеличением в них содержания калия и кремнекислоты. Д. Адамс [172], изучавший геохимию урана в некоторых вулканических породах Калифорнии, пришел к выводу об одинаковом характере накопления урана и калия в остаточных расплавах. Адамс иллюстрировал это графиком (фиг. 13).

Связывая таким образом уран и калий, некоторые исследователи [79] считают возможным говорить о накоплении урана в породах, обогащенных калием и кремнекислотой. Подобный подход нам представляется ошибочным, так как ни о какой химической и кристаллохимической связи урана с калием или кремнием говорить не приходится.

Накопление U, K и Si в остаточных расплавах объясняется не связью между этими элементами, а сходным, но не зависимым друг от друга поведением при процессах дифференциации магм.

В связи с тем, что содержание урана в породе зависит не только от его поведения при процессе дифференциации, но и от концентрации

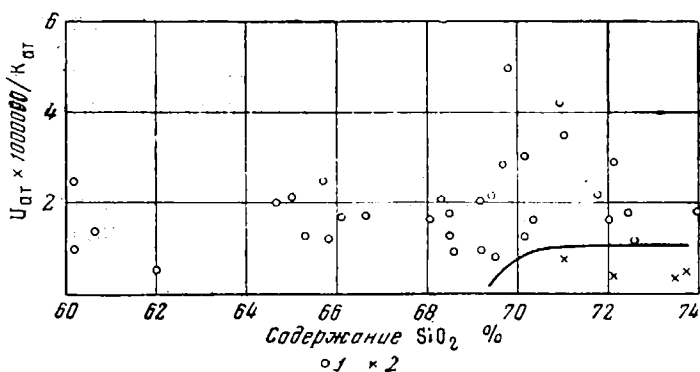


Фиг. 13. Соотношение урана и калия в некоторых вулканических породах Калифорнии (по Д. Адамсу [172])

кремнекислоты). Как видно, в гранитоидах главного комплекса, особенно в их кислых разновидностях, наблюдается большой разброс точек. Все же их положение на диаграмме показывает, что в кислых дифференциатах отношение урана и калия в общем несколько выше, чем в первых членах

этого элемента в исходной магме, совершенно ясно, что в некоторых кислых, богатых калием гранитных породах может наблюдаться низкое содержание урана.

Примером такого несоответствия отношений между ураном, кремнием и калием могут явиться породы батолита Боулдер-Крик в Колорадо, США [80]. Другим примером могут служить гранитоиды Сусамырского батолита (на графике фиг. 14 по оси ординат дано отношение атомных количеств урана и калия, а по оси абсцисс — содержание



Фиг. 14. Соотношение урана и калия в гранитоидах Сусамырского батолита:

1 — гранитоиды главного комплекса; 2 — биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа

этого ряда. Наименьшая величина отношения урана и калия характерна для биотитовых гранитов Боортеке-Кавакского типа. Оно оказалось меньше даже, чем в диоритах первой фазы. Если в гранитах Боортеке-Кавакского типа на 200 тыс. атомов калия приходится 1—2 атома урана, то в диоритах первой фазы на это же количество атомов калия приходится 2—3 атома, а в лейкократовых гранитах главного комплекса 5—6 атомов урана.

Приведенные данные позволяют сделать два вывода: 1) уран геохимически не связан с калием и накапливается при процессе дифференциации магматического очага гранитоидного состава в большей степени, чем калий; 2) существенно калиевые граниты иногда могут иметь чрезвычайно низкую концентрацию урана, что, по-видимому, связано с низким содержанием урана в исходной магме.

Основная закономерность геохимической истории урана в процессе дифференциации магматических очагов кислого состава, прослеженная на примере генетически связанных серий пород Центрального Тянь-Шаня, Калифорнии, Центрального Казахстана и других районов, находит свое подтверждение и при сопоставлении содержания урана в изверженных горных породах разного типа (табл. 52).

Таблица 52

Содержание урана в главных типах изверженных горных пород

| Район мира | Содержание урана, $\mu\text{г}$ | | | Автор |
|----------------------------------|---------------------------------|--------------------|------------------------|------------------------------------|
| | Габбро | Диориты и тоналиты | Граниты и гранодиориты | |
| США, Калифорния | 0,3(10) | 1,4(18) | 2,4(46) | Е. С. Ларсен и др. [80] |
| США, Скалистые горы | 0,6 | 1,5 | 2,4 | То же |
| США, Калифорния | 1,8(6) | 1,8(9) | 2,7(11) | Адамс [172] |
| США, разные районы | 1,0 | 1,4 | 3,0 | Эванс [198] |
| » » » | — | 2,6(9) | 3,9(10) | Сенфл и Кивил [268] |
| СССР, Тува | 1,0(10) | 1,2(45) | 3,0(120) | И. И. Абрамович [1] |
| СССР, разные районы | 0,2 | — | 4,3 | А. П. Виноградов [42] |
| СССР, Украина | — | — | 4,5 | Л. В. Комлев [89] |
| СССР, Центр. Казахстан | — | — | 6,9 | То же |
| СССР, Вост. Забайкалье | — | — | 3,6 | » » |
| СССР, Урал | — | — | 4,2 | » » |
| СССР, Тянь-Шань | — | — | 5,7 | » » |
| СССР, разные районы | — | — | 3,6(8) | Л. В. Таусон и Л. Л. Леонова [144] |
| СССР, Центр. Тянь-Шань | — | 1,4(11) | 3,5(194) | То же |
| СССР, Сев. Казахстан | 0,5(5) | 1,2(46) | 3,5(85) | А. А. Смыслов [124] |
| СССР, Центр. Тянь-Шань | — | — | 4,1 | А. Я. Крылов [92] |
| СССР, Украина | — | — | 5,7(107) | Л. В. Комлев и др. [89] |
| Среднее | 0,7 | 1,6 | 4,0 | |

Примечание. В круглых скобках — число исследованных образцов.

Как видно из табл. 52, в распределении урана по главным типам изверженных пород самой важной особенностью является увеличение содержания этого элемента от основных пород к кислым. Вместе с тем обращает внимание равномерность в распределении урана. В случае гранитов и гранитоидов среднее содержание колеблется от 2,4 до 6,9 $\mu\text{г}$, причем большинство средних значений находится в интервале 3—4,5 $\mu\text{г}$, хотя сопоставляются данные самых различных районов Советского Союза и США. Это показывает, что полученное нами значение среднего содержания урана в гранитоидах близко к истинному.

Все приведенные выше данные о распределении урана по минералам пород и формам его нахождения в них, а также о распределении этого элемента в генетически связанных сериях пород дают возможность сде-

дать следующие выводы об особенностях поведения урана при процессах дифференциации и кристаллизации гранитоидных магм.

1. В гранитоидах уран кристаллохимически связан только с такими редкими элементами, как редкие земли, иттрий, торий и цирконий. Поэтому он может входить изоморфно в акцессорные минералы только как спутник этих редких элементов. Это естественно ограничивает его изоморфные возможности в минералах и обуславливает то, что изоморфно в изверженных горных породах связана только часть атомов урана, другая же часть находится в виде микроскопических и субмикроскопических выделений урановых и уран-ториевых минералов, а также форм молекулярного рассеяния.

2. В гранитоидах уран присутствует практически во всех минералах. В породах с кларковым содержанием урана примерно одна половина атомов урана приурочена к акцессорным, а другая — к породообразующим минералам.

Наиболее высокой концентрацией урана отличаются цирконы, хотя с ними обычно связано не более 10% урана породы. В распределении урана по минералам гранитоидов существенную роль могут играть, кроме того, сфен, ортит и монацит.

В породообразующих минералах уран находится преимущественно в виде микроскопических и субмикроскопических выделений урановых и уран-ториевых минералов окисного типа, а также форм молекулярного рассеяния.

3. В процессе дифференциации магматических очагов гранитоидного состава уран накапливается в поздних кислых дифференциатах, причем в результате этого накопления в конечных членах генетически связанных серий пород содержание урана оказывается в 5—6 раз выше, чем в первых, более основных членах этих серий.

Однако содержание урана в кислых дифференциатах зависит не только от их места в ряду дифференциации, но и от содержания урана в исходной магме. Низкое содержание урана в исходной магме может приводить к резкому обеднению ураном более поздних членов генетически связанных серий пород.

4. Геохимическая история урана в процессе дифференциации магм не связана ни с одним из породообразующих элементов. Представление о геохимической связи урана с калием и кремнием ошибочно. Накопление урана, калия и кремния в кислых дифференциатах объясняется не связью между этими элементами, а сходным, но не зависимым друг от друга поведением их при процессах дифференциации магм.

4. ОЛОВО

Олово относится к числу тех редких элементов, геохимия которых в изверженных горных породах изучена очень мало. Несмотря на большое значение промышленных месторождений этого элемента, в изучении его геохимической истории на магматическом этапе сделаны только первые шаги.

Количественные данные о распределении олова в гранитоидах и минералах, их слагающих, приводятся лишь в нескольких исследованиях. К ним относятся работы Х. Ониши и Е. Б. Санделла, В. Л. Барсукова и Л. И. Павленко, И. Оттемана, Ж. Едваба и др. К сожалению, ни в одной из этих работ не рассматривается с достаточной полнотой распределение олова по минералам гранитоидов. Лишь отдельные данные о нахождении олова в различных минералах позволяют наметить некоторые характерные особенности распределения этого элемента в процессе кристаллизации пород.

Первые сведения о нахождении олова в минералах приводит И. Оттеман [246], изучавший распределение ряда редких элементов в гранитоидах Гарца. При этом особенно показательны его данные для гранита Брокен, в котором он, помимо общего содержания, определил следующее содержание олова в биотите и кварцево-полевошпатовой фракции (в $\mu\text{г}$):

| | |
|--|-----|
| Гранит Брокен | 25 |
| Кварцево-полевошпатовая фракция гранита Брокен | 10 |
| Биотит того же гранита | 230 |

Если предположить, что кварцево-полевошпатовая часть гранита Брокен составляет примерно 95% объема породы, а биотит около 5% (в соответствии со средними минералогическими составами пород по Берчу), то на долю кварцево-полевошпатовой части породы придется около 40% олова породы, а на долю биотита около 50%. Следует учесть, что по уровню общего содержания олова гранит Брокен относится к группе «оловоносных» гранитов, для которых особенно показательны высокое содержание олова в биотитах [8].

К таким же гранитам, по-видимому, относится и гранит Вурмберг, содержание олова в минералах которого было определено Оттеманом в следующих значениях (в $\mu\text{г}$):

| | |
|--------------------|-------|
| Кварц | 3,0 |
| Ортоклаз | 0,3 |
| Альбит | 50,0 |
| Биотит | 300,0 |
| Флюорит | 1,0 |

К сожалению, И. Оттеман не приводит общего содержания олова в граните Вурмберг. Однако из минералогического состава этой породы видно, что она, по-видимому, подверглась воздействию процесса постмагматического изменения. Об этом же свидетельствует распределение Sn между кварцем, ортоклазом и альбитом. Обычно оловоносные граниты содержат включения касситерита в альбите, видимо, это же характерно и для гранита Вурмберг, судя по высокому содержанию олова в альбите из их состава.

Высокое содержание олова в биотитах из оловоносных гранитов отмечают В. Л. Барсуков и Л. И. Павленко [7]. По данным этих исследователей, среднее содержание олова в 11 биотитах из оловоносных гранитов Калба-Нарымского района равно 145 $\mu\text{г}$ минерала, а в трех биотитах из оловоносных гранитов Восточного Забайкалья даже 370 $\mu\text{г}$ минерала. Ж. Едваб [224], изучавший распределение олова в биотитах из некоторых варисских гранитов Европы, указывает, что, например, в 13 биотитах из гранитоидов Корнуолла (Англия) среднее содержание олова равно 126 $\mu\text{г}$ минерала, а в 59 биотитах из гранитоидов Центрального Французского массива — 280 $\mu\text{г}$ минерала. В то же время в оловоносных гранитоидах содержание олова в биотитах всегда много ниже, чем в оловоносных. По данным В. Л. Барсукова и Л. И. Павленко, из 7 биотитов исследовавшихся ими неоловоносных гранитоидов Калба-Нарымского района только в двух образцах содержание олова достигало 40 и 45 $\mu\text{г}$ минерала. В остальных же случаях содержание олова было ниже чувствительности метода, т. е. примерно 30 $\mu\text{г}$. Ж. Едваб [224] в 10 биотитах из неоловоносных гранитов Шварцвальда определил среднее содержание олова в 66 $\mu\text{г}$ минерала, а в биотитах из гранитоидов трех полей Центрального Французского массива 25 и 33 $\mu\text{г}$ минерала. Все приведенные данные показывают, что в биотитах

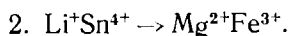
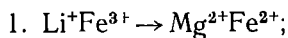
из оловоносных гранитов содержание олова в среднем составляет примерно 230—250 $\mu\text{г}$, в то время как в биотитах из неоловоносных гранитов оно составляет 30—40 $\mu\text{г}$. Это дает основание полагать, что биотит является главным минералом-концентратором олова в гранитоидах. Однако пока неясен вопрос о главных минералах-носителях этого элемента.

Как было показано выше, в граните Брокен олово распределяется почти поровну между кварцево-полевошпатовой частью породы и биотитом. Л. В. Барсуков и Л. И. Павленко пришли к выводу, что все олово гранитоидов должно содержаться в биотитах. Однако этот вывод не подкреплен пока достаточно убедительными экспериментальными данными. Поэтому в настоящее время можно утверждать с достаточным основанием только то, что биотит должен считаться главным минералом-концентратором и соответственно одним из минералов-носителей олова в гранитоидах. Вопрос о нахождении олова в других минералах может быть решен только при условии проведения мономинеральных балансов олова для типичных разновидностей гранитоидов. Предпочтительное вхождение олова в биотиты определяется его кристаллохимическими связями с другими элементами. В первую очередь это относится к титану и в несколько меньшей степени — к трехвалентному железу. Близость кристаллохимических свойств олова и титана видна из следующих данных:

| Элемент | Ионный радиус, Å | Электроотрицательность | Суммарный потенциал ионизации |
|------------------|------------------|------------------------|-------------------------------|
| Sn^{4+} | 0,74 | 1,8 | 93,49 |
| Ti^{4+} | 0,64 | 1,6 | 91,93 |

Совершенно ясно, что при подобной близости кристаллохимических свойств олово будет следовать преимущественно за титаном и концентрироваться в тех минералах, в которых титан содержится в достаточных количествах. Общеизвестно, что титан особенно прочно удерживается в качестве примеси в темноцветных минералах гранитоидов, если не образует самостоятельных акцессорных минералов. Как указывает Н. В. Белов [17], возможность легкого вхождения титана и равновеликого с ним олова в биотит определяется прежде всего тем, что условия плотнейшей упаковки в этих минералах делают невозможным вхождение всех анионных O^{2-} в кремнекислородные тетраэдры, в связи с чем часть остающихся O^{2-} должна компенсироваться сменой Mg^{2+} на четырехвалентные катионы типа Ti^{4+} или Sn^{4+} .

Рассматривая возможность изоморфного вхождения олова в биотиты, необходимо указать, что В. Л. Барсуков [8] предполагает несколько иной механизм этой реакции. По его мнению, вхождение Sn в решетку биотита может осуществляться путем двухступенчатого изоморфизма:



Возможность такой реакции Барсуков обосновывает «выигрышем энергии» при таком изоморфизме, который, по его расчетам, определяется в 844 ккал/мол.

Однако, несмотря на энергетическую выгодность подобной реакции, нужно иметь в виду, что в данном случае возможность вхождения одного редкого элемента (Sn) определяется изоморфным вхождением

в решетку минерала другого столь же редкого элемента (Li), причем в двойном количестве. Ясно, что в процессе кристаллизации биотита подобная ситуация одновременного вхождения двух атомов лития и одного атома олова вряд ли может быть осуществлена и поэтому схема, предложенная Барсуковым, вызывает сомнение.

Однако вне зависимости от механизма вхождения олова в биотит важно установить то, что оно действительно находится там в виде изоморфной примеси. Некоторым подтверждением этого могут служить опыты, проведенные Барсуковым, при которых ряд мономинеральных фракций биотита, истертого до 200—300 меш, были подвергнуты центрифугированию в иодистом метиле. Исследовались образцы биотита с содержанием олова от 30 до 310 γ. Содержание олова определялось до и после центрифугирования. Оказалось, что содержание олова в отцентрифугированных образцах биотита осталось таким же, каким оно было до центрифугирования. Эти опыты дали основание предположить, что олово действительно входит в решетку биотита изоморфно и не образует в этом минерале микроскопических и субмикроскопических выделений касситерита, которые при центрифугировании были хотя бы частично отделены от биотита. Возможность отделения микровключений касситерита от слюд была показана В. Л. Барсуковым на примере мусковита.

Изоморфные возможности олова в других породообразующих минералах весьма ограничены. Особенно это относится к полевым шпатам и кварцу. Поэтому, наряду с его изоморфной формой нахождения в биотитах, в гранитоидах, обогащенных оловом, вполне закономерным является нахождение микроскопических и субмикроскопических выделений касситерита.

Однако приведенные немногочисленные данные и косвенные соображения не могут считаться достаточными для решения вопроса о первичномагматической природе касситерита оловоносных гранитоидов, как не может считаться доказанной первичная обогащенность оловом этих гранитов.

В связи с этим вопрос о распределении олова даже по главным типам изверженных пород не может быть полностью решен. Неопределенность в трактовке происхождения оловоносных гранитов и отнесение их рядом исследователей к первичномагматическим образованиям приводит к сильному завышению кларков олова в отдельных типах пород.

Так, А. П. Виноградов [42] приводит следующее среднее содержание олова (в γ/г) в основных и кислых породах:

| | |
|-----------------|----|
| Основные породы | 6 |
| Кислые породы | 45 |

На основании этих данных может создаться впечатление, что олово в процессе дифференциации интенсивно накапливается в кислых дифференциатах. Однако подобное представление связано только с тем, что при определении среднего содержания в гранитоидах учитывались преимущественно данные по оловоносным гранитам.

Только в последнее время Х. Ониши и Е. Б. Санделл [244] опубликовали данные о содержании олова в неоловоносных породах (табл. 53). Как видно из таблицы, среднее содержание олова в основных породах, проанализированных Ониши и Санделлом, оказалось в четыре раза ниже, чем у Виноградова, который основывался на данных В. М. Гольдшмидта и Ноддаков, полуколичественные определения которых имеют теперь в основном исторический интерес.

Содержание олова в некоторых основных породах

| Порода | Место взятия образца | Число исследованных образцов | Содержание Sn, γ / г |
|--------------------|--|------------------------------|----------------------|
| Базальты и диабазы | Главным образом Северная Америка | 11 | 2,0 |
| То же | Главным образом США | 6 | 1,5 |
| Габбро | Дулут, Миннесота | — | 2,0 |
| Диабаз | Фейрфакс, Вирджиния, стандарт W = 1 | — | 2,5; 3,0 |
| Базальтовые породы | Район Кевинавана, Мичиган | 8 | 1,5 |
| Оливиновый базальт | Орегон | 7 | 0,5 |
| Базальт | Средний состав потока Гринстаун, Мичиган | — | 1,0 |
| » | Средний состав потока Кирсардж, Мичиган | — | 1,0 |
| | Среднее | — | 1,5 |

Еще более интересны данные Ониши и Санделла для гранитоидов (табл. 54).

Таблица 54

Содержание олова в некоторых гранитоидах

| Порода | Место взятия образца * | Число образцов в пробе | Содержание Sn, γ / г |
|-----------------|---|------------------------|----------------------|
| Граниты | США | 8 | 2,5 |
| » | США, Калифорния | 9 | 2,0 |
| Гранитоиды | Антарктика (3), Родезия (1), Канада (4), Нью-Фаундленд (1), Нью-Гемпшайр (1), Род-Айленд (1), Нью-Йорк (2), Миссури (2), Центр. Техас (1), Калифорния (1), не указано (1) | 18 | 4,0 |
| Граниты | США, Миннесота | 11 | 3,0; 2,5 |
| » | США, Льяно, Техас | 6 | 4,0 |
| Гранитоиды | Китай, Япония | 12 | 3,5 |
| Гранитоиднейсы | США, Канада и др. районы | 14 | 2,5 |
| Гранит Вестерли | США, Род-Айленд, стандарт G-2 | — | 2,0; 2,5 |
| | Среднее | — | 3,0 |

* Цифры в скобках—число исследованных образцов.

Как видно из табл. 53 и 54, содержание олова в неоловоносных гранитоидах оказалось всего вдвое выше, чем в основных породах, и в 15 раз меньше того среднего содержания олова в гранитоидах, которое было определено А. П. Виноградовым по данным для оловоносных гранитов. Таким образом, результаты исследования Х. Ониши и Е. Б. Санделла дают основание предполагать, что содержание олова в неоловоносных

разностях пород очень невелико и колеблется в незначительных пределах. Пока еще не исследовано распределение олова в генетически связанных сериях неоловоносных пород, и поэтому нельзя судить об истории этого элемента на магматическом этапе. Можно только предполагать, что в большинстве гранитоидов содержание олова окажется незначительным (3—4 γ). Вероятно, не будет происходить значительного изменения его содержания в ходе процессов дифференциации магматических очагов гранитоидного состава.

Содержание олова в оловоносных и неоловоносных гранитах очень различно. Последнее достаточно убедительно показывают следующие данные (табл. 55).

Т а б л и ц а 55

Содержание олова в некоторых оловоносных гранитоидах

| Порода | Место взятия образца | Число образцов | Содержание Sn, γ/g | Автор |
|------------|----------------------------|----------------|--------------------|---------------------------------------|
| Гранитоиды | Германия | 4 | 58 | И. Оттеман [246] |
| » | Англия | 3 | 27 | Батлер [187] |
| » | Швеция, Югославия | 4 | 37 | С. Михолич [42] |
| Граниты | СССР, Калба-Нарымский р-н | 15 | 19 | В. Л. Барсуков, Л. И. Павленко [7] |
| » | СССР, Восточное Забайкалье | 1 | 26 | То же |
| Среднее | — | — | 30 | |

Как видно, среднее содержание олова в оловоносных гранитах примерно в десять раз выше, чем в неоловоносных. Рассматривая вопрос о содержании олова в оловоносных и неоловоносных гранитах, необходимо указать, что основной здесь является проблема происхождения олова оловоносных гранитов. Если это олово первичномагматическое, то можно говорить об особых специализированных оловоносных магмах, которые должны отличаться от обыкновенных магм какими-то специальными признаками.

Прежде всего, для оловоносных гранитов характерно обогащение калием и кремнием. Кроме того, как показывает пример некоторых оловоносных гранитоидов Советского Союза, они могут быть отнесены к группе монацитовых гранитов, т. е. характеризуются недостатком кальция.

В результате этого недостатка основная масса титана таких гранитоидов, как показали исследования Е. Б. Знаменского [76], оказывается связанной с биотитом. В связи с этим биотит оказывается и главным минералом-носителем и минералом-концентратором олова для этих гранитов. Однако особенности химического и минералогического состава оловоносных гранитоидов не вскрывают причины их обогащенности оловом. Имеются случаи, в которых гранитоиды с аналогичным химическим и минералогическим составом нередко имеют пониженное содержание олова и поэтому не могут относиться к оловоносным гранитоидам. Примером этого могут являться гранитоиды Горного Алтая, очень близкие по составу и возрасту к Калбинским гранитам, но отличающиеся содержанием олова, характерным для неоловоносных гранитов.

В. Л. Барсуков [8], изучавший распределение олова в Калбинских гранитоидах, считает, что повышенное содержание олова в оловоносных гранитоидах указывает на обогащение оловом гранитной магмы, из которой формировалась та или иная интрузия, т. е. свидетельствует о специализации этой гранитной магмы. Подобный вывод он основывает на том, что изучавшиеся им оловоносные граниты не были затронуты никакими постмагматическими процессами. Однако эта точка зрения пока не может считаться достаточно обоснованной. Геохимические закономерности распределения олова и кристаллохимические свойства не объясняют разницу содержания олова в неоловоносных и оловоносных гранитах. С другой стороны, в настоящее время многие петрографы обращают большое внимание на развитие региональных процессов метасоматоза, которые при обычном петрографическом изучении не обнаруживаются. Возможно, для многих гранитоидов, считающихся сейчас неизменными, будет доказано, что в действительности они претерпели значительные вторичные изменения. Особенно это относится к калиевым разностям гранитов. Метасоматическая или автометаморфическая природа оловоносных гранитов может найти некоторое подтверждение в том, что в большинстве случаев это двуслюдяные граниты с касситеритом в качестве акцессорного минерала. Хорошо известно, что мусковит всегда рассматривается как автометаморфический минерал. Наличие его в оловоносных гранитах указывает, что они прошли хотя бы эту стадию изменения. Вместе с тем достаточно хорошо известна подвижность фтористых соединений олова (SnF_4), а также его комплексных соединений типа $\text{Na}_2(\text{SnF}_6)$ и $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$. Это дает основание предполагать, что при процессах автометаморфизма и регионального метасоматоза может происходить перемещение больших масс рудного материала, и высокое содержание олова в оловоносных гранитах может быть связано именно с этими процессами.

Однако в настоящее время мы не можем идти дальше предположений, и для сколько-нибудь обоснованного решения вопроса о причинах высокой концентрации олова в оловоносных гранитах необходимы дальнейшие серьезные исследования.

Заканчивая рассмотрение особенностей распределения олова по гранитоидам и минералам, их слагающим, можно сделать следующие выводы о геохимии этого элемента в магматическом процессе.

1. В изверженных горных породах олово кристаллохимически и геохимически не связано достаточно тесно ни с одним из петрогенных элементов. Благодаря сходству кристаллохимических свойств с титаном, и особенностям структуры биотита олово при процессах кристаллизации пород может следовать как спутник титана в этот минерал, и значительная часть олова в породе оказывается приуроченной к биотиту, который может рассматриваться главным минералом-концентратором олова в гранитоидах. По этим причинам содержание олова в биотитах обычно примерно на порядок выше, чем в породе в целом. Возможность нахождения олова в других минералах пород и особенно в полевых шпатах остается пока неясной.

2. Для геохимии олова в гранитоидах весьма характерно различное содержание этого элемента в оловоносных и неоловоносных гранитах. Среднее содержание олова в неоловоносных гранитах равно $3 \gamma/2$, в то время как в оловоносных оно на порядок выше ($30 \gamma/2$). Оловоносные граниты, распространенные в значительно меньшей степени, отличаются повышенной кислотностью, более высоким содержанием щелочей и прежде всего калия, а также часто наличием касситерита в качестве акцессорного минерала. Генезис оловоносных гранитов в настоящее время еще не может считаться выясненным. Отсутствие переходных разностей

между оловоносными и неоловоносными гранитами, а также вероятность широкого развития процессов регионального метаморфизма в калиевых гранитах дают некоторое основание предполагать, что высокое содержание олова в оловоносных гранитах не может считаться первичномагматическим, а обязано привнесению этого элемента при постмагматических процессах изменения пород.

3. Среднее содержание олова в главных типах изверженных горных пород дает основание предполагать, что в генетически связанных сериях пород распределение олова более или менее равномерно, с небольшой тенденцией увеличения его содержания в поздних, кислых членах.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В настоящее время еще очень трудно сделать достаточно обоснованные общие выводы о поведении рудных элементов при процессах дифференциации и кристаллизации магм. Это связано прежде всего с недостаточностью количественных данных о распределении этих элементов в изверженных горных породах и минералах, их слагающих.

Как видно из материала, приведенного выше, наиболее полно может быть охарактеризовано распределение урана. В последние годы было получено много ценных данных о распределении в гранитоидах свинца, цинка и отчасти молибдена. Данных же о распределении олова, вольфрама и других рудных элементов настолько мало, что выводы о закономерностях их распределения в гранитоидах могут быть пока только сугубо предположительными.

Проведенные нами исследования геохимии урана, свинца и цинка в гранитоидах позволили впервые показать экспериментально, что в породах часть атомов этих рудных элементов не связана кристаллохимически в пороодообразующих и акцессорных минералах и может быть извлечена из них путем избирательного выщелачивания. Прежде всего это было показано на примере урана, для которого еще В. И. Вернадский предполагал существование «рассеянной» формы.

Для урана важным оказалось не только существование этой легко выщелачиваемой его части, но и то, что количество такого урана в гранитоидах сопоставимо с той его частью, которая связана изоморфно.

Вместе с тем детальные микрорадиографические исследования позволили установить существование в породах микроскопических и субмикроскопических выделений урановых и уран-ториевых минералов, а также форм молекулярного рассеяния урана в пороодообразующих минералах.

Нахождение в породах значительных количеств легковыщелачиваемого свинца и цинка, а также находки в гранитоидах микроскопических выделений галенита, сфалерита и самородного свинца дали основание предполагать, что и эти элементы только частично связаны изоморфно в пороодообразующих минералах. Значительная же их доля существует вне узлов решеток пороодообразующих минералов, возможно в виде субмикроскопических выделений собственных минералов, а также форм молекулярного и, может быть, атомарного (особенно для цинка) рассеяния в пороодообразующих минералах.

Единичные опыты по выщелачиванию молибдена из пород слабым растворителем показали возможность нахождения этого элемента в виде субмикроскопических выделений типа молибдатов. Находки в протоочках неизмененных гранитоидов листочков молибденита показывают, что молибден может находиться в породах и в виде сульфидов. Однако относительные количества такого молибдена пока оценить трудно.

Пример урана, свинца, цинка и отчасти молибдена показывает, что существование значительной части атомов этих элементов в виде микроскопических и субмикроскопических выделений собственных минералов и форм их молекулярного рассеяния в породообразующих минералах является характерной чертой всей группы рудных элементов. Можно думать, что аналогичный характер распределения будет и у других рудных элементов: меди, вольфрама, кадмия, золота, серебра и т. д. Отличия между формами нахождения рудных элементов в породах будут состоять только в составе выделений их собственных минералов. У элементов с большим сродством к сере эти минералы будут преимущественно сульфидами, а при сродстве к кислороду — окислами (уран) или солями кислородных кислот (вольфрам). Одновременно можно предполагать, что в случае некоторых элементов эти образования будут выделениями самородных металлов (золото, серебро и т. д.). Все эти выделения могут занимать в породах различное положение: в интерстициях, в виде включений в кристаллах породообразующих и акцессорных минералов, на гранях их роста и т. д.

Установление различных форм нахождения рудных элементов в гранитоидах и легкая подвижность той их части, которая представлена формами молекулярного рассеяния и выделениями собственных минералов, дают основание по-новому подходить не только к некоторым вопросам истории этих элементов на магматическом этапе, но и к решению проблемы источника рудного вещества для многих эндогенных месторождений.

Представления о существовании различных форм нахождения рудных элементов в гранитоидах были сформулированы автором всего несколько лет назад. Естественно, что за эти годы были сделаны только первые шаги в экспериментальном изучении открытого явления. Значительно больше предстоит сделать в будущем. Это касается как методов исследования форм нахождения рудных элементов в породах, так и экспериментальных данных, характеризующих размеры, состав и местоположение этих выделений в породах. Вместе с этим первостепенное значение будет иметь изучение количественных соотношений различных форм нахождения рудных элементов. Последнее должно стать важным критерием при оценке потенциальной рудоносности интрузий.

Количественное изучение характера распределения рудных элементов по минералам пород показало, что большинство из них встречается практически во всех породообразующих минералах. При этом в одних минералах они не связаны в узлах кристаллической решетки, а в других присутствуют как изоморфная примесь. В последнем случае образовавшиеся твердые растворы, по-видимому, не всегда бывают устойчивыми и могут распадаться с высвобождением рудного элемента из узлов решетки. Подобное явление имеет место в случае цинка и частично молибдена.

Из рассмотренных рудных элементов только свинец и цинк имеют сходные кристаллохимические свойства с породообразующими элементами. Благодаря этому свинец предпочтительно накапливается в калиевых минералах пород, а цинк концентрируется в амфиболах и слюдах, замещая магний и двухвалентное железо. Вместе с тем установлено, что в гранитоидах только полевые шпаты (прежде всего калиевый полевой шпат) могут считаться основными минералами-носителями свинца. Однако ни один из породообразующих или акцессорных минералов пород не может считаться минералом-концентратором этого элемента.

Наши исследования показали, что при кристаллизации нормальных гранитоидов почти весь цинк оказывается изоморфно связанным в биотите и роговой обманке. Эти минералы являются основными минералами-

носителями и минералами-концентраторами данного элемента в породах. Однако при понижении температуры образовавшиеся твердые растворы, по-видимому, распадаются. Распределение изоморфной части урана и молибдена определяется структурными особенностями и количеством некоторых породообразующих и акцессорных минералов, а также содержанием в расплаве и в образующихся минералах ряда редких элементов, с которыми уран и молибден кристаллохимически связаны.

Наибольшее количество молибдена в гранитоидах приурочено к полевым шпатам, где он частично присутствует, по-видимому, в виде изоморфной примеси в плагиоклазах. Титановые минералы существенной роли в балансе молибдена в гранитоидах не играют, несмотря на то что они являются его концентраторами.

Уран входит изоморфно преимущественно в акцессорные минералы как спутник тория, иттрия и циркония. Количество урана, изоморфно связанного в акцессорных минералах гранитоидов, зависит в основном от содержания акцессориев, их редкоэлементного состава и порядка выделения. Обычно в нормальных гранитоидах изоморфно связано около половины содержащегося в них урана.

На примере свинца и цинка показано, что сходство кристаллохимических свойств с петрогенными элементами не только проявляется при процессах кристаллизации, но и находит отражение в истории элементов при дифференциации. В частности установлено, что при процессах дифференциации магматических очагов гранитоидного состава кислые дифференциаты обедняются цинком и обогащаются свинцом, так же, как они обедняются магнием и железом и обогащаются калием.

Для рудных элементов, кристаллохимически несходных с петрогенными, факторы их геохимической истории при процессах дифференциации оказываются более сложными. В соответствии с характером своего распределения по минералам пород молибден при процессах дифференциации гранитных магм не испытывает существенных колебаний в содержаниях.

Уран же в связи с особенностями порядка кристаллизации акцессорных минералов гранитоидов накапливается в остаточных расплавах, что приводит к существенному обогащению этим рудным элементом кислых дифференциатов.

Проведенные исследования показали, что поведение рудных элементов при процессах кристаллизационной дифференциации во многом зависело от характера их распределения по минералам образовавшихся при этом пород.

Изучение распределения рудных элементов в гранитоидах показало, что в крупных магматических телах, в породах одной интрузивной фазы, обычно наблюдается относительно равномерное распределение элементов. Вместе с тем установлено, что иногда в некоторых крупных магматических телах могут существовать районы незначительного локального обогащения тем или иным элементом, что наследуется более поздними дифференциатами.

Равномерность распределения рудных элементов в гранитоидах особенно характерна для больших глубинных интрузий.

Анализ распределения описываемых рудных элементов в гранитоидах из различных районов мира показывает удивительное однообразие их средних содержаний.

В заключение данной главы считаем необходимым заметить, что изучение закономерностей распределения рудных элементов в изверженных горных породах необходимо рассматривать как одну из важнейших задач современной геохимии.

Особенно необходимо значительное расширение количественных исследований по геохимии олова, вольфрама, золота, серебра, кадмия, индия и др., поведение которых при кристаллизации и дифференциации гранитоидных магм практически еще не изучалось.

При этом большое внимание должно быть уделено исследованиям форм нахождения рудных элементов. К изучению состава и размеров субмикроскопических выделений минералов рудных элементов и форм молекулярного рассеяния их в породообразующих минералах должны быть привлечены различные новые методы исследования. В этом отношении наиболее перспективны электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, методы наведенной радиоактивности и т. д. Изучение форм нахождения должно быть теснейшим образом связано с исследованиями миграции рудных элементов при постмагматических процессах изменения пород и потенциальной рудоносности интрузий.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АКЦЕССОРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАНИТОИДАХ

Закономерности распределения в гранитоидах редких элементов, которые нами выделяются в группу акцессорных, имеют много общего. К этой группе относятся иттрий, редкие земли, цирконий, гафний, торий, ниобий и тантал.

Наиболее характерной особенностью их распределения в гранитоидах является то, что они преимущественно образуют так называемые акцессорные минералы или входят в них как изоморфная примесь, и только часть их атомов приурочена к породообразующим минералам. Некоторым исключением в этом отношении является только ниобий и тантал, которые входят изоморфно в железомagneйные минералы пород в значительных количествах. Однако и эти элементы при известных условиях образуют в гранитах акцессорные минералы.

Причины подобного поведения редких элементов при процессах кристаллизации магм определяются их химическими и кристаллохимическими свойствами.

Относясь к третьей, четвертой и пятой группам периодической системы элементов, они естественно выступают как многовалентные ионы, причем некоторые из них обладают значительной склонностью к комплексообразованию.

Большая величина заряда ионов иттрия, редкоземельных элементов и особенно тория по сравнению с кальцием в очень значительной степени ограничивает вхождение этих элементов в плагиоклазы, причем для тория это, по-видимому, вообще исключено. В связи с этим редкие земли в процессе кристаллизации гранитоидной магмы накапливаются в остаточном расплаве и на заключительных этапах этого процесса образуют собственными минералами или входят в качестве изоморфной примеси в состав тех акцессорных минералов, в которых одним из главных компонентов является кальций (сфен, апатит и др.).

Вхождение в породообразующие минералы меньших по размеру, но обладающих большим зарядом циркония, ниобия и тантала еще больше затруднено. Это вхождение оказывается возможным для ниобия и тантала в биотиты, куда эти элементы могут входить вслед за титаном в связи с особенностями структуры этого минерала. Учитывая, что биотит обычно выпадает на последних этапах кристаллизации пород, можно с уверенностью говорить о том, что и эти редкие элементы накапливаются в остаточных расплавах. После частичного связывания ниобия и тантала в биотите происходит выпадение акцессорных минералов, содержащих эти элементы (циркон, сфен, колумбит, титанаты, тантало-ниобаты, ильменит, рутил и др.)

Химические и кристаллохимические свойства акцессорных элементов, а также особенности структур породообразующих минералов и по-

рядок их выпадения определяют то, что все эти элементы ни кристаллохимически, ни геохимически не связаны достаточно тесно ни с одним из петрогенных элементов. Вместе с тем они почти не связаны с рассеянными или рудными элементами. Из рассеянных элементов к ним близок только скандий, а из рудных только уран. Эта кристаллохимическая связь выражается в частичном изоморфном вхождении этих двух элементов в акцессорные минералы, которые образованы такими элементами, как редкие земли (ортит, монацит), цирконий (циркон), титан (сфен, иттриотитанаты и т. д.).

Данные о распределении акцессорных элементов в гранитоидах пока весьма ограничены. При этом следует особо оговориться, что в настоящей работе для характеристики особенностей распределения некоторых акцессорных элементов в гранитоидах использованы только данные других исследователей.

1. РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИТРИЙ

Особенности распределения редкоземельных элементов в изверженных горных породах изучены еще очень мало, и поэтому в настоящее время можно говорить только о некоторых частных закономерностях их распределения в гранитоидах.

Пятнадцать элементов редких земель, называемых семейством лантанидов, занимают совершенно особое положение в периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Постройка четвертой снаружи электронной оболочки $4f$ делает все эти элементы весьма близкими друг к другу по их химическим и кристаллохимическим свойствам. Вместе с тем близкими к редким землям свойствами обладает иттрий, который обычно тесно связан с этими элементами и рассматривается вместе с ними. При этом, если первые элементы этого семейства очень близки по свойствам к более распространенному из них церию (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd), то элементы, составляющие вторую половину семейства (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), более близки к иттрию. В связи с этим элементы первой половины обычно называются цериевыми редкими землями, а элементы второй половины — иттриевыми.

Различия в кристаллохимических свойствах у этих двух групп элементов проявляются уже в величинах ионных радиусов. Те немногочисленные данные, которые характеризуют распределение редких земель в гранитоидах в самых общих чертах, показывают, что геохимическая судьба цериевых и иттриевых редких земель несколько различается. Последнее затрудняет выявление особенностей поведения элементов этих групп и делает геохимию редких земель в гранитоидах одним из сложнейших ее вопросов.

Изучение геохимии редких земель в изверженных горных породах усложняется и тем, что до настоящего времени единственным методом, позволяющим определять содержание редких земель в тех или иных геологических объектах, является рентгено-спектральный метод, обладающий очень малой чувствительностью. Этим методом с достаточной точностью можно определить содержание редких земель только до 0,5% [152]. В случае же более низких содержаний необходимо проводить химическое обогащение, являющееся весьма сложным и трудоемким процессом.

Почти все исследователи, изучавшие геохимию редкоземельных элементов в изверженных горных породах, занимались определением количественных соотношений редкоземельных элементов в различных акцессорных минералах. Таковы работы В. М. Гольдшмидта и Л. Томасена [202], Т. Сахамы и В. Вахатало [262], К. Мураты и его коллег [235,

236], Э. Е. Вайнштейна, Н. В. Туранской и А. И. Тугаринова [33, 35], Е. И. Семенова [120] и других.

К сожалению, подобные исследования не дают возможности установить главные закономерности распределения редких земель при процессах кристаллизации и дифференциации магм. Поэтому анализ особенностей распределения редкоземельных элементов по минералам гранитоидов будет только отчасти основываться на данных этих исследователей.

При анализе особенностей геохимии редкоземельных элементов и иттрия в гранитоидных магмах необходимо иметь в виду одно важнейшее обстоятельство. Еще в 1914 г. В. И. Вернадский впервые отметил, что все гранитоиды могут быть подразделены на монацитоносные и ортитоносные. При дальнейших исследованиях было установлено, что эти гранитоиды различаются не только присутствием монацита или ортита. Различия в них оказались значительно шире.

Так, С. Д. Попов указал, что в монацитоносных гранитах обычно отсутствует роговая обманка. Весьма существенными оказались различия в составе не только редкоземельных минералов, но и других акцессорных минералов: ортитоносных гранитов — ортит, сфен, магнетит, и монацитоносных гранитов — монацит, (ксенотим), ильменит, рутил.

При качественном анализе этих различий необходимо прежде всего отметить, что состав акцессорной части гранитоидов определяется, видимо, не столько концентрациями редких земель и титана в исходном расплаве, сколько концентрированными соотношениями петрогенных элементов, в первую очередь кальция и фосфора.

Особенно ясной эта связь станет в том случае, «если принять точку зрения, что акцессорные минералы выпадают в заключительные этапы кристаллизации пород. В этом случае решающим будет являться соотношение между кальцием, оставшимся в расплаве после кристаллизации плагиоклазов (которые выпадают в первые этапы кристаллизации), и фосфором. Если количество оставшегося кальция больше, чем то количество фосфора, которое может связаться с ним в виде апатита, то избыток кальция пойдет на постройку сфена и ортита. При этом ввиду недостатка фосфора редкие земли смогут образовать только свой кальциевый силикат (ортит), а титан будет связан в своей значительной массе в виде сфена.

Эти концентрационные отношения найдут отражение и в составе рудных минералов акцессорной части породы. В случае избытка кальция титан будет связан в сфене и главным рудным минералом таких гранитов станет магнетит.

Наличие в гранитах такого кальциевого минерала, как роговая обманка, является показателем того, что после кристаллизации плагиоклазов остаточный расплав был существенно обогащен кальцием и находившийся там фосфор мог связаться только с этим элементом.

Уменьшение содержания кальция в остаточном расплаве (после кристаллизации плагиоклазов) прежде всего приведет к исчезновению в породе роговой обманки. Однако изменение акцессорного состава породы, видимо, наступит только тогда, когда после взаимодействия остаточного кальция с фосфором в расплаве останется избыток последнего. В этом случае с избыточным фосфором окажутся связанными редкие земли, преимущественно цериевые (монацит).

Лишенный своего партнера — кальция, титан уже не сможет образовывать сфена. В результате основная масса титана уйдет в качестве изоморфной примеси в биотиты, а другая его часть будет сброшена в виде рудных минералов (ильменит и реже рутил).

Естественно, что различия в составе акцессорной части ортитоносных и монацитоносных гранитов в очень сильной степени отразятся на характере распределения редкоземельных элементов по минералам гранитоидов. В случае элементов цериевой группы эти различия будут, видимо, заключаться в том, что в одних гранитах основная масса атомов этих элементов будет приурочена к ортиту, а в других — к монациту.

Для иттрия и следующих за ним редкоземельных элементов различия в характере распределения, по-видимому, окажутся более значительными.

В случае ортитоносных гранитов основная масса атомов этих элементов, по-видимому, будет находиться в виде изоморфной примеси в некоторых кальциевых минералах и цирконе, а в монацитоносных — в виде изоморфной примеси в монаците, апатите, цирконе, а также войдет в состав ксенотима и реже иттротитанатов.

Подобные различия в характере распределения иттриевых и цериевых редких земель определяются, по-видимому, кристаллохимическими свойствами элементов.

Недавно Е. И. Семенов [119] обратил внимание на то, что высокие координационные числа (10, 11, 12) редкие земли имеют в типичных селективных цериевых минералах, а наименьшее координационное число (6) — в типичных селективных иттриевых минералах.

Минералы, в которых координационные числа редких земель имеют промежуточное значение (7, 8, 9) обычно являются комплексными и реже — селективными иттриевыми.

В связи с этим можно предполагать, что иттрий и редкоземельные элементы, следующие за ним, будут предпочтительно накапливаться в тех породообразующих и акцессорных кальциевых минералах, в которых кальций имеет низкие координационные числа.

Для ортитоносных гранитов до сих пор не сделано ни одного баланса редкоземельных элементов и иттрия по мономинеральным фракциям. Поэтому характер распределения этих элементов по минералам ортитоносных гранитоидов может быть установлен только частично, по отдельным экспериментальным фактам.

В соответствии с минералогическим составом этих гранитоидов редкоземельные элементы и иттрий могут находиться в плагиоклазах, роговых обманках, сфенах, ортитах, апатитах и цирконах этих пород.

Экспериментальных данных о нахождении редких земель и иттрия в плагиоклазах ортитоносных гранитов пока нет. По аналогии с их нахождением в плагиоклазах монацитоносных гранитов можно предполагать, что к этим минералам в ортитоносных гранитах может быть приурочена часть атомов редких земель, по-видимому, преимущественно цериевой группы.

О возможностях нахождения иттрия в роговых обманках гранитоидов можно судить по данным Н. Сена, С. Р. Ноккольдса и Р. Аллена [267] для гранитоидов Южно-Калифорнийского батолита. Изучение распределения ряда редких элементов по минералам нескольких гранитоидов этого батолита показало, что среди породообразующих минералов только роговые обманки имеют достаточно высокое содержание иттрия.

Кроме того, в роговых обманках из трех гранитоидов был найден лантан.

Однако содержание этого редкоземельного элемента во всех трех случаях было ниже, чем иттрия. Количество иттрия, приуроченное к роговым обманкам изученных гранитоидов Южно-Калифорнийского батолита, колеблется в значительных пределах (табл. 56).

Содержание иттрия в роговых обманках гранитоидов Южно-Калифорнийского батолита (по [267])

| Порода и место взятия образца | Общее содержание Y в породе, ‰ | Содержание Y в роговых обманках, ‰ | Количество роговой обманки, % | % Y породы, приходящийся на роговую обманку |
|---|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|---|
| Тоналит | 20 | 65 | 18 | 60 |
| Гранодиорит, Грин Велли | 40 | 250 | 4 | 25 |
| Гранодиорит, Лейк | 15 | 130 | 3 | 27 |
| Гранодиорит | 30 | 300 | 2 | 20 |
| Крупнозернистый гранит, г. Рубидо | 30 | 2000 | 1 | 67 |

Как видно из приведенных данных, в меланократовых породах (тоналит), несмотря на низкое содержание иттрия в роговой обманке, к этому минералу приурочено 60% иттрия породы. Необычайно высокое содержание иттрия найдено в роговой обманке из гранита Рубидо. Благодаря этому с ней связано свыше 60% иттрия. Однако обычно к этому минералу, по-видимому, приурочено около 25—30% иттрия.

Данные о нахождении редкоземельных элементов и иттрия в акцессорных минералах ортитоносных гранитов весьма отрывочны. С точки зрения распределения этих элементов по минералам гранитоидов особенно важны сфен, циркон и, конечно, ортит.

О возможности вхождения редких земель в сфен прежде всего свидетельствует существование иттротитанита (кейльхауита), который содержит до 28% $(Y, Ce)_2O_3$ [19]. Уже само название этого минерала (иттротитанит) подчеркивает тот факт, что в нем преобладают преимущественно иттриевые редкие земли и иттрий.

Систематическое изучение сфенов, предпринятое Н. И. Забавниковой [69], показало, что все они независимо от генезиса содержат заметные количества редких земель. В среднем в тринадцати сфенах, проанализированных ею, содержание суммы редких земель составляет 1,5%.

С. Р. Ноккольдс и Р. Л. Митчелл [100], изучавшие распределение редких элементов в некоторых сфенах каледонских гранитоидов Западной Шотландии, нашли, что иттрий и лантан присутствуют в этом минерале примерно в одинаковых количествах. Среднее содержание каждого из этих двух элементов в пяти изученных ими сфенах равно 0,06%.

В связи с малой точностью спектрального метода определения редких земель, которым пользовались эти исследователи, абсолютное содержание иттрия и лантана в анализированных образцах может быть и несколько иное. Однако важнее то, что оба эти элемента присутствуют в сфене примерно в одинаковых количествах.

Анализ нескольких сфенов из гранитоидов Сусамырского батолита, выполненный М. М. Кохана (ГЕОХИ), показал, что в них содержится в среднем около 2% иттрия.

Для установления баланса распределения редкоземельных элементов в гранитоидах весьма важно их соотношение в сфене. Однако имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные весьма противоречивы. Например, Р. Л. Баринский [120] нашел, что в сфене из пегматита Кейлголунд (Норвегия) примесь редких земель состоит на 75% из иттрия и следующих за ним редкоземельных элементов. С другой стороны, этот же исследователь нашел, что в одном сфене из гранитов Борщевочного кряжа примесь редких земель состоит на 85% из элементов

цериевой группы и только на 15% из элементов иттриевой группы. К сожалению, иттрий в этом случае не определялся.

Предпочтительное накопление в сфене иттрия и редкоземельных элементов, следующих за ним, следует считать весьма возможным в связи с пониженной (семерной) координацией кальция в этом минерале [118].

Вторым важным аксессуарным минералом-концентратором редких земель является циркон. Как уже отмечалось выше, одним из важнейших факторов концентрирования редких земель в цирконе является то, что этот минерал изоструктурен с ксенотимом. В этом отношении наиболее показательны данные В. Х. Деннена и Р. Шилдса [192], нашедших в 15 цирконах содержание 2,5% Y_2O_3 . В соответствии с возможностью изоструктурного срастания циркона и ксенотима состав редких земель в цирконах должен иметь значительное сходство с их составом в ксенотимах. Экспериментальные данные показывают, что это так и есть в действительности. По данным Н. В. Туранской [33], в двух исследованных ею цирконах (малакон и циртолит) из всей массы редких земель и иттрия 70 и 60% приходилось на иттрий. Преобладание примеси редкоземельных элементов иттриевой группы в цирконах было отмечено также Е. И. Семеновым и Р. Л. Баринским [120], хотя в одном случае они наблюдали весьма высокое содержание церия и ниодима. Однако в целом можно сказать, что по составу примеси редкоземельных элементов циркон может считаться селективным иттриевым минералом.

Приведенный выше материал показывает, что в двух важнейших аксессуарных минералах ортитоносных гранитоидов — сфене и цирконе — постоянно присутствует примесь редких земель и иттрия. При этом есть основания полагать, что в этих минералах происходит предпочтительное накопление иттрия и следующих за ним редкоземельных элементов.

Важнейшим аксессуарным минералом-концентратором редкоземельных элементов цериевой группы является ортит. Изучение состава редкоземельных элементов ортита дает основание считать, что этот аксессуарный минерал является селективным цериевым минералом.

В этом отношении весьма показателен средний состав редкоземельных элементов в 38 образцах ортитов, подсчитанный нами по данным ряда авторов [33, 120, 152, 235, 236] (за 100% принята ΣTR):

| | | | | | | |
|--------------------------|------|------|-----|------|-----|-----|
| Элемент | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Gd |
| Состав, вес. % | 26,2 | 45,6 | 5,2 | 17,1 | 2,9 | 1,8 |

Из расчета был исключен только иттроортит из Северной Карелии, являющийся пока единственным образцом ортитов с иттриевым составом редких земель.

Как указывает В. И. Герасимовский [50], содержание суммы редкоземельных элементов цериевой группы в ортите колеблется от 11 до 22,5%. При установлении баланса распределения редких земель этой группы решающим будет количество ортита в породе.

К сожалению, в большинстве геохимических и петрографических работ до сих пор почти нет количественных данных о содержании ортита в породах.

Количественное изучение минералогического состава гранитоидов Сусамырского батолита, выполненное с помощью больших шлифов, позволило установить, что в гранитоидах главной интрузивной фазы среднесодержание ортита составляет около 0,07% (по пяти пробам).

Если подобное содержание ортита принять как типичное для гранитоидов данного типа, то по сугубо приближенному расчету можно принять, что в ортитоносных гранитах не менее половины атомов редких земель цериевой группы приурочено к ортиту.

Последним акцессорным минералом гранитоидов, в котором обычно имеется значительная примесь редких земель, является апатит. Однако этот типичный для гранитоидов минерал в ортитоносных гранитах обычно присутствует в очень незначительных количествах. В связи с этим можно полагать, что в балансе редкоземельных элементов по мономинеральным фракциям ортитоносных гранитоидов апатит будет играть незначительную роль.

Приведенный выше материал о нахождении редкоземельных элементов в минералах некоторых ортитоносных гранитоидов позволяет высказать ряд предположений об их распределении по минералам в процессе кристаллизации пород.

Прежде всего можно предполагать, что основная масса атомов редких земель цериевой группы образует собственный минерал (ортит), в то время как основная масса атомов редких земель иттриевой группы и самого иттрия рассеяна в виде изоморфной примеси в породообразующих и акцессорных минералах пород.

Учитывая состав и порядок кристаллизации минералов в ортитоносных гранитах, можно предполагать, что на начальных этапах кристаллизации около одной четверти атомов редких земель, преимущественно цериевой группы, будет входить в качестве изоморфной примеси в плагиоклазы. Почти одновременно с этим около 25% атомов иттрия следующих за ним редкоземельных элементов будет связываться в роговых обманках.

На заключительных этапах кристаллизации пород вместе с выделением биотита и чуть позже его происходит кристаллизация таких акцессорных минералов, как циркон, сфен, а затем ортит и апатит. При этом основная масса оставшихся в расплаве атомов редкоземельных элементов иттриевой группы и самого иттрия может быть связана в цирконе и особенно в сфене, а основная масса атомов редкоземельных элементов цериевой группы — частично в сфене и главным образом в ортите. Распределение редкоземельных элементов по минералам монацитоносных гранитоидов также практически почти не изучалось.

Единственная попытка была сделана Л. К. Гавриловой и Н. В. Туранской [48]. Они изучили распределение редких земель по минералам гранита из кировоградского комплекса (Украина). Результаты этого исследования приведены в табл. 57.

Рассматривая данные, приведенные в табл. 57, необходимо заметить, что в связи с особенностями состава и структуры этого гранита уже сами авторы предполагают «частично гибридное происхождение этой породы. Однако не исключена возможность и того, что исследовавшийся ими гранит был несколько изменен постмагматическими процессами, о чем свидетельствует наличие в породе хлорита и граната. Вместе с тем необходимо иметь в виду, что исследователи, изучавшие докембрийские граниты кировоградского комплекса [110], считают возможным образование их метасоматическим путем. Все эти обстоятельства вызывают сомнения в типичности данного гранитоида, как неизмененного продукта кристаллизации гранитоидной магмы.

Определение содержания суммы редких земель в мономинеральных фракциях этого гранита показало, что около 40% всей массы редких земель приурочено к породообразующим минералам и 60% к акцессориям. При этом среди породообразующих минералов наибольшее их количество приурочено к кварцево-полевошпатовой части породы, а среди акцессорных главным минералом-носителем и концентратором редких земель является монацит.

При анализе состава редких земель в изучавшихся мономинеральных фракциях прежде всего обращает внимание исключительно низкое

Распределение редких земель в кировоградском граните, Украина (по данным Л. К. Гавриловой и Н. В. Туранской [48])

| Минерал | Содержа- ние минста- да в поро- де, вес. % | Содержание ΣTR в минера- ле, 1/2 | Количество ΣTR, приходя- щееся на мине- рал при пере- счете 1 г поро- ды, г | % ΣTR по- роды, при- ходящийся на данный минерал | Содержание индивидуальных редкоземельных элементов и иттрия в минералах и породе*, вес. % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|---|--|--|--|---|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Gd | Dy | Tb | Er | Ho | Y | Ув | Lu | | | | | | | |
| Полевые шпаты | 94,77 | 100 | 85 | 29,23 | 6,70 | 14,6 | 4,4 | 5,60 | 4,00 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | |
| Кварц | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Блотит | 4,82 | 600 | 29 | 8,92 | 2,07 | 4,5 | 0,51 | 2,00 | 0,43 | 0,32 | 0,18 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Хлорит | 0,57 | 600** | 2 | 0,62 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Гранит | 0,80 | 300 | 2 | 0,62 | — | 0,035 | — | 0,026 | 0,011 | 0,067 | 0,18 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Апатит | 0,13 | 5000 | 7 | 2,15 | 0,11 | 0,4 | 0,079 | 0,36 | 0,14 | 0,18 | 0,16 | 0,046 | 0,057 | 0,033 | 0,066 | 0,063 | 0,063 | 0,01 | — | — | — | — | — | — |
| Монацит | 0,038 | 500000 | 190 | 58,46 | 15,50 | 26,9 | 2,6 | 10,30 | 1,80 | 1,40 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Циркон | 0,007 | Не определено | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Рудные ми- нералы | 0,103 | То же | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Сумма | 100,92 | — | 325 | 87,84 | 24,40 | 46,0 | 4,6 | 18,26 | 3,38 | 2,00 | 0,52 | 0,046 | 0,187 | 0,072 | 0,641 | 0,063 | 0,01 | — | — | — | — | — | — | — |
| Средняя проба *** | — | — | — | 100,00 | 24,60 | 47,2 | 4,9 | 19,70 | 3,54 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

* За 100% принято содержание ΣTR + Y в породе.

** ΣTR не определялась. Принята цифра, полученная для блотита.

*** Общее содержание ΣTR = 370.

содержание иттрия в породе в целом и в отдельных ее минералах. В соответствии с данными А. П. Виноградова [42], в гранитах иттрий составляет примерно 10% от суммы редких земель. В рассматриваемом же случае иттрий составляет всего 0,6% от этой суммы. Только в апатите примесь редких земель примерно на четверть состоит из иттрия. В других же минералах (исключая гранат) редкие земли представлены исключительно церием. В общем проведенное Л. К. Гавриловой и Н. В. Туранской исследование показало, что «основная масса редких земель в монацитоносном типе гранитов связана с монацитом», хотя до 40% их связано с породообразующими минералами.

Несмотря на то, что анализировавшуюся пробу нельзя считать типичной для монацитоносных гранитов, все же можно полагать, что намеченная Л. К. Гавриловой и Н. В. Туранской картина распределения редких земель церисевой группы сохранится в основном такой же и для типичных монацитоносных гранитов.

Что касается выявления картины распределения в монацитоносных гранитах иттрия и следующих за ним элементов, то данные этих исследователей совершенно недостаточны.

Поскольку в монацитоносных гранитах отсутствуют такие концентраты иттрия, как роговая обманка и сфен, то распределение этого элемента будет, по-видимому, зависеть, с одной стороны, от изоморфной емкости циркона и монацита в отношении иттрия, а с другой — от возможности образования его собственных минералов — ксенотима, иттротитанатов и др.

По данным В. И. Герасимовского [50], в монаците ΣY_2O_3 колеблется от 1,15 до 5,08%.

Как уже указывалось выше, В. Х. Деннен и Р. Шилдс нашли в 15 цирконах в среднем 2,5% Y_2O_3 . Учитывая уровни содержаний монацита и циркона в гранитоидах (около 0,01 и 0,02% соответственно), можно грубо оценить количество иттрия, приходящееся на эти минералы.

Подсчет показывает, что в этом случае с цирконом и монацитом будет связано около 30% иттрия породы (если принять среднее содержание иттрия в гранитах по А. П. Виноградову — 20 μ/g). О судьбе остальной части иттрия в монацитоносных гранитах сказать очень трудно.

По-видимому, в монацитоносных гранитах следует обратить особое внимание на специфические иттриевые минералы, которые могут оказаться не такими редкими, какими они считались до сих пор. Особенно это должно относиться к ксенотиму и иттротитанатам.

В связи с отсутствием экспериментальных данных о распределении иттрия и редкоземельных элементов его группы по минералам монацитоносных гранитов мы вынуждены ограничиться предположениями о судьбе этих элементов в данных гранитоидах. По-видимому, характер их распределения по минералам должен быть несколько отличным от того, который имел место в ортитоносных гранитах. Не исключена возможность, что в монацитоносных гранитах определенная часть атомов иттрия образует собственные минералы аналогично редкоземельным элементам церисевой группы.

Определение общего содержания редких земель и иттрия в изверженных горных породах разного типа проводилось Т. Г. Сахамой [263], ван-Тонгерном [279], С. Р. Ноккольдсом и его коллегами [100, 241—243], а также Батлером и его коллегами [188]. Однако в большинстве случаев эти данные были получены спектральным методом и, видимо, не лишены значительных погрешностей. В 1956 г. все эти данные были обобщены А. П. Виноградовым в его известной работе «Закономерности распределения химических элементов в земной коре» [42]. Указанные сводные данные А. П. Виноградова приведены в табл. 58.

Среднее содержание редкоземельных элементов и иттрия в главных типах изверженных горных пород (по А. П. Виноградову [42])

| Порода | Содержание в породе, ‰ | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb |
| Основная (базальт и габбро) . | 2,7 | (~10) | (1,3) | (~10) | (1,5) | — | (2) | — |
| Средняя (диориты и андезиты) | 40 | 30 | — | 20 | — | — | — | — |
| Кислая (граниты, липариты) . | 46 | 60 | ~10 | 40 | 6 | (1,7) | (~10) | (2,5) |

| Порода | Содержание в породе, ‰ | | | | | | | |
|-------------------------------|------------------------|----|-------|-----|-----|-----|------|------|
| | Dy | Ho | Er | Tu | Yb | Zu | ΣTR | Y |
| Основная (базальт и габбро) . | (1,5) | — | (1) | — | (1) | — | ~30 | 18 |
| Средняя (диориты и андезиты) | — | — | — | — | — | — | ~90 | 30 |
| Кислая (граниты, липариты) . | 5 | — | (2,5) | (2) | (2) | (2) | ~190 | (20) |

К сожалению, данные о содержании ряда редкоземельных элементов или весьма приблизительны или вовсе отсутствуют. Поэтому и обобщенные данные А. П. Виноградова не могут считаться окончательными. Особенно это касается основных и средних пород. Имеющиеся данные позволяют говорить о некотором накоплении редких земель в ходе магматической дифференциации. Однако этого нельзя сказать об иттрии, содержание которого в основных и кислых породах одинаково. Говоря о распространенности редких земель в гранитоидах, необходимо указать, что в последнее время Э. Е. Вайнштейном, А.И. Тугариновым и Н. В. Туранской [151] получены новые, более точные данные о $\Sigma TR + Y$ в некоторых гранитоидах Украины (в ‰):

| | |
|---|-----|
| Гранит, Чудново-Бердичевск | 400 |
| Гранит, Кировоград | 370 |
| Гранит рапакви, Коростенский комплекс | 360 |
| Орбитоносные граниты, Приазовье | 400 |
| Гранит, Спасово | 330 |

Как видно, в гранитоидах Украинского кристаллического щита содержание редких земель почти вдвое выше того среднего значения, которое принято А. П. Виноградовым для пород этого типа. В связи с этим А. И. Тугаринов и Э. Е. Вайнштейн [151] принимают среднее содержание редких земель в гранитоидах не ниже 0,035%.

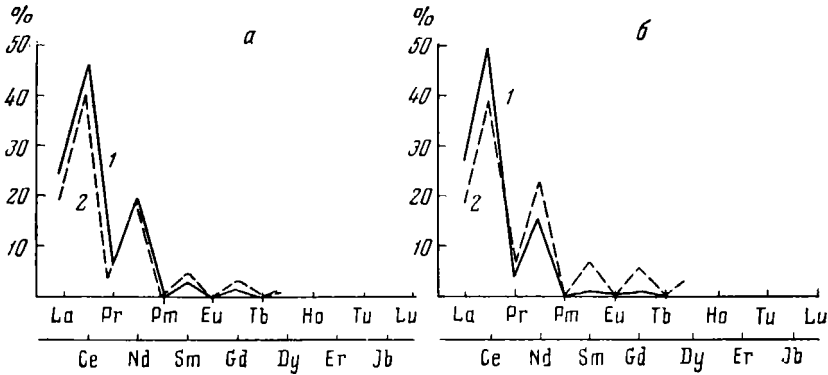
Однако все эти отрывочные данные ни в какой мере не могут восполнить недостаток более полных сведений о содержании редких земель в породах различных типов. Что же касается распределения редкоземельных элементов и иттрия в генетически связанных сериях пород, то к подобным исследованиям еще никто не приступал.

Некоторое представление об основных тенденциях геохимической истории редкоземельных элементов в процессе дифференциации гранитоидных магм может дать материал, касающийся состава редких земель в монацитах и ортитах из гранитов и гранитных пегматитов.

Э. Е. Вайнштейн, А. Н. Тугаринов и Н. В. Туранская [33] впервые обратили внимание на то, что монациты пегматитов обеднены легкими редкоземельными элементами по сравнению с монацитами материнских гранитов. Проведенное нами сопоставление средних составов монацитов и ортитов, содержащихся в гранитах и пегматитах, подтверждает это.

На фиг. 15 изображены подсчитанные нами средние составы редких земель монацитов из гранитов и из пегматитов (среднее из 15 анализов в каждом случае), а также ортитов из гранитов и из пегматитов (среднее из 10 анализов в каждом случае).

В качестве исходных данных были использованы результаты анализов К. И. Мураты и др. [235], Н. В. Туранской [33], а также Р. Л. Баринского и Е. И. Семенова [120].



Фиг. 15. Состав редких земель монацитов (а) и ортитов (б) из гранитов и гранитных пегматитов:
1 — граниты; 2 — пегматиты (гранитные); ΣTR = 100%

Как видно из рис. 15, в монацитах и особенно ортитах из гранитных пегматитов наблюдается некоторое обеднение этих минералов лантаном и церием и обогащение ниодимом, самарием и гадолинием. Это дает основание предположить, что легкие редкие земли (La и Ce) связываются в магматических минералах несколько предпочтительнее, чем более тяжелые (Nd, Sm, Gd), и поэтому последние в больших количествах концентрируются в остаточных расплавах.

Рассмотренный выше фактический материал, несмотря на его ограниченность, позволяет отметить ряд особенностей поведения редкоземельных элементов и иттрия при процессах дифференциации и кристаллизации гранитоидных магм.

Прежде всего, изучение редкоземельных акцессорных минералов в гранитоидах подтверждает предположение В. И. Вернадского о раздельном существовании монацитоносных и ортитоносных гранитов. При этом для монацитоносных гранитов, кроме монацитов, характерны ильменит и встречающийся реже рутил, а также ксенотим или иттротитанаты. Для ортитоносных гранитов, кроме ортита, характерны сфен и магнетит. Образование двух парагенетических ассоциаций акцессорных минералов в гранитах, по-видимому, зависит от концентрационных соотношений ряда элементов и, прежде всего, кальция и фосфора на заключительных этапах кристаллизации пород.

Ортитоносные граниты распространены значительно шире, нежели монацитоносные.

Распределение редкоземельных элементов цериевой и иттриевой групп в гранитоидах различно. В случае ортитоносных гранитов иттрий и следующие за ним редкоземельные элементы, по-видимому, рассеиваются в виде изоморфной примеси в таких минералах, как роговая обманка, отчасти плагиоклазы, сфен, циркон и частично ортит и апатит.

Основная масса атомов редкоземельных элементов цериевой группы, по-видимому, концентрируется в ортите, хотя некоторая их часть,

вероятно, присутствует в виде изоморфной примеси в плагиоклазах, биотите, сфене и апатите.

В монацитоносных гранитах большая часть атомов редкоземельных элементов цериевой группы сконцентрирована в монаците. Кроме того, эти элементы находятся в виде изоморфной примеси в плагиоклазах, биотите и апатите.

Значительная часть редкоземельных элементов иттриевой группы и иттрия входит как изоморфная примесь в плагиоклазы, биотит, монацит, циркон и апатит, а также образует самостоятельные акцессорные минералы иттриевого состава (ксенотим, иттротитанаты и т. д.).

2. НИОБИЙ И ТАНТАЛ

Ниобий и тантал могут быть отнесены к акцессорным элементам. Для них характерна тесная кристаллохимическая связь с титаном и в меньшей степени — с цирконием. Благодаря этому в гранитоидах основная масса атомов ниобия и тантала входит в качестве изоморфной примеси в титановые минералы или в те темноцветные, в которые титан сам входит как изоморфная примесь. Некоторая часть атомов ниобия и тантала, особенно последнего, накапливается в цирконе. Акцессорные тантало-ниобаты встречаются в гранитоидах обычно в очень небольших количествах.

Близость кристаллохимических свойств титана, ниобия, тантала и циркония определяется частично близостью их ионных радиусов и электроотрицательностей.

| | Ti ⁴⁺ | Nb ⁵⁺ | Ta ⁵⁺ | Zr ⁴⁺ |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Ионный радиус, Å | 0,64 | 0,69 | 0,69 | 0,87 |
| Электроотрицательность | 1,6 | 1,6 | 1,4 | 1,4 |

Весьма существенным обстоятельством, определяющим геохимическую судьбу этих элементов, является то, что несмотря на высокий заряд, ионы ниобия и тантала, подобно другим акцессорным элементам, выступают как многозарядные катионы, входящие в минералы преимущественно в октаэдрической координации. Однако благодаря высокому заряду своих ионов, ни ниобий, ни тантал не способны взаимозамещаться с петрогенными элементами, имеющими близкие ионные радиусы (Mg²⁺, Fe²⁺). В связи с этим они могут выступать в породообразующих минералах только как спутники титана.

Тесная кристаллохимическая и геохимическая связь ниобия и тантала с титаном отмечалась неоднократно. Г. Хевеши и его коллеги [156], основываясь на постоянстве отношения ниобия и тантала к титану в титановых минералах, пытались рассчитать содержание этих редких элементов в породах различного типа. Однако при этом они полагали, что в изверженных горных породах основная масса титана связана в виде титановых минералов. Аналогичной точки зрения придерживались К. Ранкама и Г. Сахама [258], которые считали главным минералом-носителем титана в гранитоидах ильменит. При этом они предполагали, что на долю ильменита приходится до 90% титана породы.

Однако ильменит в значительных количествах встречается далеко не во всех гранитоидах и типичен только для монацитоносных гранитов.

Как уже указывалось выше, монацитоносные и ортитоносные граниты отличаются не только наличием монацита и ортита, но и различным характером распределения титана. В ортитоносных гранитах основным титановым минералом является сфен, в то время как ильменит и особенно рутил практически отсутствуют. В монацитоносных же гра-

нитах сфен обычно отсутствует и титановые минералы представлены ильменитом и рутилом.

Е. Б. Знаменский, изучая распределение титана в монацитоносных гранитоидах Калба-Нарымского района [76], нашел, что с биотитами этих пород обычно связано около 70% титана породы, в то время как на долю ильменита приходится около 15—20%. Естественно, что установление подобного характера распределения титана по минералам монацитоносных гранитов существенно меняет наши представления о геохимии этого элемента. Иной характер распределения титана по минералам монацитоносных гранитов предопределяет в значительной степени и особенность распределения в них ниобия и тантала.

Возможности концентрирования титана в биотите определяются тем, что в амфиболах и биотитах, как это показал Н. В. Белов [17], плотнейшая упаковка делает невозможным вхождение всех анионных O^{2-} в кремнекислородные тетраэдры, в связи с чем одна шестая анионов замещается одновалентными F^{1-} и $(OH)^{1-}$, либо остающиеся там O^{2-} компенсируются сменой в близлежащих октаэдрах Mg^{2+} на Ti^{4+} . Приуроченность основной массы атомов титана к биотиту в монацитоносных гранитах определяется, таким образом, особенностями структуры этого минерала, а также количественными соотношениями между ним и аксессуарными минералами титана (ильменита и рутила).

Как в биотите, так и в ильмените концентрирование ниобия и тантала возможно благодаря изоморфному замещению двух атомов титана на пару $(Nb (Ta)^{5+} Fe^{3+})$.

Е. Б. Знаменский [77] недавно дал исчерпывающую характеристику распределения ниобия и тантала по минералам монацитоносных гранитов. Результаты этого исследования приведены в табл. 59.

Экспериментальные исследования, посвященные распределению титана, ниобия и тантала по минералам ортитоносных гранитоидов, пока отсутствуют. Поэтому характер распределения ниобия и тантала по минералам этих гранитоидов может быть намечен только в результате анализа косвенных данных: о распределении этих минералов в монацитоносных гранитах, об изоморфной емкости биотита, ильменита и сфена в отношении ниобия и тантала, о распределении титана в гранитоидах данного типа.

Приведенные в табл. 59 данные показывают, что ниобий и тантал приурочены в основном к биотитам изучавшихся гранитоидов. Как видно, с этим минералом связано от 60 до 86% ниобия и от 50 до 72% тантала. Количество ниобия и тантала, связанное с ильменитом, оказалось много меньше (в среднем 14% Nb и 18% Ta).

Как видно из анализа пробы 244, около 15% тантала породы оказалось связано с цирконом. По-видимому, при более детальном исследовании выяснится, что некоторое количество тантала сконцентрировано в циркониях и всех других изучавшихся породах.

Таким образом, исследование Е. Б. Знаменского совершенно отчетливо показало, что в монацитоносных гранитах главным минералом-носителем ниобия и тантала является биотит.

Однако для выяснения возможной картины распределения ниобия и тантала в ортитоносных гранитоидах, а также для выявления минералов-концентраторов ниобия и тантала нужно достаточно четко представить взаимоотношение этих элементов с титаном в различных минералах, и прежде всего в биотите, ильмените и сфене. Оно хорошо устанавливается по отношениям ниобия и тантала к титану, а также по коэффициентам концентрации этих элементов в отдельных минералах. Для биотита и ильменита подобные расчеты были сделаны нами на основе данных Е. Б. Знаменского (см. табл. 60).

Распределение ниобия и тантала в гранитоидах Қалбинского массива
(по Е. Б. Знаменскому, Л. М. Родионовой и М. М. Кахана)

| Минерал | Содержание минерала в породе, % | Содержание Nb и Ta в минерале, вес. % | | Nb/Ta | Количество Nb и Ta, приходящееся на минерал при пересчете на 1 г породы, γ | | Количество Nb и Ta, приходящееся на данный минерал, % * | | Общее содержание Nb и Ta в породе, % | | Nb/Ta |
|---------|---------------------------------|---------------------------------------|----|-------|--|----|---|----|--------------------------------------|----|-------|
| | | Nb | Ta | | Nb | Ta | Nb | Ta | Nb | Ta | |
| | | | | | | | | | | | |

Порфировидный биотитовый гранодиорит, проба 244, Асу-Булак

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------|---------------------|---------------------|------|------|-----|------|------|---------------------|---------------------|------|
| Биотит | 13,00 | $9,6 \cdot 10^{-3}$ | $7,6 \cdot 10^{-4}$ | 12,0 | 12,5 | 1,0 | 60,0 | 50,0 | | | |
| Ильменит | 0,30 | $8,6 \cdot 10^{-2}$ | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | 6,6 | 2,6 | 0,4 | 12,5 | 20,0 | | | |
| Циркон | 0,26 | $7 \cdot 10^{-3}$ | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | — | — | 0,3 | — | 15,0 | | | |
| Сумма . . . | | | | | 15,1 | 1,7 | 72,5 | 85,0 | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | $2,0 \cdot 10^{-4}$ | 10,5 |

Порфировидный биотитовый гранит, проба 260, Миролубовский выступ

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|------|---------------------|---------------------|-----|------|------|------|------|---------------------|---------------------|-----|
| Биотит | 8,0 | $1,3 \cdot 10^{-2}$ | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | 7,2 | 10,1 | 1,44 | 68,0 | 65,5 | | | |
| Ильменит | 0,17 | $1,2 \cdot 10^{-1}$ | $2,1 \cdot 10^{-2}$ | 5,8 | 2,1 | 0,36 | 14,0 | 16,5 | | | |
| Сумма . . . | | | | | 12,2 | 1,8 | 82,0 | 82,0 | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $2,2 \cdot 10^{-4}$ | 6,8 |

Крупнозернистый биотитовый гранит, проба 246, г. Байга

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|------|---------------------|---------------------|-----|------|------|-------|------|---------------------|---------------------|-----|
| Биотит | 5,6 | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | $2,6 \cdot 10^{-3}$ | 7,7 | 11,2 | 1,45 | 86,0 | 72,5 | | | |
| Ильменит | 0,05 | $3,6 \cdot 10^{-1}$ | $6,4 \cdot 10^{-2}$ | 5,6 | 1,8 | 0,32 | 14,0 | 16,0 | | | |
| Сумма . . . | | | | | 13,0 | 1,77 | 100,0 | 88,5 | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | $2,0 \cdot 10^{-4}$ | 6,5 |

Крупнозернистый биотитовый гранит, проба 220, Чур-Чутсу

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|-----|---------------------|---------------------|-----|-----|------|------|------|---------------------|---------------------|-----|
| Биотит | 8,1 | $8,0 \cdot 10^{-3}$ | $9,5 \cdot 10^{-4}$ | 8,4 | 6,5 | 0,77 | 65,0 | 59,0 | | | |
| Ильменит | 0,1 | $1,7 \cdot 10^{-1}$ | $2,6 \cdot 10^{-2}$ | 6,5 | 1,7 | 0,26 | 17,0 | 20,0 | | | |
| Сумма . . . | | | | | 8,2 | 1,03 | 82,0 | 79,0 | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | 7,7 |

* По отношению к общему содержанию Nb и Ta в породе.

Взаимотношения ниобия и тантала с титаном в гранитоидах Калбинского района (пересчет данных Е. Б. Знаменского [51, 76])

| № пробы | Порода | Порода в целом | | | | Биотит | | | | Ильменит | | | |
|---------|--|--|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | Nb | | Ta | | Nb | | Ta | | Nb | | Ta | |
| | | $\frac{Nb_{дт} \times 10000}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Ta_{дт} \times 10000}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Nb_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Ta_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Nb_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Ta_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Nb_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Ta_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Nb_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Ta_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Nb_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Ta_{дт}}{Ti_{дт}}$ |
| | | $\frac{Nb_{дт} \times 10000}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Ta_{дт} \times 10000}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Nb_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Ta_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Nb_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Ta_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Nb_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Ta_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Nb_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Ta_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Nb_{дт}}{Ti_{дт}}$ | $\frac{Ta_{дт}}{Ti_{дт}}$ |
| 244 | Порфири- видный гра- нодиорит | 22 | 1,1 | 20 | 0,9 | 0,8 | 0,7 | 14 | 0,6 | 1,05 | 1,0 | | |
| 260 | Порфири- видный био- титовый гра- нит | 40 | 3,0 | 37 | 0,9 | 2,6 | 0,9 | 20 | 0,5 | 1,6 | 0,5 | | |
| 246 | Крупно- зернистый биотитовый гранит | 52 | 3,7 | 55 | 1,0 | 3,7 | 1,0 | 60 | 1,1 | 5,3 | 1,4 | | |
| 220 | Крупно- зернистый биотитовый гранит | 22 | 1,4 | 19 | 0,9 | 1,2 | 0,9 | 27 | 1,2 | 2,1 | 1,5 | | |

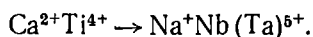
Наиболее важным обстоятельством, которое устанавливается при анализе данных этой таблицы, является то, что коэффициенты концентрации ниобия и тантала в биотитах и ильменитах всех анализировавшихся пород оказались практически одинаковыми и близкими к 1.

Таким образом, изоморфные возможности ниобия и тантала в этих минералах одинаковы.

Отсутствие исследований о распределении ниобия и тантала в минералах ортитоносных гранитов очень затрудняет решение вопроса о концентрировании этих элементов в сфене.

Способность сфена к концентрированию ниобия и тантала может быть оценена пока только косвенно, путем анализа данных о химическом составе этих минералов.

Для сфенов наиболее вероятной является следующая схема изоморфного замещения:



Относительная изоморфная емкость сфенов в отношении ниобия и тантала может быть оценена при соответствующем пересчете данных Н. И. Забавниковой [69]. Вычисленные нами отношения атомных количеств Nb/Ti и Ta/Ti в проанализированных ею сфенах приведены в табл. 61.

Таблица 61

Отношения ниобия и тантала с титаном в некоторых сфенах (пересчет данных Н. И. Забавниковой)

| Порода, из которой выделен сфен | Место взятия образца | Nb _{ат} × 10 000 | Ta _{ат} × 10 000 |
|--|----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | Ti _{ат} | Ti _{ат} |
| Рисчоррит | Хибины | 120 | 3,7 |
| Миаскит | Урал | 307 | 8,0 |
| Эгириновый сфенит | Урал | 118 | 7,1 |
| Пегматоидный роговообманковый пироксенит | Ариканда | 157 | 15 |
| Щелочной пегматит | Кольский п-ов | 358 | 20 |
| Кислый пегматит | Алдан | 116 | 8,6 |
| Гранит | Забайкалье, Боршевочный кряж | 167 | — |
| Гранит | Средняя Азия, Кураминский хребет | 123 | — |

Эти косвенные данные показывают, что в сфенах замещение титана ниобием и танталом осуществляется легче, чем в биотите или ильмените. С этой точки зрения особенно показательными являются данные для сфенов из гранитоидов, в которых также отмечается весьма высокое значение отношения Nb_{ат}Ti_{ат}.

Концентрирование ниобия в сфенах из щелочных пород было отмечено Л. С. Бородиным [31].

Степень концентрирования ниобия и тантала в сферах может быть приблизительно оценена по отношению к средним содержаниям ниобия и тантала, а также титана в гранитоидах (по А. П. Виноградову) выраженных в атомных количествах.

При таком расчете отношение $Nb_{ат} \times 1000/Ti$ оказалось равно 44, а отношение $Ta_{ат} \times 1000/Ti_{ат} = 4,2$. Подобные значения отношений Nb/Ti и Ta/Ti , по-видимому, являются максимальными.

Некоторым подтверждением этому служит то, что в калбинских монацитоносных гранитоидах они несколько ниже ($Nb_{ат} \times 1000/Ti = 34$; $Ta_{ат} \times 1000/Ti = 2,3$).

Даже при максимальных значениях отношений Nb/Ti и Ta/Ti в гранитоидах коэффициент концентрации ниобия в сфенах будет, вероятно, равен 3, а тантала — 2.

Это обстоятельство весьма важно, ибо при таких коэффициентах концентрации сфен в ортитоносных гранитах будет являться минералом-концентратором ниобия и тантала.

Однако, характер распределения ниобия и тантала по минералам ортитоносных гранитоидов может быть выяснен только после установления особенностей распределения в них титана и количества его атомов, связанных в сфене.

Характер распределения титана по минералам ортитоносных гранитоидов выявляется при анализе некоторых данных С. Р. Ноккольдса и Р. Л. Митчелла для гранитоидов Западной Шотландии [100].

Результаты такого анализа для трех гранитоидов приведены в таблице 62.

Таблица 62

Распределение титана в некоторых ортитоносных гранитоидах комплекса Гарабала-Хилл (пересчет данных С. Р. Ноккольдса и Р. Л. Митчелла [100])

| Минерал | Содержание минерала в породе, % | Содержание Ti в минерале, % | % Ti, приходящий на данный минерал при пересчете на 1 г породе | Общее содержание Ti в породе, % | Примечание |
|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--|---------------------------------|---|
| Среднезернистый гранодиорит | | | | | |
| Биотит | 10,0 | 1,87 | 50,5 | | Принято теоретическое содержание Ti в соответствии с формулой |
| Роговая обманка | 11,0 | 1,00 | 30,0 | | |
| Сфен | 0,5 | 24,50 | 33,0 | | |
| Сумма | | | 113,5 | 0,37 | |
| Порфириовидный гранодиорит | | | | | |
| Биотит | 7,0 | 1,87 | 50,3 | | То же |
| Роговая обманка | 4,0 | 0,76 | 11,7 | | |
| Сфен | 0,5 | 24,50 | 48,0 | | |
| Сумма | | | 110,0 | 0,26 | |

К сожалению, далеко недостаточными являются данные для сфена. Содержание этого минерала в породах определено авторами приближенно, а содержание титана в нем экспериментально не определялось.

Количество титана, приходящееся на сфен в гранитоидах данного типа, было рассчитано нами и для гранитов Сусамырского батолита. При этом следует указать, что количество сфена было подсчитано по большим шлифам, а содержание титана в породе определено химически. Содер-

жание титана в сфене принято в соответствии с его теоретическим составом (24,5%).

Результаты пересчетов приведены в табл. 63.

Таблица 63

*Количество титана породы, приходящееся на сфен в гранитоидах
Сусамырского батолита*

| Порода | Место взятия образца | Содержание Ti в породе, вес. % | Количество сфена в породе, % | % Ti, приходящийся на сфен при пересчете на 1 г породы |
|-------------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------------|--|
| Порфиридный гранодиорит | Хребет Кавактау | 0,25 | 0,4 | 40 |
| То же | Сарыкамыш | 0,37 | 0,27 | 18 |
| Неравнозернистый гранит | Хребет Джумгол | 0,20 | 0,22 | 27 |
| Лейкократовый гранит | То же | 0,20 | 0,11 | 13 |
| Биотитовый гранит | Хребет Сусамыр | 0,22 | 0,11 | 12 |
| То же | Кавактау | 0,18 | 0,11 | 15 |

Учитывая наши данные о количестве титана, приходящееся на долю сфена в ортитоносных гранитах, а также данные, полученные по результатам С. Р. Ноккольдса и Р. Л. Митчелла [100], можно принять, что в среднем около 25% титана этих пород связано со сфеном.

Очевидно, что остальная часть атомов титана в этих гранитоидах связана преимущественно в виде изоморфной примеси в железомagneзиевых силикатах пород (биотите и роговой обманке).

При оценке распределения ниобия по минералам ортитоносных гранитов необходимо учитывать то, что коэффициент концентрации этого элемента в сфене может быть принят равным 3. Отсюда, следует, что в ортитоносных гранитах с ним может быть связано около половины ниобия. Остальная же часть атомов этого элемента последует за титаном в железомagneзиевых силикатах.

Распределение тантала несколько сложнее благодаря тому, что часть атомов этого элемента будет концентрироваться в цирксонах.

Последнее определяется тем, что в цирксонах преимущественно и в очень значительных размерах, по сравнению, с другими минералами гранитоидов, концентрируется тантал. По данным К. Ранкамы [256], максимальное содержание тантала в цирконе составляет 0,32%, в то время как концентрация ниобия в них не превышает 0,021%.

Можно полагать, что к сфену и циркону ортитоносных гранитоидов приурочится примерно половина тантала породы. Остальная его часть будет связана в железомagneзиевых силикатах.

Таким образом, в ортитоносных гранитах с акцессорными минералами будет связано больше тантала и ниобия, чем в монацитоносных. Для обоих типов гранитоидов неясным остается вопрос о количестве акцессорных тантало-ниобатов. По-видимому, образование этих минералов будет происходить преимущественно в гранитоидах с пониженными содержаниями титана.

Для характеристики геохимии ниобия и тантала в гранитоидах очень большое значение имеют данные о нахождении акцессорных тантало-ниобатов в гранитах Нигерии. При этом самым важным является происхождение обильных выделений колумбита и пироклора в этих породах, так как имеется целый ряд наблюдений и данных, которые заставляют сомневаться в первичномagneзическом происхождении этих минералов.

Одним из наиболее существенных доводов в пользу постмагматической природы колумбита является то, что участки с наиболее высокими концентрациями этого минерала встречаются не повсеместно среди одной из разновидностей гранитов, а сосредоточены в пределах правильно ориентированных зон, обычно совпадающих с направлениями более поздних разломов в гранитах.

Несмотря на сомнительность первичномагматического происхождения акцессорного колумбита в гранитоидах Нигерии, можно предполагать, что в кислых щелочных гранитах с низким содержанием темноцветных значительное количество атомов ниобия и тантала должно быть связано в виде акцессорных тантало-ниобатов.

Распространение ниобия и тантала по главным типам изверженных горных пород изучено пока еще очень мало. То же можно сказать и о данных по распространению этих элементов в гранитоидах. До настоящего времени наиболее многочисленные данные о содержаниях ниобия и тантала в различных породах были получены Г. Хевеши и его коллегами [155, 156], а также К. Ранкама [256, 257]. Только в последнее время некоторое количество данных о нахождении этих элементов в гранитоидах было получено Е. Б. Знаменским и его коллегами [51, 77]. Вместе с тем следует указать, что Е. Б. Знаменский [75], критически рассмотревший данные Г. Хевеши и К. Ранкама, убедительно показал, что по этим данным пока нельзя судить о среднем содержании ниобия и тантала в породах разного типа.

Рассматривая данные этих исследователей, следует указать, что результаты, полученные К. Ранкамой, более близки к действительности, чем данные Г. Хевеши, которые в настоящее время имеют, пожалуй, только исторический интерес.

Обобщенные данные К. Ранкама [257] о распространении ниобия и тантала в породах различного типа могут быть представлены в следующем виде (см. табл. 64).

Таблица 64

Содержание ниобия и тантала в породах различных типов (по К. Ранкама)

| Порода | Количество образцов | Содержание, μg | | Nb/Ta |
|---------------------------|---------------------|---------------------------|-----|-------|
| | | Nb | Ta | |
| Ультрасосновная | 14 | 16,0 | 1,0 | 16,0 |
| Габбро | 16 | 19,0 | 1,1 | 17,0 |
| Диорит | 6 | 3,6 | 0,7 | 5,2 |
| Гранит | 28 | 20,0 | 4,2 | 4,8 |

Эти данные К. Ранкама показывают, что в главных типах изверженных пород содержание ниобия практически не меняется. Исключением являются только диориты, в отношении которых необходимо уточнить данные. В случае тантала наблюдается некоторое обогащение им гранитов.

Отсутствие достаточного количества проверенных данных о содержании ниобия и тантала в гранитоидах не позволяет в настоящее время уверенно говорить о среднем содержании этих элементов в данном типе пород.

Однако для выявления геохимической истории этих элементов при процессах дифференциации гранитоидных магм очень интересными являются данные Е. Б. Знаменского, полученные для генетически связанной серии пород Калбинского района.

Результаты этого исследования, вместе с данными о распределении в гранитоидах титана, сведены в табл. 65.

Таблица 65

Содержание и соотношение титана, ниобия и тантала в биотитовых гранитах
Калбинского массива гор (по данным Е. Б. Знаменского [51, 76])

| Биотитовый гранит | Фаза внед- рения | Общее содержание в породе, вс. % | | | Nb _т × 10000 | Ta _{ат} × 10000 | Nb:Ta |
|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|--------|---------|-------------------------|--------------------------|-------|
| | | Ti | Nb | Ta | Ti _{ат} | Ti _{ат} | |
| Среднезернистый . . | I | 0,27 | 0,0016 | 0,00020 | 30 | 2,0 | 8,0:1 |
| Крупнозернистый . . | II | 0,17 | 0,0015 | 0,00022 | 46 | 3,4 | 6,8:1 |
| Мелкозернистый (шток) | IIIa | 0,10 | 0,0016 | 0,00037 | 76 | 9,3 | 4,3:1 |
| Мелкозернистый (дай- ка) | IIIб | 0,05 | 0,0013 | 0,00044 | 140 | 24,0 | 2,9:1 |

Данные табл. 65, прежде всего показывают, что в породах рассматриваемого ряда дифференциации абсолютное содержание ниобия изменяется очень мало, в то время как содержание тантала в наиболее поздних дифференциатах оказывается вдвое выше, чем в породах первой фазы.

В связи с этим закономерно уменьшается отношение ниобия и тантала от 8 до 2,9. Весьма интересно так же изменение отношений ниобия и тантала к титану. Для обоих редких элементов наблюдается закономерное и значительное увеличение этих отношений в кислых дифференциатах. Последнее связано прежде всего с уменьшением содержания титана в ряду исследованных пород.

Увеличение отношений между ниобием, танталом и титаном имеет очень большое значение для понимания геохимии этих элементов в процессах дифференциации магм. Это значит, что несмотря на кристаллохимическую близость к титану, эти редкие элементы концентрируются в остаточных расплавах в несколько большей степени, чем титан. Последнее определяет геохимическую независимость от титана определенной части атомов ниобия и тантала в процессах дифференциации магм и возможность их концентрирования в кислых остаточных расплавах. При этом тантал накапливается в остаточных магмах в несколько большей степени, чем ниобий.

Недостаточность фактического материала по геохимии ниобия и тантала в магматическом процессе не позволяет сформулировать достаточно обоснованные полные выводы о закономерностях поведения этих элементов при процессах дифференциации и кристаллизации магм.

В настоящее время может быть сделан ряд лишь предварительных выводов, характеризующих поведение этих элементов в магматическом гранитном процессе только в общих чертах.

Благодаря кристаллохимическим связям с титаном, основная масса ниобия и тантала гранитоидов входит изоморфно в титановые минералы или те минералы, в которых изоморфная примесь титана играет значительную роль. При этом в случае монацитоносных гранитов главным минералом-носителем ниобия и тантала оказывается биотит. Значительно меньшее количество ниобия и тантала связано с ильменитом. В ортитоносных гранитах, по-видимому, не менее половины ниобия и тантала должно быть приурочено к сфену, который, вероятно, является концентратором этих редких элементов. Остальная часть атомов ниобия и тантала приходится на железомagneйные силикаты.

Распределение тантала по минералам гранитоидов осложнено тем, что часть его атомов концентрируется в цирконе.

В щелочных гранитах некоторая часть атомов ниобия и тантала, по-видимому, будет связана в виде аксессуарных тантало-ниобатов. В ходе процессов дифференциации общее содержание ниобия и тантала, по-видимому, не испытывает существенных изменений. Только для тантала возможно незначительное его концентрирование в более кислых дифференциатах.

В целом распределение ниобия и тантала в гранитоидах изучено далеко недостаточно. Для понимания всех особенностей поведения этих элементов при процессах кристаллизации и дифференциации магм необходимо продолжение исследований по распределению ниобия и тантала в породах разного типа, а также накопление достоверного статистического материала о распространенности этих элементов в различных породах.

3. ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ

Геохимия циркония и тесно связанного с ним гафния в изверженных горных породах имеет много общих черт с геохимией редкоземельных элементов, но значительно проще и определеннее. Особенно это касается распределения циркония и гафния в гранитоидах, где главным минералом-носителем и минералом-концентратором этих элементов является циркон.

Свойства циркония и гафния, характеризующие их в качестве типичных аксессуарных элементов гранитоидов, определяются положением этих элементов в периодической таблице Д. И. Менделеева. Обладая в значительной степени основными свойствами (особенно в кислых магмах) цирконий очень долго удерживается в расплаве в виде многовалентного катиона, который кристаллохимически не может быть связан ни с одним из породообразующих элементов.

В результате, не имея возможности войти в силикатные структуры благодаря размеру и заряду своего иона, цирконий только на заключительных этапах кристаллизации гранитоидных магм, при значительном повышении своей концентрации в остаточном расплаве, образует самостоятельный минерал циркон ($ZrSiO_4$). Только в щелочных магмах этот элемент ведет себя, по-видимому, несколько иначе.

Как многократно отмечалось различными исследователями, геохимическая история гафния теснейшим образом связана с историей циркония, с которым этот редкий элемент имеет близкие химические и кристаллохимические свойства. В результате гафний маскируется в циркониевых и цирконсодержащих минералах в виде изоморфной примеси. Отношение Zr/Hf в различных изверженных горных породах, по данным В. М. Гольдшмидта, колеблется в сравнительно узких пределах (от 200 до 25). В отдельных типах пород пределы колебания этого отношения еще больше сближаются. В частности, отношение Zr/Hf в цирконе из гранитоидов, по данным того же исследователя, колеблется всего от 50 до 25.

По геохимии циркония в изверженных горных породах в настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал. При этом необходимо заметить, что изучение развивается в трех направлениях. С одной стороны, проводятся исследования, характеризующие распространение циркония в различных породах и минералах, а также в генетически связанных сериях пород. Это производится преимущественно путем полуколичественного спектрального анализа [100, 240] и только в последнее время стало осуществляться более точными методами [190]. Другое направление исследований ставит своей целью систематическое изучение отношения Zr/Hf в различных геологических образованиях и

прежде всего в циркониевых минералах различного генезиса. Исследователи, работающие в этом направлении, полагают, что изменения отношения Zr/Hf должны свидетельствовать об особенностях процессов, приводящих к образованию минералов с различной величиной этого соотношения [151, 166].

Наконец, исследователи, работающие в третьем направлении, занимаются изучением морфологии и состава циркониевых минералов, и прежде всего циркона, к которому приурочена основная масса циркония гранитных пород.

Характеризуя распределение циркония по минералам гранитоидов, следует указать, что приуроченность основной массы циркония к циркону гранитоидов принимается большинством исследователей, но строго количественно еще не доказана.

Не вносит определенности в этот вопрос и тот баланс циркония по мономинеральным фракциям, который был изучен Х. Дегенхардтом [190] (см. табл. 66).

Таблица 66

Распределение циркония в граните Вурмберга из Гарца, Германия (по Х. Дегенхардту)

| Минерал | Содержание минерала в породе, % | Содержание Zr в минерале, γ | Количество Zr породы, приходящееся на минерал при пересчете на 1 г породы, γ | % Zr породы, приходящийся на данный минерал | Общее содержание Zr в породе, γ | Примечание |
|---|---------------------------------|------------------------------------|---|---|--|---|
| Полевой шпат (20% олигоклаза и 45% ортоклаза) | 65 | 35 | 23 | 15,5 | | |
| Биотит | 5 | 900 | 45 | 30,0 | | С включениями циркона Ориентировочные данные |
| Циркон | Не определялся | Не определялся | 72 | 48,0 | | |
| Сумма | | | 150 | | 150 | |

Естественно, что положение циркония в кварце и полевых шпатах из этого гранита является весьма неопределенным. Однако, как показывают исследования этого автора, в полевых шпатах различного генезиса содержится обычно 25—20 γ циркония. Вместе с тем даже при тех сравнительно высоких содержаниях циркония, которые наблюдаются в кварце и полевых шпатах из гранита Вурмберга, с указанными минералами оказывается связанным всего около 20% циркония породы.

Содержание циркония в биотитах, по данным Х. Дегенхардта, колеблется в очень больших пределах. Так, в биотите из пегматита (Шварцвальд) содержание циркония составляет всего 33 γ/g минерала, а в биотитах из гранитов Кенигскопфа и Вурмберга — 463 и 900 γ/g соответственно.

С. Р. Ноккольдс и Л. Р. Митчелл [100], изучавшие полуколичественно содержания циркония в биотитах некоторых изверженных пород Зап. Шотландии, нашли, что в восьми биотитах в среднем содержится 40 γ/g минерала при колебании содержаний от 15 до 100 γ .

Можно думать, что высокие концентрации циркония в биотитах в значительной степени связаны с наличием в этих минералах включений циркона, которые очень часто наблюдаются под микроскопом. Поэтому в балансе Д. Дегенхардта [190] по крайней мере 75% циркония породы, по-видимому, связано с цирконом.

При анализе мономинеральных фракций некоторых гранитоидов Западной Шотландии на редкие элементы С. Р. Ноккольдс и Р. С. Митчелл нашли, что кроме биотитов, значительные концентрации циркония наблюдаются в роговых обманках и сфенах, а также в некоторых апатитах. Однако, со всеми этими минералами оказывается связанным всего 5—10% циркония породы. Можно полагать, что и в этих случаях оставшаяся масса циркония связана с включениями циркона.

Косвенным подтверждением этому могут являться данные И. М. Липовой и др. по распределению циркония и гафния в гранитоидах Верхнеисетской интрузии на Урале, нашедших, что отношение Zr/Hf в этих породах и цирконах из них одинаково (см. табл. 67).

Таблица 67

Отношение Zr/Hf в некоторых гранитоидах и цирконах из них (по И. М. Липовой, И. Д. Шевалеевскому и А. М. Тузовой)

| Порода | Место взятия образца | Zr/Hf в породе | Zr/Hf в цирконе данной породы |
|------------------|----------------------|------------------|---------------------------------|
| Кварцевый диорит | Урал | 45 | 41 |
| То же | » | 40 | 40 |
| Гранодиорит | » | 41 | 42 |
| Адамеллит | » | 44 | 45 |
| » | » | 39 | 38 |
| Гранит-порфир | » | 48 | 50 |
| Гранодиорит | Вост. Казахстан | 50 | 49 |
| Гранит щелочной | То же | 33 | 34 |

Представляется, что подобная тождественность отношений Zr/Hf возможна только в том случае, если основная масса циркония и следующего за ним гафния приурочена к выделениям циркона.

Вместе с тем необходимо учитывать, что ряд других минералов изверженных горных пород также концентрирует цирконий в значительных количествах. В частности, по наблюдениям Х. Дегенхардта [190] и других исследователей [100], весьма высокими содержаниями циркония отличаются некоторые пироксены и амфиболы, а также некоторые минералы титана (см. табл. 68).

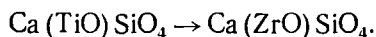
Таблица 68

Содержание циркония в некоторых минералах изверженных горных пород

| Минерал | Количество анализов, из которых выводилось среднее содержание | Содержание Zr , γ/g | Автор |
|---------------------|---|------------------------------|-----------------------------------|
| Эгирин | 3 | 3600 | Х. Дегенхардт |
| Роговая обманка . . | 4 | 100 | » |
| То же | 8 | 100 | С. Р. Ноккольдс, Р. Л. Митчелл |
| Сфен | 4 | 1100 | Х. Дегенхардт |
| » | 5 | 1000 | С. Р. Ноккольдс, Р. Л. Митчелл |
| Ильменит | 3 | 200 | Х. Дегенхардт |
| Рутил | 2 | 1700 | » |

Нахождение значительных количеств циркония в пироксенах и особенно в эгирине требует дальнейшего изучения. Возможно, что одной из причин подобного концентрирования циркония в эгирине является присутствие там титана, который, по-видимому, может изоморфно замещаться цирконием в ограниченных количествах.

Высокие содержания циркония в сфене могут быть объяснены его взаимозамещением с титаном:



Кристаллохимическими связями с титаном можно объяснить и высокие содержания циркония в других титановых минералах, особенно в рутиле. Однако вхождение циркония во все эти минералы в качестве изоморфной примеси еще должно быть доказано. Вместе с тем можно полагать, что при количественном учете распределения циркония по мономинеральным фракциям гранитоидов основная его масса будет приурочена к циркону.

Учитывая это обстоятельство, многим исследователям представляется весьма важным изучение отношения Zr/Hf в цирконах из различных гранитоидов.

Изучение отношений Zr/Hf в цирконах из гранитоидов Сев. Киргизии было проведено А. В. Костериным, В. Н. Зуевым и И. Д. Шевалеевским [166] (см. табл. 69).

Таблица 69

Отношение Zr/Hf в цирконах некоторых изверженных пород сев. Киргизии (по данным А. В. Костерина, В. Н. Зуева и И. Д. Шевалеевского)

| Порода | Интрузивный цикл | Количество образцов | Среднее отношение Zr/Hf в цирконе |
|--|------------------|---------------------|--|
| Гнейсовидный аляскитовый гранит | Протерозойский | 3 | 36 |
| Габбро | Каледонский | 2 | 71 |
| Диорит | | 2 | 62 |
| Гранодиорит | | 3 | 58 |
| Порфиroidный биотит-роговообманковые граниты | | 4 | 46 |
| Розовый роговообманково-биотитовый гранит | Варисский | 2 | 45 |
| Сленит | | 4 | 44 |
| Аляскитовый гранит | | 7 | 36 |
| Гидротермальная жила | | 3 | 29 |

Несмотря на ограниченное количество анализов, можно согласиться с выводами авторов о том, что цирконы из пород одного состава имеют сходные величины отношения Zr/Hf . Как видно, цирконы биотит-роговообманковых гранитов каледонского и варисского возраста имеют одинаковое значение отношения Zr/Hf .

То же можно сказать о цирконах из аляскитовых гранитов протерозойского и варисского цирконов. Вместе с тем данные этих исследователей показывают, что в ряду генетически связанных пород наблюдается некоторое понижение отношения Zr/Hf в цирконах из более кислых дифференциатов. Впервые это было отмечено Д. Гооттфридом и др. [166] на примере цирконов из гранитоидов Южно-Калифорнийского ба-

толита США. Данные этих исследователей могут быть представлены в следующем виде (в скобках указано число исследованных образцов):

| | Zr/Hf |
|---|-------|
| Кварцевый диорит (8) | 62 |
| Гранодиорит (6) | 52 |
| Кварцевый монзонит и гранит (5) | 41 |

Приведенные выше данные об изменении отношения Zr/Hf в цирконах из генетически связанных серий пород показывают, что в ходе магматической дифференциации остаточные расплавы и кристаллизующиеся из них цирконы несколько обогащаются гафнием. Однако это отношение ни в коей мере не может служить возрастным признаком для разновозрастных магматических комплексов.

Многие исследователи [151, 166] пытались связать увеличение содержания гафния в цирконах с увеличением радиоактивности последних. Такой вывод еще совсем недавно делал Д. Готтфрид и др. [166], основываясь на примере гранитоидов Южно-Калифорнийского батолита, хотя А. И. Тугаринов и др. [151] на примере гранитоидов Украины показали, что иногда увеличение содержания гафния сопровождается понижением содержания урана.

Однако необходимо отметить, что А. И. Тугаринов и др. [151] основывали свой вывод на данных анализов цирконов из генетически не связанных образований. Между тем необходимо иметь в виду, что в данном случае речь должна идти не о кристаллохимической или геохимической связи гафния и урана, а об их сходной геохимической истории в процессах дифференциации магм. Как было показано выше, в процессе дифференциации гранитных магм уран накапливается в кислых дифференциатах. В этих же дифференциатах в несколько большей степени возрастает роль гафния. В результате цирконы, кристаллизующиеся из таких расплавов, должны быть несколько обогащены и ураном и гафнием.

Таблица 70

Содержание циркония в главных типах изверженных горных пород

| Район мира | Содержание Zr, γ/g | | | Автор |
|---|--------------------|------------------|----------------------|--|
| | Габбро | Диорит и тоналит | Гранодиорит и гранит | |
| Финляндия | — | — | 170 (13) | Т. Г. Сахама [263] |
| Шотландия | 70 (5) | 190 (11) | 230 (15) | С. Р. Ноккольдс Р. Л. Митчелл [100] |
| Гренландия | 25 (7) | — | 240 (2) | Л. Р. Уэйджер и Р. Л. Митчелл [181] |
| США, Новая Англия | — | — | 320 (6) | Д. А. Шимер [100] |
| США, Калифорния | 90 (2) | 140 (8) | 140 (13) | С. Р. Ноккольдс и Р. Аллен [240] |
| США, разные р-ны | 100 (1) | — | 170 (1) | Л. Х. Аренс [181] |
| Германия, Норвегия и Финляндия | 110 (7) | 90 (7) | 170 (11) | Х. Дегенхардт [190] |
| Англия | 20 | — | 100 | Батлер [187] |
| СССР, Урал | — | 125 (2) | 85 (10) | И. М. Липова и др. [166] |
| Среднее | 70 | 140 | 180 | |

Примечание. В круглых скобках указано число анализировавшихся образцов.

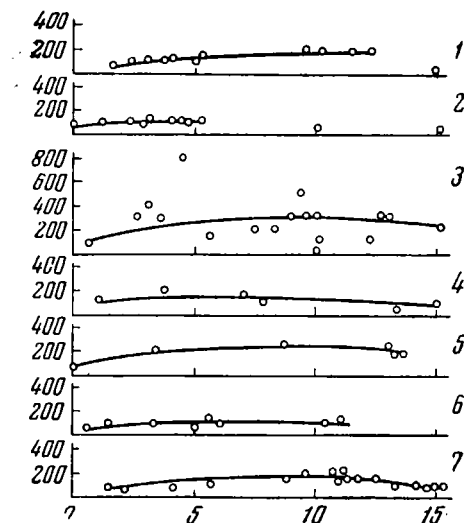
Количественные данные о нахождении циркония в различных изверженных горных породах сравнительно немногочисленны.

Первая сводка о распространенности циркония в изверженных горных породах была сделана П. Пятницким. В дальнейшем новое обобщение данных было произведено А. П. Виноградовым [42]. Однако в последнее время появился ряд интересных исследований по цирконию. В первую очередь это относится к исследованию Х. Дегенхардта [190]

о геохимическом распространении циркония в литосфере, а также к ряду исследований по геохимии редких элементов в генетически связанных сериях пород [100, 240]. Использование всех этих новых данных дает возможность представить распределение циркония по главным типам изверженных горных пород в несколько ином виде (см. табл. 70).

Как видно из данных табл. 70, содержание циркония в главных типах изверженных горных пород изменяется сравнительно мало. Наибольшее различие наблюдается между содержанием циркония в габброидах и диоритах, хотя по данным некоторых исследователей такого различия не отмечается (Х. Дегенхардт).

В ряду диориты — гранодиориты — граниты наибольшее содержание циркония характерно для гранодиоритов. В результате среднее содержание циркония в гранодиоритах и гранитах оказывается несколько выше, чем в диоритах.



Фиг. 16. Вариационные кривые содержания циркония для некоторых магматических серий (по С. Р. Ноккольдсу и Р. Аллену):

1 — Крейтер-Лейк; 2 — Малые Антильские о-ва; 3 — Каледониды Шотландии; 4 — восточная часть центральной Сьерры-Невады; 5 — нагорье Медисон-Лейк; 6 — Лассен-пик; 7 — Южно-Калифорнийский батолит

Для установления особенностей геохимической истории циркония в процессах дифференциации магматических очагов весьма большое значение имеют данные о его распространении в генетически связанных сериях пород. С. Р. Ноккольдс и Р. Аллен [240] провели полуколичественное изучение распространения ряда редких и рассеянных элементов, и в том числе циркония, в некоторых генетически связанных сериях пород. Результаты изучения распределения циркония в этих породах представлены на фиг. 16, где по оси абсцисс отложены значения функции $[(1/3 \text{ Si} + \text{K}) - (\text{Ca} + \text{Mg})]$, применяемой С. Р. Ноккольдсом и Р. Алленом для характеристики ряда дифференциации. По оси ординат отложены величины содержания циркония в породе в $\gamma/2$.

Как отмечают эти исследователи, «поведение» циркония во всех сериях обычно одинаково, хотя количество присутствующего циркония и изменяется от серии к серии. В общем содержание циркония незначительно в основных дифференциатах каждой серии, а затем нарастает и становится более или менее постоянным, обнаруживая тенденцию к падению в кислых дифференциатах серии.

Данные о распространении в гранитоидах гафния практически отсутствуют. Основываясь на отношении Zr/Hf в цирконах гранитоидов можно полагать, что этого редкого элемента в породах будет обычно

примерно в 50 раз меньше, чем циркония. Вместе с тем некоторое уменьшение отношения Zr/Hf в цирконах кислых дифференциатов свидетельствует о незначительном накоплении гафния в этих членах магматических комплексов по сравнению с цирконием.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Данные о распределении в гранитоидах некоторых акцессорных элементов раскрывают ряд закономерностей в их геохимической истории на магматическом этапе.

Прежде всего эти данные показывают, что значительная часть атомов этих элементов приурочена к акцессорным минералам.

Это особенно характерно для редкоземельных элементов и иттрия, а также для циркония и гафния. Распределение ниобия и тантала оказывается несколько более сложным.

В гранитоидах с различными комплексами акцессорных минералов (ортитоносные и монацитоносные) распределение акцессорных элементов существенно различается. Прежде всего в монацитоносных и ортитоносных гранитоидах наблюдается различное распределение редкоземельных элементов иттрия и титана, а вслед за последним ниобия и тантала. В монацитоносных гранитах основным редкоземельным минералом является монацит, титановые минералы представлены ильменитом и рутилом. В ортитоносных гранитах главным редкоземельным минералом является ортит, титановые минералы представлены преимущественно сфеном.

Особенности распределения акцессорных элементов по минералам гранитоидов этих двух типов в значительной степени зависят от структуры образующихся минералов.

Особенности кристаллохимических свойств иттрия и редкоземельных элементов, следующих за ним, обуславливают предпочтительное их накопление в тех минералах, где эти элементы могут иметь координационные числа 6—8. Редкоземельные элементы цериевой группы стремятся накапливаться в тех минералах, где они имеют координационные числа 8—12.

В связи с этим в ортитоносных гранитах иттрий и следующие за ним редкоземельные элементы, по-видимому, преимущественно концентрируются в виде изоморфной примеси в сфене, роговой обманке, цирконе и апатите, в то время как основная масса атомов редкоземельных элементов цериевой группы приурочена к ортиту.

В монацитоносных гранитах основная масса цериевых редких земель приурочена к монациту. Некоторое их количество обычно связано с полевыми шпатами. Иттриевые редкие земли и иттрий в монацитоносных гранитах, по-видимому, приурочены к полевым шпатам, монациту, циркону и апатиту. Вместе с тем некоторое их количество, вероятно, может быть связано с ксенотимом или иттротитанатами.

Распределение ниобия и тантала в монацитоносных и ортитоносных гранитах, по-видимому, несколько различается.

В монацитоносных гранитах основная масса атомов титана приурочена к биотиту. В связи с тем, что коэффициенты концентрации ниобия и тантала в биотитах и ассоциированных с ними ильменитах равны, основная масса атомов этих элементов оказывается приуроченной к биотиту.

С ильменитом обычно связано не больше 15—20% атомов этих элементов.

В ортитоносных гранитах благодаря высокому коэффициенту концентрации ниобия и тантала в сфене, около половины атомов этих эле-

ментов должно быть приурочено к данному минералу, несмотря на то, что с ним связана всего 1/4 титана породы. Остальная часть атомов ниобия и тантала будет связана с роговой обманкой и биотитом, где они изоморфно замещают титан, а также с цирконом (для тантала).

В гранитоидах и особенно в щелочных их разновидностях некоторая часть атомов ниобия и тантала может быть связана в виде акцессорных тантало-ниобатов (колумбит, пирохлор и т. д.).

Весьма типичными акцессорными элементами являются цирконий и следующий за ним гафний. Основная масса атомов этих элементов в гранитоидах, по-видимому, сконцентрирована в цирконе.

Роль породообразующих минералов в распределении циркония в гранитоидах изучена недостаточно.

Особенности распределения акцессорных элементов в гранитоидах показывают, что они геохимически не связаны ни с одним из породообразующих элементов. Поэтому в ходе дифференциации магматических очагов гранитоидного состава, как правило, не происходит значительных колебаний содержания акцессорных элементов в генетически связанных сериях пород.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАНИТОИДАХ

Группа рассеянных элементов, характеризующихся весьма отчетливо выраженными литофильными свойствами, обладает рядом общих геохимических особенностей поведения на магматическом этапе их истории. С этой точки зрения, пожалуй, наиболее важным является то, что каждый из них в своей геохимической истории весьма близко связан с одним или несколькими пороодообразующими элементами. С другой стороны, в их геохимии большую роль играют летучие, особенно в конце магматического и в постмагматическом процессах.

Кристаллохимическая и геохимическая близость рассеянных элементов с петрогенными определяет характер их распределения по минералам пород в процессе кристаллизации последних. Главной особенностью распределения элементов является то, что они находятся в породах почти исключительно в виде изоморфной примеси в пороодообразующих минералах.

Как уже указывалось, к группе рассеянных элементов мы относим литий, рубидий, цезий, бериллий, стронций, барий, скандий, галлий и германий. Кроме того, к этой же группе могут быть отнесены таллий и ванадий.

В настоящей работе будут рассмотрены особенности распределения в гранитоидах лития, рубидия, таллия, галлия и германия, которые являются типичнейшими представителями этой группы и в своей геохимической истории тесно связаны с важнейшими петрогенными элементами. Хорошо известно сходство кристаллохимических свойств лития и магния, рубидия и калия, галлия и алюминия, германия и кремния.

Вместе с тем пример этих пар особенно наглядно показывает, что распределение рассеянных элементов по минералам гранитоидов определяется не только их индивидуальными кристаллохимическими свойствами (ионный радиус, заряд иона и характер связи), но также особенностями структуры пороодообразующих минералов и количественными соотношениями последних в различных гранитоидах.

Влияние структуры пороодообразующих минералов на характер распределения рассеянных элементов оказалось, как нам удалось установить, весьма значительным. В ряде случаев оно оказывается решающим фактором геохимической истории элементов в магматическом процессе.

Изучение геохимии лития, рубидия, таллия, галлия и германия в гранитоидах Сусамырского батолита ставило задачу выявления основных закономерностей их поведения в процессах кристаллизации и дифференциации крупного магматического очага гранитоидного состава.

Анализ всех имеющихся в настоящее время данных по геохимии рассеянных элементов в изверженных горных породах и результатов наших экспериментальных исследований позволил выявить некоторые новые

общие закономерности их геохимической истории на магматическом этапе.

Изучение геохимии лития, рубидия, галлия, таллия и германия в гранитоидах дает достаточно ясное представление об особенностях поведения редких элементов этой группы в магматическом процессе. При этом количественный подход к оценке характера их распределения и выявленные благодаря такому подходу закономерности дают возможность достаточно уверенно предсказывать особенности поведения данных редких элементов при кристаллизации и дифференциации гранитоидных магм различного состава.

Естественно, что в обобщающей работе мы не могли описывать многие из элементов с той степенью детальности, которая была возможна, исходя из наличия фактического материала, в то же время при изложении ряда вопросов мы не избежали некоторой схематичности в связи с тем, что далеко не весь привлеченный фактический материал других исследователей имеет равную ценность и достоверность. Это особенно относится к сопоставлению отдельных анализированных образцов изверженных горных пород и породообразующих минералов подобранных некоторыми авторами в значительной степени случайно и без геологической характеристики.

1. ЛИТИЙ

Особенности распределения лития в изверженных горных породах изучались многими исследователями.

Уже на первых этапах исследований В. М. Гольдшмидт, а за ним Л. В. Штрок отметили тесную геохимическую связь лития с магнием и в меньшей степени с двухвалентным железом. В случае лития мы имеем пример того, что геохимические связи двух элементов определяются не близостью их химических свойств, а кристаллохимическим сходством.

Имея сходный, преимущественно ионный, тип связи с кислородом, эти элементы обладают близкими размерами ионных радиусов ($\text{Li}^+ - 0,78 \text{ \AA}$; $\text{Mg}^{2+} - 0,78 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{2+} - 0,83 \text{ \AA}$ по В. М. Гольдшмидту).

Как отмечает Л. В. Штрок [275], литий, концентрируясь в железомagneйевых силикатах в то же время резко накапливается в кислых породах, причем, по данным этого автора, отношение лития к магнию в ряду дифференциации закономерно увеличивается от основных пород к кислым.

Таким образом, геохимическая история лития на магматическом этапе противоречива. С одной стороны, он кристаллохимически связан с магнием и при кристаллизации пород уходит в качестве изоморфной примеси в железомagneйевые силикаты, а с другой — в ряду нормальных гранитоидов при уменьшении содержания магния концентрация лития возрастает. Причина этого вскрывается при анализе данных о нахождении лития в минералах гранитоидов и прежде всего в их темноцветных компонентах.

Несмотря на полуколичественный характер исследований С. Р. Ноккольдс и Р. Л. Митчелл [100], а также Р. А. Хауи [221] предприняли успешные попытки установления баланса распределения лития по мономинеральным фракциям гранитоидов. Вслед за ними количественное изучение распределения лития по минералам было проведено нами на примере гранитоидов Сусамырского батолита*.

* Определение содержаний лития в породах и минералах Сусамырского батолита проводилось методом фотометрии пламени.

Содержание лития в минералах гранитоидов Сусамырского батолита

| Минерал | Содержание минерала в породе, всс. % | Содержание Li в минерале, | | Количество Li, приходящееся на минерал при пересчете на 1 г породы | Общее содержание Li в породе, γ/g |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|------|--|--|
| | | γ/g | % | | |
| Тоналит, хр. Сев. Кавактау | | | | | |
| Кварц | 19,0 | 3,0 | 3,0 | 0,6 | |
| Плагиоклаз | 55,0 | 7,5 | 19,0 | 4,1 | |
| Калиевый полевой шпат | 12,0 | 1,0 | 0,5 | 0,1 | |
| Биотит | 10,0 | 109,0 | 49,5 | 10,9 | |
| Роговая обманка | 4,2 | 12,0 | 2,0 | 0,5 | |
| Сумма | | | 74,0 | 16,2 | 22 |
| Биотитовый гранит, хр. Сев. Кавактау | | | | | |
| Кварц | 34,0 | 3 | 7,0 | 1,0 | |
| Плагиоклаз | 25,0 | 7 | 12,0 | 1,8 | |
| Калиевый полевой шпат | 36,0 | 2 | 4,5 | 0,7 | |
| Биотит | 3,6 | 267 | 64,0 | 9,6 | |
| Роговая обманка | 1,0 | 20 | 1,5 | 0,2 | |
| Сумма | | | 89,0 | 13,3 | 15 |

Как видно из данных табл. 71, в изучавшихся гранитоидах 50—60% лития связано в биотите. Концентрация его в этом минерале примерно в 5 и 15 раз выше, чем общее содержание в породе.

В других минералах породы его много меньше. Из светлых минералов наибольшее содержание лития имеют плагиоклазы, а наименьшие — калиевые полевые шпаты. Возможно, что это свидетельствует о некоторых геохимических связях лития с натрием.

Особенно важным является тот факт, что в роговых обманках исследованных гранитоидов содержание лития оказалось в среднем в 10 раз ниже, чем в биотитах, которые ассоциируются с ними.

В результате с роговыми обманками оказалось связано всего около 2% лития породы.

Таким образом, литий концентрируется в железомagneиных силикатах гранитоидов в неодинаковой степени.

Основным его минералом-концентратом и минералом-носителем является биотит. Иными словами, литий связан кристаллохимически не со всем магнием породы, а только с той частью его атомов, которая идет на постройку биотита.

Этот характер распределения лития по минералам гранитоидов устанавливается также по данным других исследователей.

В табл. 72 приведены данные, характеризующие распределение лития по минералам гранитоидов с различным содержанием этого элемента.

Однако во всех трех случаях основная часть лития породы приурочена к биотиту. При этом в гранодиорите из Вост. Забайкалья с высоким содержанием лития (120 γ/g) биотит отличается чрезвычайно высоким содержанием этого элемента (900 γ/g).

Содержание лития в минералах некоторых гранитоидов

| Минерал | Содержание минерала в породе, вес. % | Содержание Li в минерале | | Количество Li, соответствующее на минерал при пересчете на 1 г породы, γ | Автор |
|---|--------------------------------------|--------------------------|-------|---|---|
| | | $\gamma/2$ | % | | |
| Среднезернистый гранодиорит Шотландия, комплекс Гарабал-Хилл | | | | | |
| Общее содержание Zl — 30 γ | | | | | |
| Кварц | 20 | — | — | — | С. Р. Ноккольдс, Р. Л. Митчелл [100] |
| Плагиоклаз | 47 | ? | 3,3 | 1 | |
| Калиевый полевой шпат | 10 | — | — | — | |
| Роговая обманка | 11 | 15 | 5,5 | 1,7 | |
| Биотит | 10 | 250 | 83,3 | 25,0 | |
| Сумма | | | 92,1 | 25,7 | |
| Гранодиорит Вост. Забайкалье | | | | | |
| Общее содержание Li — 120 γ | | | | | |
| Кварц | 31 | 10 | 2,6 | 3,1 | Н. Е. Залашко- ва [72] |
| Полевые шпаты | 53 | 40 | 17,6 | 21,2 | |
| Роговая обманка | 7 | 90 | 5,2 | 6,3 | |
| Биотит | 9 | 900 | 67,5 | 81,0 | |
| Сумма | | | 92,9 | 111,6 | |
| Гранодиорит Бонсал Южно-Калифорнийский батолит США | | | | | |
| Общее содержание Li — 05 γ | | | | | |
| Плагиоклазы и кварц | 76 | 3 | 15,3 | 2,3 | Н. Сен, С. Р. Нок- кольдс, Р. Аллен [267] |
| Калиевый полевой шпат | 14 | 2 | 2,0 | 0,3 | |
| Роговая обманка | 2 | 5 | 0,7 | 0,1 | |
| Биотит | 7 | 175 | 82,0 | 12,3 | |
| Сумма | | | 100,0 | 15,0 | |

Данные таблицы показывают, что и в этих гранитоидах содержание лития в роговых обманках в 10—30 раз меньше, чем в биотитах. В результате даже при равных количествах этих двух минералов в породе (среднезернистый гранодиорит) с биотитом связано свыше 80% лития породы, а с роговой обманкой всего 5%.

Приведенные данные прежде всего показывают, что на равное количество атомов магния в биотитах приходится в 25 раз больше атомов лития, нежели в роговых обманках. К сожалению, некоторые из приведенных результатов для гранитоидов Южно-Калифорнийского батолита вызывают сомнения. Особенно это относится к граниту Рубидо, в минералах которого Н. Сен и др. [267] обнаружили только 36% находящегося в этой породе лития. По-видимому, содержание лития в некоторых роговых обманках и биотитах из Южно-Калифорнийского батолита несколько занижено. Однако, в данном случае важнее относительные цифры, показывающие предпочтительное накопление лития в биотитах.

Отношение концентраций магния и лития в железо-магниево-силикате некоторых гранитоидов (пересчет данных С. Р. Ноккольдса и Р. Л. Митчелла [100], Н. Сена, С. Р. Ноккольдса и Р. Аллена [267])

| Порода | Место взятия образца | $Li_{ат} \times 1000/Mg_{ат}$ | | | Коэффициент концентрации ($Li_{ат}/Mg_{ат}$ минерала) ($Li_{ат}/Mg_{ат}$ породы) | | Автор |
|--|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------|--|--------|---|
| | | Порода | Роговая обманка или пироксен | Биотит | Роговая обманка или пироксен | Биотит | |
| Пироксеново-слюдяной диорит, Шотландия | Гарбал Хилл | 1,3 | 0,05 | 2,7 | 0,04 | 2,1 | С. Р. Ноккольдс, Р. Л. Митчелл |
| «Ксенолитовый» диорит | То же | 3,7 | 0,45 | 11,1 | 0,12 | 3,0 | С. Р. Ноккольдс, Р. Л. Митчелл [100] |
| Среднезернистый гранодиорит | » » | 6,3 | 0,7 | 10,4 | 0,11 | 1,7 | То же |
| Тоналит | Шотландия Морвен-Строншен | 10,3 | 1,3 | 32,3 | 0,12 | 3,1 | » » |
| Гранодиорит | То же | 6,6 | 0,4 | 14,6 | 0,06 | 2,2 | » » |
| Гранодиорит | Шотландия Бен Невис | 9,0 | 1,0 | 20,0 | 0,11 | 2,2 | » » |
| Тоналит | США, Бонсал | 3,3 | 0,26 | 5,6 | 0,08 | 1,7 | Н. Сена, С. Р. Ноккольдс, Р. А. Аллен [267] |
| Тоналит | США, Грин-Вэлли | 5,4 | 0,25 | 5,2 | 0,04 | ~1,0 | То же |
| Гранодиорит | США, Бонсал | 25,0 | 0,26 | 25,0 | 0,01 | 1,0 | » » |
| Гранит | США, Рубидо | 85,0 | 2,0 | 26,5 | 0,02 | 0,3 | » » |
| Среднее . . . | | | | | 0,07 | 1,8 | |

Факт преимущественного накопления лития в биотитах по сравнению с содержанием его в роговых обманках имеет первостепенное значение для понимания геохимии этого элемента.

В железо-магниево-силикатах (пироксенах) также наблюдаются низкие концентрации лития, хотя биотиты, которые ассоциируют с ними, всегда обогащены литием. Показателем этого могут являться, например, данные Н. Сена и др. [267] для кварц-биотитового норита из Южно-Калифорнийского батолита. Содержание лития в биотите, авгите и гиперстене из этой породы соответственно равны 80, 20 и 10 γ . В пироксене из пироксеново-слюдяного диорита (Шотландия) С. Р. Ноккольдс и Р. Л. Митчелл [100] нашли в 50 раз меньше лития, чем в биотите из этой же породы. По данным Батлера [188], в биотите из монзонита (Норвегия) содержание лития равно 35 γ , а в ассоциирующемся с ним пироксене — 15 γ .

Весьма низкие содержания лития наблюдаются и в ортосиликатах. В частности, в оливинах из Скаергаардской интрузии (Гренландия), по

данным Л. Р. Уэйджера и Дира [280], наблюдаются следующие содержания лития (в %).

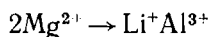
| | |
|--|--------|
| Оливин из оливинового габбро | 0,0002 |
| » из гиперстено-оливинового габбро | 0,0003 |
| » из гортонолитового габбро | 0,0005 |
| » из фэйолитового ферро-габбро | 0,0015 |

Причина низких концентраций лития в ортосиликатах вполне понятна, если учитывать, что гетеровалентные изоморфные замещения в них ограничены в связи с трудностями компенсации зарядов. Замещение двухвалентного магния одновалентным литием требует, чтобы другой атом магния замещался на трехвалентный элемент. Подобное замещение в структурах, приближающихся к плотнейшей упаковке, явно затруднительно.

Преимущественное концентрирование лития в биотитах по сравнению с пироксенами и амфиболами отчасти, по-видимому, может быть объяснено особенностями структуры этих минералов.

Так, в биотите магний занимает положение несколько отличное от того, которое свойственно ему в структурах амфиболов и пироксенов. Как известно, в слюдах два слоя кремнекислородных тетраэдров соединяются в один пакет с помощью «бруситового» слоя, состоящего из октаэдров магния, в которых этот элемент окружен четырьмя атомами кислорода и двумя группами $(OH)^-$. Таким образом, магний биотитов достаточно тесно связан с гидроксильными группами. В амфиболах эта связь много слабее, а в пироксенах вообще отсутствует. Совершенно очевидно, что у лития, благодаря его большей основности связь с этими гидроксильными группировками будет болee прочной, чем у магния, и поэтому замещение магния литием в биотитах должно происходить легче, чем в других минералах.

Подобное замещение магния возможно при схеме.



Замена магния литием в «бруситовом» слое является широко распространенным явлением. По-видимому, этим объясняется тот факт, что почти половина литиевых минералов представлена слоистыми силикатами (лепидолит, циннвальдит и другие).

С другой стороны, в соответствии с предположениями Г. Рамберга [253], магний слюд должен иметь с кислородом связь более ионную, чем магний роговых обманок или пироксенов. Вполне естественно, что такой катион, как литий, будет предпочтительно входить в те соединения, в которых у него с кислородом более ионная связь.

Наконец, не следует забывать и того, что биотит обычно выпадает на заключительных этапах кристаллизации, т. е. из расплавов, существенно обогащенных литием.

Балансы лития по мономинеральным фракциям, выполненные нами (табл. 71) показали, что среди светлых минералов пород наиболее высокими его содержаниями отличаются плагиоклазы. В результате с этими минералами оказалось связано 19 и 12% лития породы. Н. Е. Залашкова [72] нашла в полевых шпатах 40 γ лития, в то время как в кварце из этого гранодиорита лития было найдено всего 10 γ. Весьма вероятно, что приуроченность лития к полевым шпатам и прежде всего к плагиоклазам обязана его геохимическим связям с натрием. На эти связи лития и натрия в природных процессах впервые обратил внимание еще А. Е. Ферсман.

Таким образом, при процессах кристаллизации гранитоидных магм литий кристаллохимически, в основном, тесно связан только с магнием биотита, который должен рассматриваться как главный минерал-концентратор и минерал-носитель лития в этих породах.

Поведение лития при процессах дифференциации магм определяется, с одной стороны, его кристаллохимическими связями с магнием биотита, а с другой — специфическими свойствами некоторых его соединений с летучими компонентами магм.

При рассмотрении геохимической истории лития в нормальном ряду дифференциации гранитоидных магм от габбро-диоритов до кислых разновидностей гранитов необходимо прежде всего учитывать то обстоятельство, что при кристаллизации пород, обогащенных пироксенами и амфиболами (габбро-диориты, меланократовые гранодиориты), значительная часть лития будет уходить с кислыми остаточными расплавами. В таком ряду дифференциации максимальные содержания лития должны наблюдаться в тех гранитоидах, которые имеют наибольшие содержания биотита.

В последних же самых кислых членах ряда дифференциации, представленных обычно лейкократовыми гранитами и аплитами, содержание лития должно уменьшаться.

Однако закономерности поведения лития при процессах дифференциации магм, основывающиеся на особенностях его распределения по минералам пород, будут осложняться благодаря легкой летучести некоторых соединений лития и влиянию на его распределение летучих компонентов магм.

Как показали В. И. Спицын и его сотрудники [125], хлорид лития начинает испаряться в токе водяного пара уже при 550°. Такая летучесть хлорида лития может обусловить его накопление в остаточных расплавах, обогащенных летучими (пегматиты) и увеличить содержание этого элемента в разностях пород, подвергшихся автотасоматическому изменению. Особенно это касается лейкократовых разностей гранитоидов.

Изучение распределения лития в гранитоидах Сусамырского батолита показало, что в данном случае проявляются не только основные черты его поведения при дифференциации магматического очага, но и возможности его значительного перераспределения при процессах автотасоматизма пород.

Содержание лития в габбро-диоритах и диоритах первой интрузивной фазы Сусамырского батолита оказалось сходным с его содержанием в гранитах и гранодиоритах главной фазы и в среднем составило 31 $\mu\text{г}$ породы (см. табл. 74).

Таблица 74

Содержание лития в габбро-диоритах и диоритах Сусамырского батолита

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание Li, $\mu\text{г}$ |
|-----------|---------------|----------------------|------------------------------|
| 623 | Диорит | Хребет Сусамыр | 29 |
| 248 | Габбро-диорит | » Джумгол | 26 |
| 252а | Диорит | То же | 29 |

Распределение лития в гранитоидах главной интрузивной фазы показано в табл. 75. Среднее содержание этого элемента в данных породах составляет 32 $\mu\text{г}$ породы.

*Распределение лития в гранитоидах главной интрузивной фазы
Сусамьского батолита*

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание Li, 1/2 |
|-----------|--------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 701 | Порфиroidный гранодиорит | Хребет Сев. Кавактау, р. Минкуш | 61 |
| 1200 | То же | То же, р. Чонтаж | 32 |
| 211 | Тоналит | » » р. Кичи-Мукачи | 23 |
| 7а/55 | » | » » р. Минкуш | 41 |
| 1Т/53 | Порфиroidный гранодиорит | » » р. Чон-Эмель | 16 |
| 1201 | Кварцевый диорит | » » р. Чон-Таш | 18 |
| 2Т/54 | Порфиroidный гранит * | Хребет Сусамыр, р. Чон-Курумды | 48 |
| 55а/54 | То же | Хребет Сусамыр, р. Толук | 29 |
| 56/54 | » » | То же | 23 |
| 60/54 | Неравнозернистый гранит | Хребет Сусамыр, р. Тюзашу | 26 |
| 1321 | Порфиroidный гранодиорит | То же, р. Чон-Булак | 26 |
| 455 | То же | Хребет Сарыкамыш, р-н пер. 3701 | 15 |
| 238 | » » | То же, р. Кашкасу | 38 |
| 1219 | Неравнозернистый гранит | Хребет Джумгол, р. Ойгаинг | 27 |
| XXII | Порфиroidный адамеллит | То же | 44 |
| VIII Т | Слабопорфиroidный гранит | То же, пер. Тюзашу | 39 |
| 274 | Тоналит | » » р. Джалпакташ | 41 |
| 1254 | Неравнозернистый гранит | » » Сай Сент | 56 |
| 276 а | Порфиroidный гранодиорит | » » выс. 3804 | 15 |

Приведенные данные прежде всего показывают значительную неравномерность в распределении лития. Как видно, интервал колебания содержания лития в этих породах от 15 до 60 γ.

С другой стороны, содержание лития в этих породах практически ничем не отличается от его содержания в диоритах предыдущей фазы.

Для лейкократовых гранитов третьей фазы характерен более высокий уровень содержания лития (см. табл. 76).

Таблица 76

Содержание лития в лейкократовых гранитах Сусамьского батолита

| № образца | Лейкократовый гранит | Место взятия образца | Содержание Li, 1/2 |
|-----------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| 251 | Розовый | Хребет Джумгол | 76 |
| 483 | » | То же | 26 |
| VIIт | » | » » | 53 |
| IVт | Слабоизмененный | » » | 59 |
| 1а/56 | Розовый | » » | 76 |
| 15а/56 | » | » » | 44 |
| 20а/56 | Серый | » » | 40 |
| 877 | Красный | Хребет Сарыкамыш | 64 |
| 636г | » | Хребет Сусамыр | 69 |
| XX | » | То же | 43 |
| | | Среднее | 55 |

Однако, в наиболее кислых членах этого ряда — жильных гранит-аплитах наблюдается значительное уменьшение содержания данного элемента (см. табл. 77).

Таблица 77

Содержание лития в гранит-аплитах Сусамырского батолита

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание Li, γ/g |
|-----------|--------------|----------------------|---------------------------|
| 2тб | Аплит | Хр. Сев. Кавактау | 5 |
| 18тб | Гранит-аплит | То же | 7 |
| 207а | Аплит | » » | 7 |
| 63/т | Гранит-аплит | Хр. Джумгол | 8 |

Как видно, в случае жильных аплитов, являющихся наиболее поздними дифференциатами магматического очага, содержание лития резко уменьшается. Причина повышенных содержаний лития в лейкократовых гранитах пока не ясна.

Возможно, что главную роль здесь играют не особенности его поведения при процессах дифференциации, а перераспределение этого элемента при процессах автометаморфизма. Лейкократовые граниты Сусамырского батолита в разной степени изменены процессами автометаморфизма. Обычно, влияние этих процессов на распределение редких элементов очень невелико. Возможно, что благодаря низкой летучести своих хлоридов литий оказывается наиболее чувствительным элементом в отношении этих процессов. Повышенные содержания лития в лейкократовых гранитах наблюдаются не всегда. Так, Л. Н. Когарко [86] нашла в биотитовых гранитах и гранодиоритах Тургоякского массива (Урал) содержание лития, равное 20 γ/g , а в лейкократовых гранитах, являющихся более кислым дифференциатом указанных выше пород, всего 12 γ . С. Р. Ноккольдс и Р. Аллен [240] определили в гранитоидах Южно-Калифорнийского батолита следующие содержания лития (в γ/g) в главных типах гранитоидов (в скобках дано число исследованных образцов):

| | |
|--------------------|----|
| Габбро-нориты (7) | 11 |
| Тоналиты (8) . . . | 32 |
| Гранодиориты (7) | 48 |
| Граниты (6) . . . | 38 |

Примером таких серий пород может служить изученный нами варисский комплекс Кызыл-Омпульского массива (Сев. Киргизия). Он представлен сиенитами (нордмаркитами), граносиенитами и аляскитовыми гранитами. Среднее содержание лития (γ/g) в этих породах следующее (в скобках — число исследованных образцов):

| | |
|----------------------------|----|
| Нордмаркиты (7) | 68 |
| Граносиениты (7) | 63 |
| Аляскитовые граниты (8) | 21 |

Однако следует указать, что аляскитовые граниты этого массива повсеместно изменены постмагматическими процессами. Весьма вероятно, что низкие содержания лития в этих гранитах связаны не только с особенностями его распределения в процессе дифференциации, но и с некоторым его выносом из пород в результате наложенных процессов.

О тенденции уменьшения содержаний лития в самых кислых дифференциатах наиболее ясно свидетельствует резкое падение содержаний

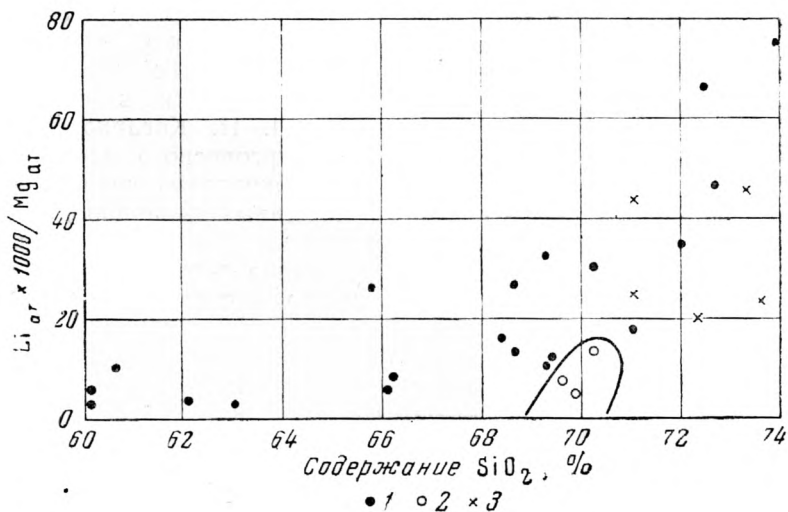
его в жильных аплитах. Это подтверждается и данными С. Р. Никкольдса и Р. Л. Митчелла [100], которые нашли в двух образцах аплитов из Зап. Шотландии содержание лития всего 2 γ/g , в то время как его среднее содержание в этих гранитоидах составляет 30 γ/g .

Содержание лития (в γ/g) в биотитовых гранитах Боортеке-Кавакского типа несколько меньше, чем в гранитоидах главного комплекса (в скобках дан номер образца):

| | |
|--------------------------------|------------|
| Хребет Сусамыр | 24 (XXIII) |
| То же | 30 (1255) |
| » » | 32 (1265) |
| Хребет Сев. Кавактау | 15 (VI) |
| То же | 23 (219) |
| Среднее 25 | |

Для понимания закономерностей геохимической истории лития в процессах дифференциации магм весьма важно его отношение с магнием в генетически связанных сериях пород.

Как указывалось выше, Л. В. Штрок впервые обратил внимание на то, что в ряду пород габбро — гранит отношение между литием и магнием возрастает. Выявленные нами особенности распределения лития по минералам гранитоидов позволяют объяснить подобное увеличение отношения Li/Mg.



Фиг. 17. Отношение атомных количеств лития и магния в гранитоидах Сусамырского батолита:

1 — гранитоиды главного каледонского комплекса; 2 — аплиты главного каледонского комплекса; 3 — биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа

Если рассматривать ряд дифференциации от габбро-диоритов до биотитовых гранитов, то можно наметить две тенденции: с одной стороны, в кислых дифференциатах происходит уменьшение содержания магния, но с другой стороны, в биотитовых гранитах, содержащийся в них магний оказывается в значительной мере приуроченным к биотиту. В связи с этим отношение Li/Mg в этих гранитах должно увеличиваться. В наиболее кислых членах ряда дифференциации, где биотита мало, содержание лития должно падать и увеличения отношения Li/Mg наблюдаться не будет.

Однако при проявлении постмагматических процессов содержание лития может увеличиваться за счет его привноса с летучими. В этом случае отношение Li/Mg в лейкократовых гранитах может быть выше, чем в нормальных гранитоидах. Этим можно объяснить увеличение этого отношения в гранитоидах Сусамырского батолита (фиг. 17).

В настоящее время накопилось много экспериментальных данных, характеризующих распределение лития по различным типам изверженных горных пород.

Обобщение этого материала, сделанное нами в табл. 78, позволяет дать более обоснованные цифры средних содержаний лития в породах главной линии дифференциации.

Таблица 78

Содержание лития в главных типах изверженных горных пород

| Район мира | Содержание Li, 1/2 | | | Автор |
|---|--------------------|------------------|----------------------|---------------------------------------|
| | Габбро | Диорит и тоналит | Гранодиорит и гранит | |
| Зап. Шотландия | 34 (5) | 32 (9) | 30 (12) | С. Р. Ноккольдс и Р. Л. Митчелл [100] |
| Югославия | — | — | 30 (12) | Л. Х. Аренс, Г. Делеон [191] |
| США | — | — | 44 | Л. Х. Аренс [181] |
| Южно-Калифорнийский батолит | 11 (7) | 32 (8) | 43 (13) | С. Р. Никкольдс, Р. Аллен [240] |
| Разные районы | 17 (10) | 24 (8) | 40 (23) | Е. Л. Хорстман [220] |
| Финляндия | 8 (2) | — | 47 (7) | Т. Г. Сахама [263] |
| Германия | 10 (11) | — | 52 (2) | Л. В. Штрок [275] |
| СССР, разные р-ны | — | — | 60 (18) | Ю. М. Толмачев, А. Н. Филиппов [150] |
| СССР, Сев. Киргизия | — | 31 (3) | 34 (34) | Л. В. Таусон |
| СССР, Вост. Забайкалье | — | — | 93 (16) | Н. Е. Залашкова [72] |
| СССР, Урал | — | — | 18 (27) | Л. Н. Когарко [86] |
| Гренландия | 3 (20) | 15 (6) | 13 (6) | Л. Р. Уэйджер, Р. Л. Митчелл [281] |
| Швеция | 30 (3) | 57 (4) | 55 (15) | Ц. Х. Лундегорд [230] |
| Среднее | 16 | 32 | 43 | |
| Среднее $Li_{лит} \times 1000 / Mg_{гит}$ | 1,2 | 4,5 | 17,4 | Средние значения для Mg по Фр. Берчу |

Примечание. В круглых скобках — число образцов

Естественно, что полученные цифры в дальнейшем, по мере накопления фактического материала, будут уточняться и корректироваться. Однако уже сейчас можно сказать, что в гранитоидах наиболее обычно содержание 30—50 у лития. Несколько повышенное содержание лития в гранитоидах Вост. Забайкалья, возможно, является их провинциальной особенностью, а возможно, завышение данных произошло за счет вторично обогащенных отдельных, случайных образцов.

Рассматривая средние значения содержаний лития в разных типах изверженных горных пород, можно заметить, что в этом ряду литий не испытывает резких изменений. Его содержание в гранитах только немного выше, чем в диоритах. При этом следует указать, что при установлении среднего содержания лития в гранитоидах их меланократовые и лейкократовые разности рассматривались вместе.

В последней строке табл. 78 приводятся средние значения отношений атомных количеств лития и магния. Как видно, в ряду габбро — диорит — гранит оно закономерно увеличивается почти в 15 раз. Подобное изменение этого отношения связано с резким обеднением магнием кислых пород ряда (в 5 раз по сравнению с габбро), а также с некоторым накоплением лития в остаточных расплавах. Последнее происходит благодаря рассмотренным выше особенностям распределения лития по минералам пород, а также летучести некоторых его соединений, прежде всего хлоридов.

Однако в кислых дифференциатах, обедненных летучими, содержание лития должно быть понижено. В этих случаях будет низким и отношение лития к магнию.

Изучение особенностей распределения лития в процессах кристаллизации и дифференциации гранитоидных магм позволило выявить ряд важных закономерностей геохимической истории этого редкого элемента на магматическом этапе.

В процессе кристаллизации гранитоидов основная масса атомов лития рассеивается как изоморфная примесь в железомagneиновых силикатах, и главным образом в биотитах. Предпочтительное накопление лития в биотитах определяется особенностями структурного положения магния в этом минерале. Благодаря этому биотит является главным минералом-концентратором и минералом-носителем лития в гранитоидах.

Поведение лития при процессах дифференциации гранитоидных магм определяется особенностями его распределения по минералам при кристаллизации пород, а также летучестью некоторых его соединений, особенно хлоридов.

В соответствии с этим литий будет накапливаться в дифференциатах, характеризующихся сравнительно высокими содержаниями того магния, атомы которого почти нацело связаны в биотите (гранодиориты, биотитовые граниты).

Дальнейшее накопление лития в более кислых дифференциатах возможно только при обогащении их летучими.

Пример лития весьма показателен для оценки влияния структур минералов на распределение элементов при кристаллизации магм и роли летучих в геохимической истории редких элементов при процессах дифференциации расплавов.

2. РУБИДИИ

Изучению особенностей распределения рубидия в изверженных горных породах посвятили свои работы многие исследователи. Первые сведения по геохимии этого редкого элемента мы находим у В. И. Вернадского, который в 1909—1914 гг. много занимался этим вопросом. Уже тогда, рассматривая геохимические особенности поведения рубидия в изверженных горных породах, В. И. Вернадский указал, что «рубидий входит обычно в состав породообразующих минералов, богатых калием» [36]. Приводя факты нахождения рубидия в лейцитах и ортоклазах, он особо отмечает, что этот элемент «несомненно всегда находится в слюдах, причем в биотитах, судя по характеру их спектра, он наблюдается в количествах, несомненно далеко превышающих то, что называется в химии «следами» [36].

В 1933—1934 гг. В. М. Гольдшмидт и его сотрудники [204, 205] предприняли систематическое изучение нахождения рубидия в породах и минералах различного генезиса. Так же как и В. И. Вернадский, они пришли к выводу о геохимической связи рубидия с калием и о концентрировании рубидия в калиевых минералах.

В дальнейшем отдельные стороны геохимии рубидия в изверженных горных породах рассматривались многими исследователями. Однако, кроме А. П. Виноградова [42], никто эти разрозненные материалы специально не обобщал.

Как отмечалось выше, уже первые исследования по геохимии рубидия выявили его тесную геохимическую связь с калием. В дальнейшем этот вывод В. И. Вернадского подкреплялся новыми доказательствами, и в настоящее время является общепризнанным. Рассматривая эту самую общую закономерность геохимической истории рубидия, необходимо заметить, что в данном случае мы имеем геохимическую связь двух элементов, основанную на близости их как химических, так и кристаллохимических свойств. В этом смысле рубидий существенно отличается от лития, геохимические связи которого в изверженных горных породах основаны преимущественно только на его кристаллохимической близости с магнием биотитов.

Химические связи рубидия с калием определяются тем, что оба эти элемента относятся к группе щелочных металлов, характеризуются аналогичным строением электронных оболочек и близостью всех основных химических свойств. Их кристаллохимическая близость определяется тем, что имея одинаковую валентность и явно выраженный ионный характер связи с кислородом, они имеют близкие ионные радиусы ($K^+ — 1,33 \text{ \AA}$ и $Rb^+ — 1,49 \text{ \AA}$, по В. М. Гольдшмиду).

В связи с этими обстоятельствами рубидий на магматическом этапе его истории тесно связан с калием и в изверженных горных породах рассеивается в виде изоморфной примеси в калиевых минералах. Однако уже в магматическом процессе проявляются не только черты сходства рубидия и калия, но и определенные черты различия в их поведении. Эти различия связаны с тем, что больший по размерам ион рубидия не с одинаковой легкостью входит во все соединения калия, особенно те, в которых этот элемент имеет относительно низкие координационные числа. Геохимические особенности поведения рубидия в процессе кристаллизации гранитоидов наиболее четко выявляются при рассмотрении его балансов по мономинеральным фракциям пород. В этом отношении весьма показательными являются данные, полученные нами совместно с О. Д. Ставровым [146] при изучении распределения рубидия по минералам гранитоидов Сусамырского батолита (см. табл. 79).

Таблица 79

Распределение рубидия по минералам гранитоидов Сусамырского батолита

| Минерал | Содержание минерала в породе, % | Содержание Rb в минерале, γ/g | Количество Rb, приходящееся на минерал при пересчете на 1 г породы, γ | % Rb, приходящийся на минерал | Общее содержание Rb в породе, γ/g |
|---|---------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------|--|
| Неравномернозернистый гранит, хр. Джумгол | | | | | |
| Кварц | 35,3 | — | — | — | |
| Плагиоклаз | 28,2 | 250 | 70 | 32 | |
| Калиевый полевой шпат | 31,3 | 400 | 120 | 54 | |
| Биотит | 3,7 | 800 | 30 | 13 | |
| Сумма | | | 220 | 116 | 190 |
| Биотитовый гранит, хр. Сусамыр | | | | | |
| Кварц | 30,0 | — | — | — | |
| Плагиоклаз | 24,0 | 40 | 10 | 8 | |

| Минерал | Содержание минерала в породе, % | Содержание Rb в минерале, γ/g | Количество Rb, приходящееся на минерал при пересчете на 1 г породы, γ | % Rb, приходящийся на минерал | Общее содержание Rb в породе, γ/g |
|-----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------|--|
| Калиевый полевой шпат | 41,0 | 250 | 100 | 77 | |
| Биотит | 3,6 | 650 | 20 | 15 | |
| Роговая обманка | 1,0 | 40? | — | — | |
| Сумма | | | 130 | 100 | 130 |
| Лейкократовый гранит, хр. Джумгол | | | | | |
| Кварц | 33,6 | — | — | — | |
| Плагиоклаз | 23,3 | 260 | 60 | 32 | |
| Калиевый полевой шпат | 40,0 | 260 | 100 | 52 | |
| Биотит | 2,8 | 810 | 30 | 16 | |
| Сумма | | | 190 | 100 | 190 |

Для более полной характеристики особенностей распределения рубидия по минералам гранитоидов приведем несколько балансов, выполненных другими исследователями (см. табл. 80).

Таблица 80

Содержание рубидия в минералах некоторых гранитоидов

| Минерал | Содержание минерала в породе, % | Содержание Rb в минерале, γ/g | Количество Rb, приходящееся на минерал при пересчете на 1 г породы, γ | % Rb, приходящийся на минерал | Общее содержание Rb в породе, γ/g | Автор |
|---|---------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------|--|---|
| Тоналит, Зап. Шотландия, комплекс Морвен-Строншен | | | | | | |
| Кварц | 23 | — | — | — | | С. Р. Ноккольдс, Р. Л. Митчелл [100] |
| Калиевый полевой шпат | 13 | 60 | 3 | 5 | | |
| Плагиоклазы | 46 | 10 | 5 | 3 | | |
| Биотит | 11 | 1000 | 110 | 73 | | |
| Роговая обманка | 5 | 30 | 1 | 1 | | |
| Сумма | | | 124 | 82 | 150 | |
| Адамеллит, Зап. Шотландия, комплекс Морвен-Строншен | | | | | | |
| Кварц | 29 | — | — | — | | То же |
| Калиевый полевой шпат | 24 | 600 | 144 | 36 | | |
| Плагиоклазы | 38 | 200 | 76 | 19 | | |
| Биотит | 7 | 2500 | 175 | 44 | | |
| Сумма | | | 395 | 99 | 400 | |
| Лейкократовый гранит, Сев. Кавказ, Малый Лабинский массив | | | | | | |
| Кварц | 30 | — | — | — | | Л. М. Демин, Д. Н. Хитаров [60] |
| Полевой шпат | 67 | 224 | 150 | 91 | | |
| Биотит | 3 | 228 | 7 | 4 | | |
| Сумма | | | 157 | 95 | 164 | |

Как видно из табл. 79 и 80, приведенные мономинеральные балансы достаточно полно характеризуют все разновидности гранитоидов, начиная от меланократовых их представителей (тоналит) и кончая лейкократовыми разностями. В указанном ряду пород мы имеем сходные содержания рубидия (от 130 до 190 μg). Исключением является только адамеллит, резко обогащенный этим элементом.

Распределение рубидия по минералам пород свидетельствует о том, что по мере увеличения содержания в породах калиевого полевого шпата и уменьшения содержания биотита в балансе рубидия все большее значение начинают приобретать полевые шпаты и, прежде всего, калиевый полевой шпат. В биотитовом граните с полевыми шпатами уже связано 85% рубидия породы, а в лейкократовом граните из Малого Лабинского массива — свыше 90%. Роль же биотита как носителя рубидия в этих породах резко снижается.

Таким образом, в меланократовых разностях гранитоидов основная масса рубидия приурочена к биотитам, а в лейкократовых гранитах — к калиевым полевым шпатам. В разностях, занимающих промежуточное положение, рубидий распределяется между калиевыми полевыми шпатами и биотитом примерно в равных пропорциях. Вместе с тем приведенные данные выявляют еще одно важное обстоятельство в особенностях распределения рубидия по минералам гранитоидов. Во всех рассмотренных случаях содержание рубидия в биотитах выше, нежели в ассоциированных с ними калиевых полевых шпатах.

Предпочтительное накопление рубидия в биотитах особенно отчетливо видно при сопоставлении вычисленных коэффициентов его концентрации в калиевых минералах гранитоидов (см. табл. 81).

Таблица 81

Коэффициенты концентрации рубидия в калиевых минералах некоторых гранитоидов

| | Порода | Биотит | Калиевый полевой шпат |
|--|--------|--------|-----------------------|
| Неравномернозернистый гранит, хр. Джумгол | | | |
| $Rb_{ат} \times 10\ 000 / K_{ат}$ | 19 | 68 | 16 |
| Коэффициент концентрации Rb^* . . . | — | 3,59 | 0,84 |
| Лейкократовый гранит, хр. Джумгол | | | |
| $Rb_{ат} \times 10\ 000 / K_{ат}$ | 20 | 69 | 11 |
| Коэффициент концентрации Rb . . . | — | 3,45 | 0,55 |
| Тоналит, Шотландия ** | | | |
| $Rb_{ат} \times 10\ 000 / K_{ат}$ | 28 | 62 | 2 |
| Коэффициент концентрации Rb . . . | — | 2,21 | 0,07 |
| Гранит, Шотландия ** | | | |
| $Rb_{ат} \times 10\ 000 / K_{ат}$ | 54 | 156 | 23 |
| Коэффициент концентрации Rb . . . | — | 2,89 | 0,42 |
| * Коэффициент концентрации Rb определяется как отношение $\frac{Rb_{ат} / K_{ат} \text{ минерала}}{Rb_{ат} / K_{ат} \text{ породы}}$ | | | |
| ** Пересчет данных С. Р. Ноккольдса и Р. Л. Митчелла [100]. | | | |

Таким образом, в биотитах на равное с калиевыми полевыми шпатами количество атомов калия приходится в шесть раз больше атомов рубидия.

Причина подобного преимущественного концентрирования рубидия биотитами гранитоидов заключается, по-видимому, в особенностях структурного положения калия в этих минералах.

Как известно, в калиевых полевых шпатах калий имеет координационное число 10, что для него является еще допустимым, исходя из отношения $r_k : r_o$. В биотитах калий располагается в «обширных полостях» и имеет координационное число 12. В соответствии со значением минимального отношения радиусов, ограничивающего устойчивость различных координационных полиэдров для ионов, размеры радиусов которых превышают радиус аниона кислорода (1,32 Å по В. М. Гольдшмиду), наиболее устойчивыми будут являться те структуры, в которых этот ион имеет координационное число 12. В случае калия, ионный радиус которого практически равен ионному радиусу кислорода, отклонения в сторону более низких координационных чисел вполне допустимы. В случае же рубидия, ионный радиус которого на 12% больше ионного радиуса калия (1,49 Å по В. М. Гольдшмиду), ограничивающее влияние устойчивости координационных полиэдров действует, видимо, уже с большей силой. Поэтому рубидий весьма охотно входит в те структуры, в которых он имеет координационное число 12 и значительно хуже туда, где его координация ниже.

Однако в целом можно считать, что рубидий связан со всей массой калия породы и поэтому их геохимическая связь будет проявляться на всех этапах магматического процесса. Этот вывод подтверждается при изучении закономерностей распределения рубидия в процессе дифференциации магматических очагов.

Для гранитных комплексов подобные исследования проводились рядом авторов.

По данным С. Р. Ноккольдса и Р. Л. Митчелла [100], в породах каледонского интрузивного комплекса Зап. Шотландии отмечается возрастание содержания рубидия в последних, наиболее кислых членах этого ряда дифференциации (см. табл. 82).

Таблица 82

*Распределение рубидия в каледонских гранитах Зап. Шотландии
(по данным С. Р. Ноккольдса и Р. Л. Митчелла)*

| Тип породы | Количество проанализированных образцов | Среднее содержание Rb в породах, $\gamma/\%$ | Коллбания содержания Rb в данном типе пород |
|----------------------------|--|--|---|
| Диорит и тснэлит | 12 | 260 | 70—400 |
| Гранодиорит и гранит | 12 | 470 | 200—800 |
| Аплит | 3 | 930 | 300—1500 |

Из данных этой таблицы можно видеть, что в гранитах и гранодиоритах содержание рубидия примерно в два раза выше, чем в генетически связанных с ними диоритах. Если же рассматривать данные о содержании рубидия в наиболее кислых дифференциатах (аплиты), то в них достигается уже четырехкратное обогащение рубидием по сравнению с диоритами. Однако, данные С. Р. Ноккольдса и Р. Л. Митчелла страдают одним недостатком: в случае каждого типа пород наблюдается чрезвычайно большой разброс цифр. Возможно, что это объясняется спецификой подбора каменного материала, когда отбирались единичные образцы каждой разновидности гранодиоритов.

Изучение распределения рубидия в каледонских гранитоидах Суса-мырского батолита (Центр. Тянь-Шань) показало значительное обогащение последних дифференциатов этим элементом (см. табл. 83).

Содержание рубидия в гранитоидах Сусамырского батолита,
Центр. Тянь-Шань

| № образца | Порода | Интрузивная фаза | Место взятия образца | Содержание Rb, γ/g | |
|-----------|---------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------|-----|
| 248 | Габбро-диорит | I фаза главного комплекса | Хр. Джумгол | 60 | |
| 623 | Диорит | | » Сусамыр | 90 | |
| 252a | » | | » Джумгол | 80 | |
| 7a/55 | » | | » Сев. Кавактау | 60 | |
| | | | Среднее . . . | 70 | |
| 36/54 | Порфиroidный гранодиорит | II фаза главного комплекса | То же | 170 | |
| 214 | Порфиroidный тоналит | | » » | 120 | |
| 1201 | Кварцевый диорит | | » » | 150 | |
| 701 | То же | | » » | 150 | |
| 60/54 | Порфиroidный гранодиорит | | Хр. Сусамыр | 140 | |
| 1321 | То же | | То же | 170 | |
| 1297 | » » | | » » | 140 | |
| 27a/55 | Порфиroidный гранодиорит | | Хр. Джумгол | 140 | |
| — | То же | | » Сев. Кавактау | 190 | |
| 238 | » » | | » Сарыкамыш | 140 | |
| 1254 | Неравномернозернистый гранит | | » Джумгол | 180 | |
| XXII | Порфиroidный гранит | | II фаза главного комплекса | Хребет Джумгол | 350 |
| 1211 | То же | | | То же | 200 |
| 15a/56 | Порфиroidный гранодиорит | » » | | 210 | |
| 17a/56 | То же | » » | | 230 | |
| 276/56 | » » | Хребет Сусамыр | | 140 | |
| 881 | » » | » Сарыкамыш | | 170 | |
| 451 | Порфиroidный адамслит | То же | | 200 | |
| | | Среднее . . . | | 170 | |
| 56т/53 | Лейкократовый гранит слабо измененный | III фаза главного комплекса | Хребет Джумгол | 190 | |
| 480 | Лейкократовый гранит розовый | | То же | 200 | |
| VII | То же | | » » | 290 | |
| 251 | » » | | » » | 230 | |
| 36/54 | Лейкократовый гранит серый | | » » | 250 | |
| XX | Лейкократовый гранит слабо измененный | | Хребет Сусамыр | 250 | |
| 877 | Лейкократовый гранит розовый | | То же | 250 | |
| 1a/56 | Лейкократовый гранит серый | | Хребет Джумгол | 300 | |
| 20a/56 | То же | | То же | 340 | |
| | Лейкократовый гранит розовый | | Хребет Сусамыр | 300 | |
| 878 | То же | | То же | 250 | |
| 882 | То же | | То же | 250 | |
| | | | Среднее . . . | 250 | |

Т а б л и ц а 83 (продолжение)

| № образца | Порода | Интрузивная фаза | Место взятия образца | Содержание Rb, γ/ε |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|--------------------|
| 242 | Гранит-аплит | Жильные породы главного комплекса | Хребет Джумгол | 150 |
| 63т/53 | » » | | То же | 600 |
| 207а | » » | | Хребет Сев. Кавактау | 220 |
| 18тб/53 | » » | | То же | 200 |
| 17в/56 | » » | | Хребет Джумгол | 210 |
| 19б/56 | » » | | То же | 270 |
| 20б/56 | » » | | » » | 320 |
| Среднее . . . | | | | 280 |
| XXIII | Крупнозернистый биотитовый гранит | Фаза Боортеке-Кавтакских гранитов | Хребет Сусамыр | 120 |
| 1265 | То же | | То же | 130 |
| 1255 | » » | | » » | 120 |
| VI | » » | | Хребет Сев. Кавактау | 110 |
| 219 | » » | | То же | 120 |
| 48/54 | » » | | Хребет Сусамыр | 130 |
| 625 | » » | | То же | 120 |
| 1258 | » » | | » » | 100 |
| 1267 | » » | | » » | 130 |
| Среднее . . . | | | | 120 |

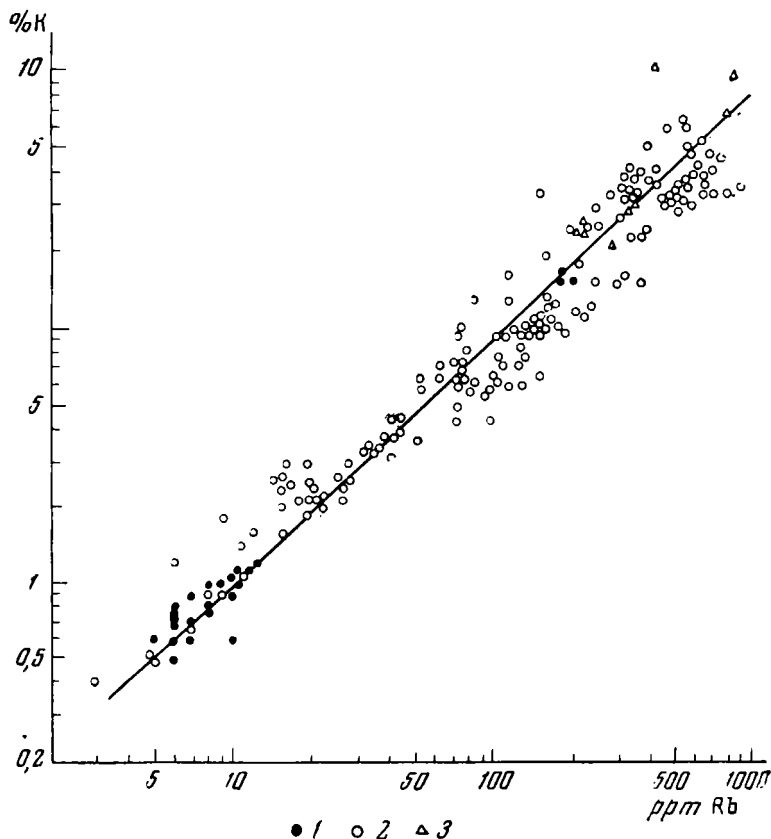
Рассматривая табл. 83, прежде всего необходимо отметить, что в случае гранитоидов Сусамырского батолита отчетливо выступает свой порядок цифр для каждой фазы. При этом за исключением единичных образцов (например 63 т/53 или XXII), гранитоиды дают весьма малый разброс цифр в пределах фаз. Так, в гранитоидах II (главной) фазы крайние значения 90% цифр дают содержания рубидия от 140 до 230 γ. Еще меньшим разбросом содержаний отличаются лейкократовые граниты III фазы главного комплекса и крупнозернистые биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа. Содержание рубидия в аплитах (за исключением образца 63т/52) изменяется от 150 до 320 γ.

Среднее содержание рубидия для всех гранитоидов Сусамырского батолита, вычисленное с учетом площадей распространения интрузивных фаз, составляет 170 γ. Это хорошо согласуется с данными В. Л. Хорстмана для гранитоидов, отобранных им из различных районов мира (среднее содержание рубидия по 66 образцам 170 γ) и с данными Г. Делеона и Л. Х. Аренса для гранитоидов Югославии (среднее содержание рубидия по 12 образцам 180 γ).

Вместе с тем, полученные данные показывают, что в процессе развития магматического очага происходит обогащение рубидием его поздних кислых дифференциатов, причем по сравнению с первыми членами комплекса (диориты и габбро-диориты) это обогащение поздних кислых членов ряда (лейкократовые граниты и аплиты) является почти четырехкратным.

Таким образом, изучение распределения рубидия по гранитоидам Сусамырского батолита не только подтвердило существование тенденции рубидия к накоплению в кислых дифференциатах, но и показало впервые, какова амплитуда изменений содержаний рубидия в нормальном ряду дифференциации магматического очага гранитоидного состава. При ис-

следованиях распределения рубидия в изверженных горных породах его геохимическая связь с калием наиболее отчетливо проявляется при изучении отношений между содержаниями этих элементов. Л. Х. Аренс и его коллеги [175] на примере изверженных пород различного типа Сев. Америки и Гренландии показали постоянство отношений между содержаниями калия и рубидия. По их данным, величина этого отношения в среднем равна 90. Колебания величины этого отношения для различных типов пород находятся в пределах от 55 до 150.



Фиг. 18. Зависимость содержания рубидия от содержания калия в различных горных породах (По Л. Х. Аренсу):

1 — метеориты; 2 — граниты; 3 — диабазы; базальты, габбро

В дальнейшем Л. Х. Аренс дополнил эти данные новыми результатами и составил сводный график зависимости между содержаниями калия и рубидия (см. фиг. 18).

Как видно на графике, увеличение содержания рубидия в породах сопровождается соответствующим увеличением содержания калия. При этом в изменении содержания этих двух элементов наблюдается прямопропорциональная зависимость.

Рассматривая этот график Л. Х. Аренса, необходимо заметить, что в основном он построен на данных для основных пород и метеоритов. Отношение K/Rb по этому графику равно 100. Однако, в более поздних публикациях [4] Л. Х. Аренс указывает, что в связи с систематической ошибкой в определении рубидия это отношение в среднем должно быть равно 200.

В последнее время С. Р. Ноккольдс и Р. Аллен [240], а затем Е. Л. Хорстман, отметили, что постоянство отношения K/Rb сохраняется только в случае, если его рассматривать для отдельных, генетически связанных серий пород. Последнее выявилось и при изучении этого отношения в гранитоидах Сусамырского батолита. В частности, если вычислить в соответствии с Л. Х. Аренсом процентное отношение содержания калия к содержанию рубидия, то для гранитоидов главного каледонского комплекса Сусамырского батолита это отношение составит в среднем 275. Для биотитовых же гранитов Боортеке-Кавакского типа, относящихся уже к магматическому комплексу другого возраста (неокаледонской тектомагматический цикл), это отношение составит в среднем 380.



Фиг. 19. Отношение атомных количеств рубидия и калия в гранитоидах Сусамырского батолита:

- 1 — гранитоиды главного комплекса Сусамырского батолита;
2 — биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа

Постоянство отношений атомных количеств калия и рубидия в гранитоидах главного каледонского комплекса Сусамырского батолита демонстрируется на фиг. 19.

Для пород главного каледонского комплекса Сусамырского батолита оно в среднем составило 2 при колебаниях от 0,9 до 3,3. Однако основная часть образцов (15 образцов из 18) показала колебания отношения $Rb_{ат} \times 1000 / K_{ат}$ в пределах от 1,3 до 2,4. Для Боортеке-Кавакских биотитовых гранитов средняя величина этого отношения равна 1,5 при колебаниях от 1,2 до 1,7.

Как видно на графике, для большинства гранитоидов II (главной) и III интрузивных фаз главного комплекса Сусамырского батолита отношение $Rb_{ат} \times 1000 / K_{ат}$ выдерживается достаточно хорошо, если не считать отдельных отклонений. Для этих пород на каждую тысячу атомов калия приходится два атома рубидия. Это отношение несколько уменьшается в меланократовых породах I фазы. В то же время биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа, имеющие такую же кислотность, как и лейкократовые граниты главного интрузивного комплекса, благодаря иному отношению $Rb_{ат} \times 1000 / K_{ат}$, занимают на графике отдельное поле.

Весьма незначительные колебания отношения K/Rb были получены А. М. Деминым и Д. Н. Хитаровым [60] для интрузивных фаз Малого Лабинского массива на Сев. Кавказе.

| | |
|---|-----|
| Тоналиты | 187 |
| Крупнозернистые микроклиновые двуслюдяные граниты | 180 |
| Лейкократовые граниты | 172 |
| Материал жил аляскитового состава | 167 |

В среднем для гранитоидов этого массива отношение K/Rb равно 175, что почти совпадает со средней величиной этого отношения (172)

в югославских гранитах, изучавшихся Г. Делеоном и Л. Х. Аренсом [191].

Вместе с тем в серии гранитоидов комплекса Гарабалл-Хилл (Зап. Шотландия) среднее отношение K/Rb равно 70.

Постоянство отношения K/Rb характерно и для гранитоидов Южно-Калифорнийского батолита (см. табл. 84).

Т а б л и ц а 84

*Отношение K/Rb в гранитоидах Южно-Калифорнийского батолита
(по С. Р. Ноккольдсу и Р. Аллену [240])*

| Порода | Число образцов | Среднее содержание К, вес, % | Среднее содержание Rb, % | K/Rb |
|------------------------|----------------|------------------------------|--------------------------|--------|
| Габбро-норит | 3 | 0,79 | 0,007 | 113 |
| Тоналит | 7 | 1,59 | 0,014 | 113 |
| Гранодиорит | 6 | 2,41 | 0,017 | 142 |
| Гранит | 4 | 3,85 | 0,033 | 117 |

Как видно из табл. 82, в большинстве пород этого магматического комплекса отношение K/Rb колеблется около 115. Только в гранодиоритах оно увеличивается до 140.

Приведенные выше примеры достаточно убедительно свидетельствуют о том, что в генстически связанных сериях пород гранитоидного состава отношение K/Rb в каждом случае остается неизменным. Это показывает, что рубидий в процессе дифференциации гранитоидных магм очень тесно связан с калием и не отделяется от него.

Однако при дифференциации магм щелочного состава постоянство отношения K/Rb иногда нарушается. Примером этого является варисский щелочной комплекс Кзыл-Омкульского массива (Центр. Тянь-Шань). Изучение распределения калия и рубидия в породах этого комплекса показало, что отношение K/Rb в ряду нордмаркит — граносиенит — аляскитовый гранит несколько увеличивается (см. табл. 85).

Т а б л и ц а 85

*Отношение K/Rb в породах Кзыл-Омкульского щелочного массива,
Центр. Тянь-Шань*

| Порода | Число образцов | Среднее содержание К, вес, % | Среднее содержание Rb, % | K/Rb |
|------------------------------|----------------|------------------------------|--------------------------|--------|
| Нордмаркит | 7 | 8,8 | 0,064 | 137 |
| Граносиенит | 7 | 7,2 | 0,044 | 163 |
| Аляскитовый гранит | 8 | 6,2 | 0,032 | 194 |

Данные по Кзыл-Омкульскому массиву важны не только тем, что здесь наблюдается увеличение отношения K/Rb . Как видно, в ряду нордмаркит — граносиенит — аляскитовый гранит наблюдается убывание содержания калия и вслед за ним — уменьшение содержания рубидия. Таким образом, тесная связь калия и рубидия наблюдается и при дифференциации щелочных магм.

Изучение распределения рубидия по различным типам изверженных горных пород проводилось многими исследователями. Необходимо заметить, что в ранних работах с данными полуколичественного харак-

тера цифры содержания рубидия обычно несколько завышены. В связи с этим многие из этих работ имеют теперь только исторический интерес.

Однако в последние годы появился обширный экспериментальный материал, который позволяет прийти к более обоснованным значениям среднего содержания рубидия в главных типах изверженных горных пород (см. табл. 86).

Таблица 86

Содержание рубидия в главных типах изверженных горных пород

| Район мира | Содержание Rb, μg | | | Автор |
|----------------------------------|------------------------------|------------------|----------------------|--------------------------------------|
| | Габбро | Диорит и тоналит | Гранодиорит и гранит | |
| Зап. Шотландия | 100 (2) * | 260 (12) | 470 (12) | С. Р. Ноккольдс, Р. Л. Митчелл [100] |
| Гренландия | <20 | — | 150 | Л. В. Уэйджер, Р. Л. Митчелл [281] |
| » | 27 (4) | — | 230 (2) | Л. Х. Аренс и др. [175] |
| СССР, Центр. Тянь-Шань | — | 70 (4) | 170 (38) | Л. В. Таусон, О.Д. Ставров [146] |
| Югославия | — | — | 180 (12) | Г. Делеон, Л. Х. Аренс [191] |
| Различные р-ны | 30 (15) | 110 (5) | 170 (66) | Е. Л. Хорстман [220] |
| США | 28 | — | 225 | А. А. Смейлс [273] |
| СССР, Сев. Кавказ | — | 90 | 150 | А. М. Демин, Д. Н. Хитаров [60] |
| США, Калифорния | 70 (3) | 140 (7) | 235 (10) | С. Р. Никкольдс, Р. Аллен [240] |
| СССР, Вост. Забайкалье | — | — | 220 (16) | Н. Е. Залашкова [72] |
| СССР, Урал | — | — | 65 (27) | Л. Н. Когарко [86] |
| СССР, хр. Киргизский | — | — | 325 (8) | Л. В. Таусон |
| СССР, Сев. Кавказ | — | — | 140 (21) | Н. Т. Воскресенская [47] |
| СССР, различные р-ны | — | — | 257 (9) | Л. И. Сажина [115] |
| Ирландия | — | — | 170 (9) | С. Р. Тейлор и др. [277] |
| Среднее | 45 | 135 | 210 | |
| K/Rb** | 200 | 160 | 160 | |

Примечание. * В круглых скобках указано число исследованных образцов.
 ** Среднее содержание калия по Фр. Берчу [18]. В случае диоритов и тоналитов взято среднее содержание калия в диоритах. Содержание калия в гранитах и гранодиоритах определено как среднее из данных о его содержании в гранитах и гранодиоритах.

Как видно из данных табл. 86, средние содержания рубидия закономерно увеличиваются от основных пород к кислым. При этом в гранитоидах наиболее обычны содержания от 150 до 250 μg . Однако в отдельных случаях они спускаются до 65 μg (Урал) и повышаются до 470 μg (Зап. Шотландия).

Весьма интересны данные, характеризующие отношение средних содержаний калия и рубидия. Как видно, в средних и кислых породах они практически одинаковы и равны 160. В основных породах это отношение повышается до 200, т. е. до значения, полученного Л. Х. Аренсом. Будущие исследования должны показать, действительно ли имеется различие в отношениях K/Rb в основных породах с одной стороны и

средних и кислых с другой, или величины этих отношений закономерно уменьшаются.

Весь приведенный выше материал свидетельствует о том, что в процессах дифференциации магматических очагов рубидий строго следует за калием. В случае дифференциации гранитных расплавов рубидий накапливается в кислых дифференциатах в такой же степени, как и калий. Особенности распределения рубидия по минералам гранитоидов, его геохимические связи с породообразующими элементами и геохимическая история в процессах дифференциации магм, позволяют сделать следующие выводы о закономерностях распределения этого редкого элемента в гранитоидах.

Рубидий является типичным рассеянным литофильным элементом. Благодаря химической и кристаллохимической близости с калием, он при кристаллизации пород концентрируется в калиевых минералах гранитоидов в виде изоморфной примеси. При этом единственным минералом-концентратором рубидия в гранитоидах является биотит. Калиевый полевой шпат обычно содержит повышенные количества рубидия, но концентратором этого элемента он считаться не может.

Распределение рубидия по минералам гранитоидов зависит в основном от концентрационных соотношений биотита и калиевого полевого шпата. В меланократовых гранитоидах, отличающихся высокими содержаниями биотита и малыми количествами калиевого полевого шпата, главным минералом-носителем рубидия является биотит.

В нормальных гранитах и их лейкократовых гранитоидах основным минералом-носителем рубидия является калиевый полевой шпат.

Изучение распределения рубидия по главным типам изверженных пород показывает, что этот элемент накапливается в гранитоидах.

Среднее содержание рубидия в этом типе пород составляет 0,0210%. В генетически связанных сериях гранитоидов также наблюдается обогащение этим элементом кислых дифференциатов. Пример Сусамырского баталита (Центр. Тянь-Шань) показывает, что в процессах дифференциации магматических очагов гранитоидного состава происходит почти четырехкратное обогащение рубидием его поздних кислых дифференциатов. Тесная геохимическая связь рубидия с калием определяет постоянство отношений между ними в генетически связанных сериях гранитоидов. Среднее отношение между этими элементами в гранитоидах равно 160.

3. ТАЛЛИЙ

Таллий является весьма редким элементом, преимущественно рассеянным в виде изоморфной примеси в минералах тех элементов, с которыми он близок по своим свойствам.

Поведение таллия в земной коре несколько противоречиво. В одних условиях он ведет себя как типичный литофильный элемент, близкий по свойствам к щелочным металлам, а в других выступает как халькофильный элемент.

На двойственность свойств таллия обратил внимание еще В. И. Вернадский, который первым рассматривал вопрос о распространении таллия в земной коре [37]. В этой работе он указывал, что «химический характер таллия весьма различен. Отчасти таллий схож с металлами щелочной группы— K, Na, Li, Cs и Rb, отчасти с Ag и Pb». Однако история таллия далеко не определяется его сходством с этими элементами. В ней мы видим проявление каких-то новых, частью совершенно непонятных нам свойств этого металла (например, нахождение его в самородной вулканической сере). Иногда же он находится совместно с соедине-

ниями элементов, далекими от него по своим свойствам (например Fe и Mn), но выпадающими в среде, заключающей таллий, и способными захватывать его соединения» [37]. В изверженных горных породах и в частности в гранитоидах таллий ведет себя как типичный рассеянный литофильный редкий элемент, близкий по свойствам к рубидию, а геохимически и кристаллохимически тесно связанный с калием. Это дает основание рассматривать геохимию таллия в гранитоидах вместе с этими щелочными металлами и не относить его к группе рудных элементов.

Кристаллохимическая связь таллия с калием определяется тем, что в гранитоидах он присутствует преимущественно в одновалентном состоянии и имеет ионный радиус, весьма близкий к ионному радиусу калия ($K^+ - 1,33 \text{ \AA}$; $Tl^+ - 1,49 \text{ \AA}$ по В. М. Гольдшмидту). В соответствии с этим таллий в минералах гранитоидов находится преимущественно в виде изоморфной примеси в калиевых минералах (калиевом полевом шпате и биотите). Количественные исследования, посвященные распределению таллия в изверженных горных породах, стали появляться только в последние годы [176, 269].

Наиболее полно особенности распределения таллия по минералам пород могут быть вскрыты при анализе его балансов по мономинеральным фракциям, которые впервые были осуществлены на примере гранитоидов Сусамырского батолита (см. табл. 87).

Таблица 87

Содержание таллия в минералах гранитоидов Сусамырского батолита

| Минерал | Содержание минерала, вес. % | Содержание Tl в минерале, γ/g | Количество Tl по оде, приходящееся на данный минерал, γ | % Tl по оде, приходящийся на минерал | Общее содержание Tl в оде, γ/g |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Порфириовидный адалеллит | | | | | |
| Кварц | 23,4 | Не обнаружен | — | — | |
| Плагиоклаз | 38,8 | То же | — | — | |
| Калиевый полевой шпат | 29,7 | 2,4 | 0,71 | 59 | |
| Биотит | 7,9 | 6,0 | 0,48 | 40 | |
| Роговая обманка | 1,1 | 0,8 | 0,01 | 1 | |
| Сумма | | | 1,2 | 100 | 1,2 |
| Биотитовый гранит | | | | | |
| Кварц | 30 | Не обнаружен | — | — | |
| Плагиоклаз | 24 | То же | — | — | |
| Калиевый полевой шпат | 41 | 1,7 | 0,7 | 78 | |
| Биотит | 3 | 5,2 | 0,19 | 21 | |
| Роговая обманка | 1 | Не анализировался | — | — | |
| Сумма | | | 0,89 | 99 | 0,9 |
| Лейкократовый гранит | | | | | |
| Кварц | 33,6 | Не обнаружен | — | — | |
| Полевой шпат | 63,3 | 4,4 | 2,6 | 93 | |
| Биотит | 2,8 | 5,8 | 0,2 | 7 | |
| Сумма | | | 2,8 | 100 | 2,8 |

Как видно, в табл. 87 подобраны образцы, относящиеся к различным типам гранитоидов. В меланократовых разностях этих пород (порфиоровидный адамеллит) таллий примерно в одинаковой степени распределяется между калиевым полевым шпатом и биотитом (59% и 40% соответственно). В более лейкократовых разностях основная масса таллия связана с калиевым полевым шпатом. Наиболее отчетливо это проявлено в лейкократовом граните. С другой стороны, данные табл. 87 показывают, что во всех случаях биотиты гранитоидов имеют более высокие содержания таллия, чем ассоциированные с ними полевые шпаты.

Таким образом, приведенные мономинеральные балансы таллия в гранитоидах показывают, что его распределение по минералам пород аналогично распределению рубидия. Подобная аналогия в поведении этих элементов при кристаллизации пород обязана тому, что свойства одновалентного таллия весьма близки к свойствам щелочных металлов, а размеры его ионного радиуса идентичны с ионным радиусом рубидия (1,49 Å). Близость кристаллохимических свойств таллия и рубидия трудно объяснить с точки зрения строения атомов этих элементов. В частности одновалентный таллий имеет почти вдвое большую электроотрицательность, чем рубидий (1,5 и 0,8 соответственно). Подобные различия в электроотрицательностях должны бы создавать различия кристаллохимических и химических свойств и ограничивать возможность образования изоморфных смесей. Правда, возможно, что величина электроотрицательности для одновалентного таллия несколько завышена.

Особенности распределения таллия по минералам гранитоидов, показанные в табл. 87, дают основание полагать, что и в случае таллия биотит является главным минералом-концентратором этого элемента в гранитоидах. Калиевый же полевой шпат, как и в случае рубидия, концентратором таллия считаться не может. Повышенные концентрации таллия в биотите, видимо, связаны с теми же причинами, что и в случае рубидия. Благодаря большому размеру своего иона таллий будет стремиться прежде всего входить в качестве изоморфной примеси в те минералы, где калий имеет максимальную координацию [12]. Однако сопоставление концентрации таллия и рубидия в биотитах и ассоциированных с ними калиевых полевых шпатах создает впечатление, что биотит способен концентрировать таллий в несколько меньшей степени, чем рубидий.

Поэтому, если концентрация рубидия в биотитах в среднем в 6 раз выше его концентрации в соответствующих калиевых полевых шпатах (при расчете на одинаковое количество атомов калия), то для таллия это различие в концентрациях бывает несколько меньше. Последнее ведет уже к некоторым отличиям в распределении рубидия и таллия по минералам пород.

Поэтому, несмотря на то, что распределение таллия по минералам гранитоидов будет также определяться в основном концентрационными соотношениями калиевого полевого шпата и биотита, количество его, приходящееся на калиевый полевой шпат, обычно несколько больше, чем это имеет место в случае рубидия. Поэтому калиевый полевой шпат уже в таких меланократовых разностях гранитоидов, как тоналиты или гранодиориты будет являться главным минералом-носителем таллия, а в лейкократовых разностях он почти полностью забирает весь таллий породы.

Единичные сведения о нахождении таллия в различных минералах изверженных горных пород приводились Л. Х. Аренсом [176] и Д. М. Шоу [269].

В последнее время интересные результаты были получены Т. Н. Воскресенской [47], К. С. Хейстом и С. Р. Тейлором [213], а также Б. И. Злобиным [73].

Большая работа по изучению распространения таллия в полевых шпатах и слюдах была выполнена Л. Х. Аренсом [176]. При этом особенное внимание он обратил на геохимическую связь таллия с рубидием.

В выводах Л. Х. Аренс указывает, что «для минералов магматического происхождения связь между таллием и рубидием поразительно постоянна». В изученных им минералах «среднее по весу отношение Rb_2O/Tl_2O равно 110, а колебания составляют от 30 (минимум) до 650 (максимум).

Эта тесная связь, видимо, не зависит от типа минерала и, следовательно Tl^+ и Rb^+ входят в различные решетки с одинаковой легкостью».

Однако вывод Л. Х. Аренса о том, что рубидий и таллий входят в различные решетки с одинаковой легкостью не подтверждается его собственными данными.

В этом отношении наиболее важны результаты его исследований гранитоидов из района р. Урэнуп. Изучение распределения рубидия и таллия в микроклинах и ассоциированных с ними мусковитах из семи гранитов этого района дало следующее среднее содержание (в $\gamma/2$) и отношение Rb/Tl :

| | Rb | Tl | Rb/Tl * |
|-----------------|-----|------|---------|
| Микроклин . . . | 400 | 4,6 | 90 |
| Мусковит . . . | 460 | 12,7 | 40 |

* Среднее из отношений Rb/Tl в отдельных образцах.

Приведенные данные весьма определенно указывают на то, что по сравнению с рубидием таллий предпочтительно накапливается в мусковитах.

Это же подтверждается отношением Rb/Tl в калиевых полевых шпатах и мусковитах других гранитоидов В 52 проанализированных Л. Х. Аренсом калиевых полевых шпатах отношения Rb/Tl имеют среднее значение 110, в то время как в 32 мусковитах — 55.

Таким образом, можно считать установленным, что по сравнению с калиевыми полевыми шпатами таллий накапливается в мусковитах в большей степени, чем рубидий.

Относительные возможности изоморфного вхождения рубидия и таллия в другие минералы гранитоидов пока никто не сравнивал. Установленный нами факт преимущественного концентрирования таллия в биотитах по сравнению с калиевыми полевыми шпатами подтверждается рядом исследований.

По данным Н. Г. Воскресенской [47], в пяти образцах биотитов из гранитов с Сев. Кавказа среднее содержание таллия составляет 6 γ , в то время как в калиевых полевых шпатах из этих же гранитов оно равно 2 γ .

Аналогичные данные были получены Б. И. Злобиным для биотитов и калиевых полевых шпатов из сиснитов г. Сандык [73]. Данные о нахождении таллия в других минералах весьма отрывочны. Чрезвычайно интересно повышенное содержание этого элемента в амазонитах. По данным Л. Х. Аренса [176], оно почти на порядок выше, чем в обычных калиевых полевых шпатах.

Д. М. Шоу [269] нашел высокие содержания таллия во флогопите (78 γ), лепидолите (95 γ), лейците (65 γ) и в одном микроклин-пертите (84 γ). В ортосиликатах и пироксенах он отмечает очень низкие содержания таллия. В роговой обманке оно равно всего 0,31 γ , а в авгите — 0,044 γ . Как видно из табл. 84, при анализе роговой обманки из адамеллита нами было обнаружено 0,8 γ таллия.

Для некоторой части таллия пород Д. М. Шоу [269] допускает возможность его существования в трехвалентном состоянии. В связи с этим он считает возможным изоморфизм Tl^{3+} и Ca^{2+} (1,05 Å и 1,06 Å соответственно).

Исследования количественного распределения таллия по минералам показали, что практически весь таллий гранитоидов приурочен к калиевым минералам. С кальциевыми же минералами связано ничтожное количество атомов этого элемента. Поэтому предположение Д. М. Шоу [269] кажется маловероятным.

Распределение таллия в изверженных горных породах изучалось сравнительно немногими исследователями.

Наибольшее количество данных было получено Д. М. Шоу [269]. Кроме них, до последнего времени были известны единичные определения Е. Прусса [252] и И. Оттемана [246].

Только в последние годы количество данных о нахождении таллия в различных изверженных породах значительно увеличилось. Исследования распространения таллия в гранитоидах Сусамырского батолита позволили впервые охарактеризовать поведение таллия в процессе дифференциации магматического очага гранитоидного состава.

Полученные результаты по распределению таллия в гранитоидах Сусамырского батолита приведены в табл. 88.

Как видно из табл. 88, наибольшее число анализов было сделано для пород второй (главной) интрузивной фазы этого комплекса, имеющей наибольшее площадное распространение. Распределение таллия в породах этой фазы довольно равномерное и в среднем содержание его в этих породах почти в два раза больше, чем в диоритах. Лейкократовые граниты имеют уже четырехкратное обогащение таллием, по сравнению с первой интрузивной фазой, аплиты — почти семикратное.

Таким образом, пример Сусамырского батолита показывает, что основная геохимическая закономерность в поведении таллия при дифференциации крупного магматического очага кислого состава выражается в прогрессивном накоплении таллия в последних, наиболее кислых дифференциатах. Учитывая площадное распространение интрузивных фаз, среднее содержание таллия в гранитоидах Сусамырского батолита может быть принято в 1,4 γ/g породы. При этом необходимо заметить, что в расчет общего содержания таллия не включались диориты и аплиты, имеющие очень небольшое распространение. При анализе данных о распределении таллия в гранитоидах Сусамырского батолита необходимо отметить еще одно важное обстоятельство. Из табл. 88 следует, что в более молодых крупнозернистых биотитовых гранитах Боортеке-Кавакского типа, петрохимически сходных с лейкократовыми гранитами главного комплекса, содержание таллия только очень незначительно превышает его содержание в диоритах. Таким образом оказывается, что далеко не во всех кислых гранитоидах наблюдаются повышенные содержания таллия. Проявление основной геохимической особенности таллия, выражающейся в его накоплении в кислых дифференциатах магматических очагов гранитоидного состава, будет осложняться содержанием его в исходном расплаве. При очень низких содержаниях таллия в исходной магме ее кислые дифференциаты будут также обеднены таллием.

Содержание таллия в гранитоидах Сусамырского батолита

| № образца | Порода | Интрузивная фаза | Место взятия образца | Содержание, γ/g |
|-----------|---------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------------|
| 248 | Габбро-диорит | I фаза главного комплекса | Хребет Джумгол | 0,7 |
| 252а | Диорит | | То же | 0,6 |
| 623 | » | | Хребет Сусамыр | 0,6 |
| 7а/55 | » | | » Сев. Кавактау | 0,8 |
| | | | Среднее | 0,7 |
| 3в/54 | Порфиroidный гранодиорит | II фаза главного комплекса | Хребет Сев. Кавактау | 1,2 |
| 214 | Порфиroidный тоналит | | То же | 1,2 |
| 1201 | Кварцевый диорит | | » » | 1,2 |
| 701 | То же | | » » | 1,2 |
| 60/54 | Порфиroidный гранодиорит | | Хребет Сусамыр | 1,8 |
| 1321 | То же | | То же | 1,2 |
| 1297 | » » | | » » | 1,2 |
| VIII | » » | | Хребет Джумгол | 1,2 |
| 27а/55 | » » | | То же | 1,2 |
| 274 | Порфиroidный тоналит | | » » | 1,2 |
| 451 | » адамеллит | | Хребет Сарыкамыш | 1,8 |
| 238 | » гранодиорит | | То же | 1,8 |
| 1209 | » адамеллит | | » » | 1,2 |
| 1254 | Неравнозернистый гранит | | Хребет Джумгол | 1,2 |
| XXII | Порфиroidный гранит | | То же | 1,2 |
| 1211 | То же | » » | 1,6 | |
| 455 | » » | Хребет Сарыкамыш | 1,6 | |
| | | | Среднее | 1,3 |
| 56/53 | Лейкократовый гранит слабо измененный | III фаза главного комплекса | Хребет Джумгол | 1,9 |
| 480 | Лейкократовый гранит розовый | | То же | 2,8 |
| VII | То же | | » » | 2,8 |
| 251 | » » | | » » | 1,9 |
| 5в/54 | Лейкократовый гранит серый | | » » | 2,8 |
| XX | Лейкократовый гранит слабо измененный | | Хребет Сусамыр | 2,6 |
| 877 | Лейкократовый гранит розовый | | То же | 2,8 |
| 26/56 | То же | » » | 2,8 | |
| | | | Среднее | 2,7 |
| 242 | Гранит-аплит | Жильные породы главного комплекса | Хребет Джумгол | 4,2 |
| 63т/53 | » | | То же | 4,2 |
| 207а | » | | Хребет Сев. Кавактау | 4,2 |
| 18ТБ/53 | » | | То же | 6,6 |
| | | | Среднее | 4,7 |

Т а б л и ц а 88 (продолжение)

| № образца | Порода | Интрузивная фаза | Место взятия образца | Содержание, γ/g |
|-------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------|------------------------|
| 220 | Крупнозернистый биотитовый гранит | Фаза Боортеке-Кавакских гранитов | Хребет Сев. Кавактау | 0,9 |
| VI | То же | | То же | 0,9 |
| 219 | » » | | » » | 0,9 |
| XXIII | » » | | Хребет Сусамыр | 0,9 |
| 1265 | » » | | То же | 0,9 |
| 1255 | » » | | » » | 0,9 |
| Среднее | | | | 0,9 |

Такой же вывод можно сделать и при анализе данных о распределении таллия (в γ/g) в гранитоидах Мало-Лабинского массива на Сев. Кавказе, полученных А. М. Деминым и Д. Н. Хитаровым [60]:

| | |
|--|------|
| Тоналиты | 0,33 |
| Микроклиновые граниты | 0,50 |
| Лейкократовые граниты | 0,62 |
| Материалы жил аляскитового состава | 0,70 |

Как видно, изученные А. М. Деминым и Д. Н. Хитаровым гранитоиды Сев. Кавказа отличаются низким содержанием таллия уже в меланократовых разностях. В процессе дифференциации таллий несколько накапливается в кислых дифференциатах. Однако, благодаря бедности таллием исходной магмы даже в жилах аляскитового состава содержание таллия очень низкое.

Другие данные о распределении таллия в генетически связанных сериях пород гранитоидного состава в настоящее время отсутствуют.

Тенденция накопления таллия в кислых дифференциатах обнаруживается и при сопоставлении данных о его содержании в изверженных горных породах разного типа.

Первые средние значения содержаний таллия в главных типах пород были получены Д. М. Шоу [269] и А. П. Виноградовым [42] (в γ/g).

| | По А. П. Виноградову | По Д. М. Шоу |
|-----------------------------------|----------------------|--------------|
| Габбро | 0,20 | 0,13 |
| Диориты | 0,15 | 0,15 |
| Гранодиориты и тоналиты | | 0,43 |
| Граниты | 2,5 | 3,1 |

Рассматривая данные этих авторов, можно также заметить, что резкое возрастание содержаний таллия от диоритов к гранитоидам (у А. П. Виноградова) и от гранодиоритов к гранитам (у Д. М. Шоу) является сомнительным и в частности не согласуется с аналогичными данными по рубидию. Сделанное нами обобщение данных о распространении таллия в породах разного типа дает средние значения, по-видимому, более отвечающие истинной картине (табл. 89).

Как видно из табл. 89, в ряду пород габбро — диориты — граниты содержание таллия увеличивается в семь раз. Таким образом, данные о средних содержаниях таллия в породах разного типа подтверждают сделанный выше вывод об интенсивном накоплении таллия в кислых дифференциатах.

Содержание таллия в главных типах пород

| Район мира | Содержание Tl, $\mu\text{г}$ | | | Автор |
|--|------------------------------|--------------------|------------------------|----------------------------------|
| | Габбро | Диориты и тоналиты | Гранодиориты и граниты | |
| Различные районы США и Финляндии | 0,13 (6) | 0,34 (6) | 3,1 (10) | Д. М. Шоу [269] |
| Германия | 0,30 (11) | — | 3,0 (14) | Е. Прусс [252] |
| Германия | — | — | 1,5 (4) | И. Отteman [246] |
| Япония | — | 1,10 (1) | 0,9 (6) | И. Томитаро, Т. Иосимаса [227] |
| СССР, Тянь-Шань | — | 0,70 (4) | 1,4 (26) | Л. В. Таусон, Н. Н. Бузасв [145] |
| СССР, Сев. Кавказ | — | 0,33 | 0,55 | А. М. Демин, Д. Н. Хитаров [60] |
| СССР, Средн. Урал | — | — | 0,5 (27) | Л. Н. Когарко [86] |
| СССР, Сев. Кавказ | — | — | 1,0 (21) | Н. Т. Воскресенская [47] |
| Среднее | 0,2 | 0,60 | 1,5 | |
| Rb/Tl | 225 | 225 | 140 | |

Примечание. В круглых скобках — число образцов.

Весьма интересны данные об отношении Rb/Tl в рассматриваемом ряду пород. В габбро и диоритах это отношение практически одинаково и равно 225. В гранитах и гранодиоритах оно понижается до 140, что свидетельствует об относительном накоплении таллия по сравнению с рубидием в кислых дифференциатах.

Для изучения геохимической истории таллия в процессах дифференциации гранитных магм большое значение имеет установление закономерностей в изменении концентрационных отношений таллия и калия.

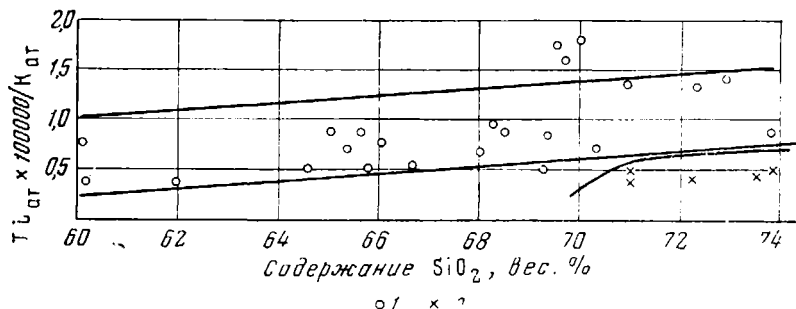
Выше уже неоднократно отмечалось, что таллий в изверженных горных породах геохимически и кристаллохимически тесно связан с калием. Для гранитоидов Сусамырского батолита оказалось возможным установить изменение отношения концентраций этих элементов в различных членах этого магматического комплекса и таким образом рассмотреть особенности геохимической связи таллия и калия в процессе дифференциации крупного очага гранитоидной магмы. На фиг. 20 нанесены отношения $Tl_{ат} \times 100\,000/K_{ат}$ в зависимости от содержания в породах SiO_2 .

На фиг. 20 видно, что отношение $Tl_{ат} \times 100\,000/K_{ат}$ несколько увеличивается в кислых членах данного ряда дифференциации. Если анализировавшиеся гранитоиды главного комплекса Сусамырского батолита разбить по группам кислотности, то это увеличение отношения между таллием и калием в ряду дифференциации проявляется еще более отчетливо:

| | |
|---|------|
| Гранитоиды с содержанием SiO_2 | |
| от 60 до 65% | 0,54 |
| от 65 до 70% | 0,92 |
| от 70 до 74% | 1,14 |
| Для фазы Боортеке-Кавакских гранитов с содержанием SiO_2 от 70 до 74% | |
| | 0,46 |

Полученные данные показывают, что в ходе дифференциации магматических очагов гранитоидного состава накопление таллия является несколько более интенсивным, чем накопление калия.

Различия в поведении калия и таллия при процессах дифференциации магм гранитоидного состава весьма важны для установления геохимической значимости отношения таллия с очень близким к нему рубидием. Как известно, Л. Х. Аренс [176] еще в 1945 г. указал на постоянство отношения Rb/Tl в породах и минералах одного района: «Если отношение Rb_2O/Tl_2O относится к одной и той же территории или генетической провинции, то значение отношения остается почти постоянным в пределах точности анализа: оно приближается к постоянству изотопных отношений».



Фиг. 20. Отношение атомных количеств таллия и калия в гранитоидах Сусамырского батолита:

1 — гранитоиды главного комплекса Сусамырского батолита; 2 — биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа

В качестве причины такой тесной связи между таллием и рубидием выдвигалось то, что «радиусы Tl^+ и Rb^+ одинаковы», и что «в некоторых отношениях химические свойства одновалентного таллия очень близки к свойствам щелочных металлов с большим атомным весом» [176].

В дальнейшем Л. Х. Аренс пошел еще дальше и на основании среднего отношения Rb/Tl для земной коры в целом (100) и среднего содержания в ней рубидия пытался высчитать кларк таллия.

Однако выводы Л. Х. Аренса о постоянстве отношения Rb/Tl в настоящее время нуждаются в уточнении. Выше мы уже показали ошибочность его вывода о том, что « Tl^+ и Rb^+ входят в различные решетки с одинаковой легкостью».

В настоящее время можно считать твердо установленным, что в процессе дифференциации магматических очагов гранитоидного состава, рубидий накапливается в кислых дифференциатах в такой же степени, как и калий. В связи с этим в генетически связанных сериях пород обычно наблюдается постоянство отношения Rb/K .

Пример Сусамырского батолита показал, что в отличие от рубидия таллий накапливается в кислых дифференциатах в несколько большей степени, чем калий. Если предпочтительное накопление таллия в кислых дифференциатах является общим правилом, то можно предполагать, что в процессах дифференциации отношение Rb/Tl будет уменьшаться от основных пород к кислым.

Колебание отношения Rb/Tl в гранитоидах одного района может быть продемонстрировано и на примере Сев. Кавказа. По данным Н. Т. Воскресенской [47], отношение Rb/Tl в гранитоидах Баксана колеблется от 110 в двуслюдяных гранитах до 290 в микроклиновых биотитовых гранитах. Пример гранитоидов Сусамырского батолита показал, что в случае ряда дифференциации магматического очага гранитоидного

состава различия в отношении Rb/Tl определяются более интенсивным накоплением таллия в кислых дифференциатах, по сравнению с рубидием и калием.

Предпочтительное накопление таллия в кислых дифференциатах, может рассматриваться как проявление различий в химических свойствах одновалентного таллия и рубидия. Наиболее важным является различие в электроотрицательности этих элементов, на что уже указывалось выше.

Вместе с тем для понимания особенностей поведения таллия и рубидия при процессах дифференциации магм весьма важны данные о летучести некоторых их соединений, в связи с чем приводим точки кипения некоторых галоидных соединений калия, рубидия и таллия (в °С):

| | K | Rb | Tl |
|----|------|------|-----|
| F | 1505 | 1440 | 655 |
| Cl | 1417 | 1383 | 806 |

Как видно из приведенных данных, для фторида таллия характерна аномально низкая температура кипения. В соответствии с опытами по оплавлению гранитов [157] можно принять, что кристаллизация магматического расплава гранитоидного состава, по-видимому, происходит в интервале температур 700—800°. При таких температурах в остаточном расплаве вместе с летучими будет накапливаться только фторид таллия. Летучестью этого соединения, вероятно, определяется и большая подвижность таллия по сравнению с рубидием при высокотемпературных постмагматических процессах.

Таким образом, несмотря на геохимическое родство рубидия и таллия, различия в их кристаллохимических и химических свойствах приводят к предпочтительному накоплению таллия в остаточных расплавах. В связи с этим рассматривая геохимическое значение отношения Rb/Tl, необходимо указать, что представление Л. Х. Аренса о постоянстве этого отношения в магматических породах является ошибочным. В ходе дифференциации оно должно уменьшаться, достигая минимума в аплитах и пегматитах. Вместе с тем не одинаковое отношение будет наблюдаться в породах, относящихся к различным магматическим комплексам. В целом различия отношения Rb/Tl определяются количественным соотношением этих элементов в исходной магме, направленностью процесса дифференциации, количеством и составом летучих и масштабами проявления процессов гибридизма и автометаморфизма.

В связи с геохимической близостью рубидия и таллия изучение основных тенденций в изменении отношения Rb/Tl при магматических и постмагматических процессах является весьма важной и интересной задачей, особенно с точки зрения проблем петрогенезиса.

Распределение таллия по минералам пород, геохимические и кристаллохимические связи этого элемента с другими, а также закономерности его распределения в изверженных породах позволяют сделать следующие выводы об основных особенностях геохимии таллия в гранитоидах.

1. В изверженных горных породах и прежде всего в гранитоидах таллий находится преимущественно в одновалентном состоянии. Одновалентный таллий геохимически и кристаллохимически весьма близок с калием. Это определяется некоторым сходством химических свойств одновалентного таллия с щелочными металлами, а также близостью ионных радиусов калия и таллия. Благодаря этому при кристаллизации пород таллий концентрируется в виде изоморфной примеси в калиевых минералах вместе с рубидием. При этом главным минералом-концентратором таллия является биотит.

Распределение таллия по минералам гранитоидов зависит от концентрационных соотношений биотита и калиевого полевого шпата.

Однако в большинстве гранитоидов главным минералом-носителем таллия является калисвйй полевой шпат. В меланократовых разностях гранитоидов на его долю приходится около 60% таллия породы, а в лейкократовых — свыше 90.

2. Изучение распределения таллия по главным типам изверженных горных пород показывает, что этот элемент накапливается в гранитоидах. Среднее содержание таллия в этом типе пород определено в 0,00015%. Распределение таллия в гранитоидах Сусамырского батолита показывает, что в процессе дифференциации этого крупного магматического очага гранитоидного состава наблюдается почти семикратное обогащение таллием кислых дифференциатов.

3. Сопоставление концентрационных соотношений калия, рубидия и таллия в генетически связанной серии гранитоидов показывает, что в процессе дифференциации магматического очага гранитоидного состава таллий накапливается в остаточных расплавах в несколько большей степени, чем калий и рубидий, видимо, благодаря летучести фторида таллия.

В связи с этим представление о постоянстве отношения Rb/Tl является ошибочным. В ходе дифференциации гранитных магм оно должно закономерно уменьшаться, достигая минимума в аплитах и пегматитах.

4. ГАЛЛИЙ

Галлий является типичным рассеянным элементом, который в магматическом процессе очень тесно связан с алюминием. В связи с этим в изверженных горных породах он почти исключительно находится в виде изоморфной примеси в алюминийсодержащих минералах. В случае гранитоидов это означает, что галлий встречается практически во всех породообразующих минералах.

При этом следует оговориться, что содержание галлия в кварце обычно очень мало, закономерно и в значительной степени случайно. Тесная геохимическая связь галлия и алюминия определяется близостью их химических и кристаллохимических свойств. Последнее обусловлено сходным строением атомов, одинаковой валентностью и близкими размерами их ионных радиусов ($Al^{3+} — 0,57$; $Ga^{3+} — 0,62$ Å). Однако, несмотря на близость к алюминию, галлий по ряду свойств несколько отличается от последнего. В частности для галлия характерен более высокий потенциал ионизации, что рогнит его с халькофильными элементами ($Al^{3+} — 53,24$; $Ga^{3+} — 57,17$ эв).

Вероятно, этим объясняется то, что в рудном процессе он следует вместе с таким типичным халькофильным элементом как цинк, создавая повышенные концентрации в сфалеритах.

Это обстоятельство дает основание говорить о двойственности геохимических свойств галлия, который в магматическом процессе выступает как типичный литофильный элемент, тесно связанный с алюминием, а в гидротермальном процессе — как элемент халькофильный.

Галлий относится к тем редким элементам, по геохимии которых в настоящее время накоплен уже довольно большой экспериментальный материал. Данные о его нахождении в изверженных горных породах и минералах, их слагающих, приводятся во многих исследованиях по геохимии редких элементов в горных породах.

Первое систематическое исследование по геохимии галлия в изверженных горных породах было выполнено В. М. Гольдшмидтом и К. Петерсом [55]. В этом исследовании В. М. Гольдшмидт обратил внимание на двойственную природу галлия, а также на то, что в изверженных

горных породах он преимущественно связан с алюминием. Рассматривая распределение галлия в породах различного типа, В. М. Гольдшмидт указывал, что «если мы расположим изверженные породы по порядку их положения в ходе развития фракционной кристаллизации, то мы найдем, что галлий в противоположность алюминию, несомненно, накапливается в остаточных магмах». Однако этот вывод был сделан В. М. Гольдшмидтом на основании анализа материала из различных районов, а не на примерах распределения галлия в генетически связанных сериях пород. Позже закономерности распределения галлия в изверженных горных породах изучались многими исследователями. Среди них наиболее важны исследования Е. Б. Санделла [116], Л. Р. Уэйджера [281], С. Р. Никкольдса [100, 240], Л. А. Борисенко [26], И. Д. Бартона [186] и др.

Рассматривая распределение галлия по минералам изверженных пород, необходимо указать, что основная масса атомов этого элемента в породах приурочена к породообразующим минералам, содержащим алюминий. Доля акцессорных минералов в балансе галлия всегда оказывается незначительной, хотя в некоторые из них (сфены, ильмениты) он может входить в заметных количествах в качестве изоморфной примеси, замещая Fe^{3+} и Ti^{4+} .

Проведенное нами совместно с Л. А. Борисенко изучение распределения галлия по мономинеральным фракциям типичных гранитоидов Сусамырского батолита показало все особенности его распределения по минералам пород данного типа (табл. 90).

Таблица 90

Распределение галлия по минералам гранитоидов Сусамырского батолита

| Минерал | Содержание минерала в породе, % | Содержание Ga в минерале, γ/g | Количество Ga в породе, приходящееся на минерал, γ | Количество породе, приходящееся на минерал, % | Общее содержание Ga в породе, γ/g |
|--|---------------------------------|--------------------------------------|---|---|--|
| Меланократовый гранодиорит, хр. Сев. Кавактау | | | | | |
| Кварц | 18,5 | 5 | 0,9 | 4 | 72 |
| Плагиоклаз | 55,0 | 25 | 13,7 | 65 | |
| Калиевый полевой шпат | 12,0 | 12 | 1,4 | 7 | |
| Роговая обманка | 4,0 | 18 | 0,7 | 3 | |
| Биотит | 10,0 | 45 | 4,7 | 21 | |
| Сумма | | | 21,4 | | 16 |
| Неравномернозернистый гранит, хр. Джумгол | | | | | |
| Кварц | 35,3 | 2 | 0,7 | 4,5 | 63 |
| Плагиоклаз | 28,2 | 20 | 5,6 | 37,5 | |
| Калиевый полевой шпат | 31,3 | 12 | 3,8 | 25,5 | |
| Биотит | 3,7 | 70 | 2,6 | 17,5 | |
| Сумма | | | 12,7 | | 15 |

Как видно из табл. 90, основная масса галлия изучавшихся гранитоидов приурочена к полевым шпатам (60—70%). При этом в плагиоклазах галлия всегда больше, чем в калиевых полевых шпатах. Наиболее высокие концентрации галлия наблюдаются в биотите, с которым в данных породах связано около 20% галлия. Кварц в распределении галлия никакой роли практически не играет.

Аналогичные данные были получены другими исследователями для гранитоидов из различных районов мира (табл. 91).

Таблица 91

Распределение галлия по минералам некоторых гранитоидов

| Минерал | Содержание минералов в породе, % | Содержание Ga в минерале, γ/g | Количество Ga, приходящееся на минерал, γ | % Ga породы, приходящий на минерал | Общее содержание Ga в породе, γ/g | Автор |
|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|--|------------------------------------|--|--|
| Адамеллит, Зап. Шотландия | | | | | | |
| Кварц | 34,0 | — | — | — | 67 | С. Р. Нок-кольдс, Р. Л. Митчелл [100] |
| Плагиоклаз | 32,0 | 25 | 8,0 | 53 | | |
| Калиевый полевой шпат | 21,0 | 10 | 2,1 | 14 | | |
| Биотит | 9,0 | 45 | 4,0 | 20,5 | | |
| Мусковит | 3,0 | 100 | 3,0 | 20 | | |
| Сумма | | | 17,1 | 113,5 | 15 | |
| Биотитовый гранит, Тува | | | | | | |
| Кварц | 29,0 | 2 | 0,6 | 3 | 63 | Л. А. Борнсенек [26] |
| Плагиоклаз | 40,0 | 24 | 9,6 | 46 | | |
| Калиевый полевой шпат | 20,0 | 18 | 3,6 | 17 | | |
| Биотит | 9,8 | 71 | 7,0 | 33 | | |
| Сумма | | | 20,8 | 99 | 21 | |
| Тоналит, Калифорния | | | | | | |
| Кварц | 76 | 15 | 11,4 | 57 | 62 | Н. Сен, С. Р. Нок-кольдс, Р. Аллен [267] |
| Плагиоклаз | — | — | — | — | | |
| Калиевый полевой шпат | 10 | 10 | 1,0 | 5 | | |
| Роговая обманка | 4 | 15 | 0,6 | 3 | | |
| Биотит | 8 | 25 | 2,0 | 10 | | |
| Магнетит | 2 | 70 | 1,4 | 7 | | |
| Сумма | | | 16,4 | 82 | 20 | |

Как видно, распределение галлия по минералам этих гранитоидов почти точно соответствует тому, которое было определено при изучении гранитоидов Сусамырского батолита.

Обобщение данных о нахождении галлия в породообразующих минералах изверженных горных пород позволяет установить следующие средние содержания этого элемента в главных представителях силикатов (см. табл. 92).

Таблица 92

Среднее содержание галлия в породообразующих минералах изверженных горных пород

| Минерал | Количество образцов | Среднее содержание Ga, γ | Среднее содержание Ga по С. К. Вэллу [183], γ |
|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|--|
| Пироксен | 8 | 6 | 5 |
| Амфибол | 16 | 14 | 10 |
| Биотит | 16 | 37 | 19 |
| Мусковит | 2 | 100 | 29 |
| Калиевый полевой шпат | 16 | 13 | 14 |
| Плагиоклаз | 20 | 24 | 19 |

Наиболее высокие содержания галлия отмечаются в слюдах. В связи с этим следует указать, что содержание галлия в биотитах по нашим данным почти вдвое выше того, которое принимает С. К. Бэлл. Весьма важным является то, что содержание галлия в плагиоклазах почти в два раза выше, чем в ассоциированных с ними калиевых полевых шпатах. В целом необходимо указать, что значения средних содержаний галлия в главных породообразующих минералах, полученные нами, больше отвечают действительности, чем данные С. К. Бэлла, так как они получены на основании обобщения результатов анализа ассоциированных друг с другом минералов.

Рассматривая распределение галлия по минералам пород, необходимо заметить, что одним из важнейших вопросов его кристаллохимии является вопрос о возможности изоморфного замещения алюминия, находящегося в четверной и шестерной координации.

Несколько больший ионный радиус галлия (Ga^{3+} — 0,62 Å), по сравнению с радиусом алюминия (Al^{3+} — 0,57 Å) дает основание предполагать, что более прочными будут те постройкы, в которых галлий имеет шестерную, а не четверную координацию. Однако это не означает, что галлий не может замещать алюминий в тех решетках, где последний имеет четверную координацию.

Данные Ю. Р. Гольдсмита [58] о вхождении галлия и германия в синтетические полевые шпаты показали возможность образования чистых разностей галлиевых полевых шпатов ($KGaSi_3O_8$; $NaGaSi_3O_8$ и $CaGa_2Si_2O_8$), решетки которых идентичны с их алюминиевыми аналогами. Таким образом, галлий достаточно легко замещает алюминий в четверной координации. Об этом же свидетельствует и тот факт, что в гранитоидах основная масса галлия связана с полевыми шпатами.

Изучение вопроса о возможностях изоморфного замещения галлием алюминия, находящегося в различной координации, должно установить минералы, в которых этот редкий элемент будет накапливаться в несколько больших количествах.

Вопрос о преимущественности концентрирования галлия в тех или иных минералах может быть успешно решен с помощью коэффициентов его концентрации в различных минералах, ассоциирующихся друг с другом. Для этого мы использовали данные С. Р. Ноккольдса и Р. Л. Митчелла [100] по гранитоидам Зап. Шотландии, коэффициенты

концентрации Ga в минералах которых $\frac{Ga_{ит}/Al_{ит\text{ минерала}}}{Ga_{ит}/Al_{ит\text{ породы}}}$ показывают следующую картину (в скобках — количество исследованных образцов):

| | | | |
|------------------------|----------|-----------------|---------------|
| Калиевые полевые шпаты | 0,85 (6) | Роговые обманки | . . . 2,0 (5) |
| Плагиоклазы | 1,2 (7) | Биотиты | . . . 2,1 (9) |

Из приведенных данных с очевидностью следует, что в тех минералах, где алюминий находится не только в четверной, но и в шестерной координации, коэффициент его концентрации обычно почти вдвое выше, чем в минералах, где алюминий находится в четверной координации.

В связи с этим минералами-концентраторами галлия в гранитоидах будут являться слюды и амфиболы. Однако, в связи с возможностью вхождения галлия в решетки, в которых алюминий находится в четверной координации, основная масса галлия пород оказывается приуроченной к полевым шпатам, которые должны рассматриваться как главные минералы-носители этого редкого элемента в гранитоидах.

В целом особенность распределения галлия по минералам пород отчетливо показывает его теснейшую геохимическую и кристаллохимическую связь с алюминием, что имеет свое отражение и в геохимической истории этого элемента при процессах дифференциации магм.

С этой точки зрения особенно показательны данные о распределении галлия в генетически связанных сериях пород. Примером такой серии являются гранитоиды главного каледонского комплекса Сусамырского батолита. Результаты изучения распределения галлия в этих породах сведены в табл. 93, где наряду с общими содержаниями приведено отношение атомных количеств галлия и алюминия.

Таблица 93

Содержание галлия в гранитоидах Сусамырского батолита

| № образца | Порода | Интрузивная фаза | Место взятия | Содержание Ga, γ/г | Ga/Al × 10 000 | |
|-----------|------------------------------|---|-----------------------|--------------------|----------------|--|
| | | | | | Al, ат | |
| 11/55C | Диорит | I фаза главного комплекса | Хребет Кавак | 20 | | |
| 98/53 | » | | » Джумгол | 22 | | |
| 1256 | » | | Хребет Сусамыр | 22 | | |
| 623 | » | | То же | 14 | | |
| | | | Среднее по фазе . . . | 19 | | |
| 284 | Меланократовый гранодиорит | II (главная) фаза главного каледонского комплекса | Хребет Джумгол | 20 | — | |
| 99/53 | То же | | То же | 16 | — | |
| 1331 | Порфиroidный гранодиорит | | » » | 16 | — | |
| 1239 | То же | | » » | 20 | — | |
| 70/55 | Кварцевый диорит | | Хребет Сев. Кавак | 25 | — | |
| 27a/55 | Порфиroidный гранодиорит | | » Джумгол | 14 | 0,7 | |
| 455 | » гранит | | » Сарыкамыш | 18 | 0,9 | |
| 134 | » гранодиорит | | Сусамыр | 15 | — | |
| XXII | Адамеллит | | Хребет Джумгол | 15 | 0,8 | |
| VIII | Гранодиорит | | То же | 18 | 0,8 | |
| 238 | Порфиroidный гранодиорит | | Хребет Сарыкамыш | 15 | 0,7 | |
| 1254 | Неравномернозернистый гранит | | Хребет Джумгол | 15 | 0,8 | |
| 1209 | Меланократовый адамеллит | | » Сарыкамыш | 12 | 0,6 | |
| 60/54 | Порфиroidный гранодиорит | | » Сусамыр | 17 | 0,7 | |
| 701 | То же | | Хребет Сев. Кавак | 17 | 0,8 | |
| 1/53 | » » | | То же | 13 | 0,8 | |
| 1201 | Кварцевый диорит | | » » | 15 | 0,6 | |
| 211 | Меланократовый гранодиорит | | » » | 16 | 0,8 | |
| 62/54 | Порфиroidный гранодиорит | | Хребет Сусамыр | 19 | — | |
| 462 | То же | | » Сарыкамыш | 18 | — | |
| 26/55 | » » | » Сев. Кавак | 13 | 0,7 | | |
| 276 | » » | » Джумгол | 16 | 0,8 | | |
| 55a/54 | Порфиroidный гранит | Хребет Сусамыр | 16 | 0,8 | | |
| II/54 | То же | То же | 17 | 0,8 | | |
| II/55 | Порфиroidный гранодиорит | Хребет Джумгол | 20 | 0,9 | | |
| 1226 | Неравномернозернистый гранит | То же | 20 | 1,0 | | |
| 1219 | Порфиroidный гранодиорит | » » | 20 | 0,9 | | |

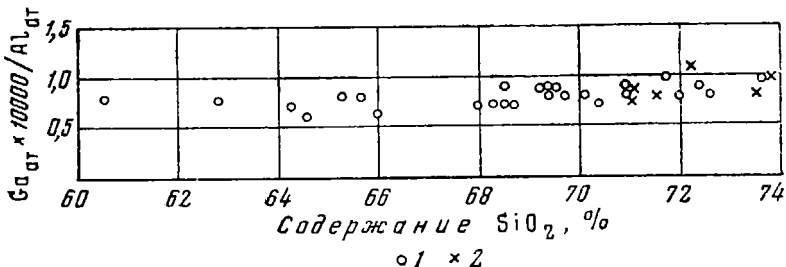
Таблица 93 (продолжение)

| № образца | Порода | Интрузивная фаза | Место взятия | Содержание Ga, γ/g | Ga, ат × 10 000 | |
|---------------------------|---|----------------------------------|-------------------|---------------------------|------------------|------------------|
| | | | | | Al _{ат} | Al _{ат} |
| 1200 | Кварцевый диорит | | Хребет Сев. Кавак | 19 | — | |
| 274 | Тоналит | | » Джумгол | 20 | 0,8 | |
| 1207 | Порфириовидный гранодиорит | | » Сарыкамыш | 19 | 0,9 | |
| 1297 | То же | | » Сусамыр | 15 | 0,7 | |
| Среднее по фазе . . . | | | | 17 | | |
| 480 | Лейкократовый гранит розовый | III фаза главного комплекса | Хребет Джумгол | 18 | — | |
| 56/53 | То же | | То же | 15 | — | |
| 221 | Лейкократовый гранит слабо измененный | | Хребет Сусамыр | 13 | — | |
| 56/54 | Лейкократовый гранит серый | | » Джумгол | 17 | 0,8 | |
| XX | Лейкократовый гранит розовый слабо измененный | | » Сусамыр | 18 | 0,9 | |
| VII | Лейкократовый гранит розовый | | Хребет Джумгол | 16 | 0,9 | |
| 251 | То же | | То же | 18 | 1,0 | |
| Среднее по фазе . . . | | | | 17 | | |
| 278 | Гранит-аплит | Жильная серия главного комплекса | Хребет Джумгол | 22 | — | |
| 803с | » | | Хребет Сев. Кавак | 20 | — | |
| 18/53 | » | | То же | 19 | — | |
| 2/53 | » | | » » | 23 | — | |
| 63/Т | » | | Хребет Джумгол | 25 | — | |
| Среднее по фазе | | | | 22 | | |
| 1045 | Крупнозернистый биотитовый гранит | Фаза Боортеке-Кавакских гранитов | Хребет Сев. Кавак | 16 | — | |
| 16а/55 | То же | | То же | 17 | 0,8 | |
| 1258 | » » | | Хребет Сусамыр | 14 | — | |
| 1255 | » » | | То же | 15 | 0,8 | |
| XXIII | » » | | » » | 13 | 0,8 | |
| 1265 | » » | | » » | 19 | 1,0 | |
| 219 | » » | | Хребет Сев. Кавак | 19 | 0,9 | |
| VI | » » | | То же | 20 | 1,1 | |
| Среднее по фазе . . . | | | | 17 | | |

Как видно из табл. 93, в породах главного каледонского комплекса Сусамырского батолита содержание галлия изменяется очень незначительно. В породах главной интрузивной фазы оно колеблется от 12 до 25 γ/g , т. е. изменяется не более чем вдвое. Однако основная масса образцов (85%) имеет содержание галлия в интервале 15—20 γ . В лейкократовых гранитах, являющихся следующей интрузивной фазой, содержание галлия практически колеблется в очень узком интервале от 15 до 18 γ .

Очень незначительное увеличение содержания галлия в аплитах, возможно, является отражением того, что он в незначительных количествах накапливается в остаточных расплавах, обогащая их на заключительных этапах кристаллизации пород. В приведенной выше таблице не менее интересным оказывается и то обстоятельство, что в породах главного комплекса, также как и в гранитах Боортеке-Кавакского типа, отношение атомных количеств галлия и алюминия практически остается постоянным. Для всех проанализированных образцов отношение $Ga_{ат} \times 10000/Al_{ат}$ в среднем равно 0,8. Иными словами, во всех проанализированных породах на каждые 100 000 атомов алюминия приходится 8 атомов галлия. При этом более чем в 80% проанализированных образцов это отношение колеблется всего от 0,7 до 0,9.

Постоянство этого отношения особенно наглядно проявляется на фиг. 21, в которой на оси ординат нанесено отношение $Ga_{ат} \times 1000/Al_{ат}$, а по оси абсцисс — содержание SiO_2 .



Фиг. 21. Отношение атомных количеств галлия и алюминия в гранитоидах Сусамырского батолита:

1 — гранитоиды главного комплекса Сусамырского батолита; 2 — биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа

Приведенные на рис. 21 данные показывают, что в процессе дифференциации данного магматического очага отношение между галлием и алюминием практически остается постоянным, что должно считаться важнейшей геохимической особенностью поведения этого редкого элемента в магматическом процессе.

Постоянство отношений между галлием и алюминием для генетически связанной серии пород может быть продемонстрировано и на примере комплексов Гарабалл-Хилл, изученного С. Р. Ноккольдсом и Р. Л. Митчеллом [100].

Образцы пород, проанализированные на галлий этими исследователями, представлены габбро, диоритами, гранодиоритами и аплитами. Во всех этих образцах отношение $Ga_{ат} \times 10000/Al_{ат}$ равно 0,8 и только в одном случае (крупнозернистое габбро) оно равно 1,1. Таким образом, и в случае этого магматического комплекса отношение между галлием и алюминием практически остается постоянным.

То же может быть продемонстрировано на примере гранитоидов Южно-Калифорнийского батолита, изученных С. Р. Ноккольдсом и Р. Алленом [240].

В породах главной линии эволюции расплава отношение $Ga_{ат} \times 10000/Al_{ат}$ равно в среднем 0,27. В большинстве образцов это отношение очень близко к среднему и только в отдельных случаях увеличивается до 0,35 или уменьшается до 0,20.

Таким образом, приведенные выше данные об отношении галлия и алюминия в трех магматических комплексах достаточно убедительно показывают, что в генетически связанных сериях пород гранитоидного

состава отношение галлия и алюминия остается практически постоянным. В силу того, что при процессах дифференциации гранитоидных магм содержание алюминия меняется незначительно, изменение содержания галлия при этом тоже оказывается незначительным.

Рассматривая данные о распределении галлия в генетически связанных сериях пород, необходимо еще раз вернуться к выводу В. М. Гольдшмидта о том, что «галлий, в противоположность алюминию, несомненно, накапливается в остаточных магмах» [55].

Приведенный выше фактический материал показывает, что данный вывод В. М. Гольдшмидта нуждается в уточнении. Пример гранитоидов Сусамырского батолита показывает, что в этом ряду дифференциации (главные интрузивные фазы) не наблюдается ни обогащения галлием кислых дифференциатов, ни его относительного накопления по сравнению с алюминием. То же можно сказать о главных линиях эволюции расплавов в комплексах Гарабалл-Хилл и Южно-Калифорнийского батолита. Очень незначительное накопление галлия, по-видимому, происходит только на самых заключительных этапах дифференциации, при образовании жильных гранит-аплитов.

Таким образом, вывод Гольдшмидта о накоплении галлия в остаточных магмах следует понимать весьма ограниченно, распространяя его только на самые поздние дифференциаты.

Тесная геохимическая связь галлия с алюминием в магматическом процессе определяет не только равномерность распределения галлия в генетически связанных сериях пород, но и большое однообразие его содержания в изверженных породах разного типа, независимо от их возраста и места нахождения. В этом отношении особенно убедительными являются данные табл. 94.

Таблица 94

Содержание галлия в главных типах изверженных горных пород

| Район мира | Содержание Ga, γ/g | | | Автор |
|---|--------------------|------------------|----------------------|--------------------------------------|
| | ГаСбро | Диорит и тоналит | Гранодиорит и гранит | |
| Германия | 10 (11) | — | 14 (14) | В. М. Гольдшмидт, К. Петерс [55] |
| | 12 (24) | 15 (7) | 17 (64) | Е. Б. Санделл [116] |
| Разные р-ны главным образом США | 16 (5) | 18 (10) | 16 (13) | С. Р. Ноккольдс, Р. Л. Митчелл [100] |
| Шотландия | — | — | — | Л. В. Уэйджер, Р. Л. Митчелл [281] |
| Гренландия | 8 (20) | — | — | Л. Х. Арнс [181] |
| США | 17 (1) | — | 17 (1) | С. К. Белл [183] |
| Разные р-ны США | 16 | — | 17 | Л. А. Борисенок, Л. В. Таусон [27] |
| СССР, Центр. Тянь-Шань | — | 19 (4) | 17 (46) | И. Д. Бартоп и др. [186] |
| Разные р-ны мира | 12 (10) | — | 18 (33) | Л. А. Борисенок [26] |
| СССР, Кольский п-ов | 13 (20) | — | 15 (13) | То же |
| СССР, Кавказ | 17 (25) | 18 (20) | 19 (63) | » » |
| СССР, Урал | 12 (6) | 13 (5) | 18 (50) | » » |
| СССР, Казахстан | 16 (33) | 16 (15) | 19 (33) | » » |
| СССР, Вост. Сибирь | 15 (76) | 18 (5) | 21 (82) | » » |
| США, Онтарио | 17 (57) | — | — | Х. Фейрберн и др. |
| Среднее | 16 | 17 | 18 | |

Примечание. В круглых скобках — число образцов.

Как видно из данных табл. 94, средние содержания галлия в габбро, диоритах и гранитах практически одинаковы (16—18 γ). Вместе с тем оказывается весьма однообразным содержание его в породах одного типа из различных районов мира. В гранитах и гранитоидах среднее содержание галлия изменяется от 14 до 21 γ.

Однако основная масса средних значений колеблется около 17—18 γ. Равномерность распределения галлия была показана Е. Б. Санделлом [116] на примере гранитоидов из различных районов Сев. Америки. По его данным, содержание галлия в этих породах колебалось от 15 до 18 γ.

И. Д. Бартон и др. [186], изучавшие распределение галлия преимущественно на примере гранитоидов из Эйре и Шотландии, нашли, что в 80% проанализированных ими образцов содержание галлия колеблется между 14 и 24 γ, хотя единичные крайние значения составляют 9 и 43 γ.

Особенности распределения галлия по минералам гранитоидов, геохимические и кристаллохимические связи этого элемента с алюминием, а также закономерности его распределения в изверженных горных породах кислого ряда позволяют сделать следующие выводы об основных особенностях геохимии галлия в гранитоидах.

1. Галлий является типичным рассеянным элементом, который на магматическом этапе своей истории геохимически и кристаллохимически тесно связан с алюминием.

Кристаллохимические связи галлия с алюминием определяются их сходным положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, близостью их ионных радиусов и близкими значениями электроотрицательности.

2. В минералах гранитоидов галлий находится почти исключительно в виде изоморфной примеси в алюминийсодержащих минералах.

В связи с концентрационными соотношениями породообразующих минералов главными минералами-носителями галлия являются полевые шпаты, с которыми обычно связано 60—80% галлия пород. Вместе с тем, минералами-концентраторами галлия должны считаться слюды и амфиболы, в которых содержание галлия всегда выше, чем в ассоциирующихся с ними полевых шпатах. Последнее определяется, по-видимому, тем, что галлий предпочтительно входит в те силикаты, в которых алюминий имеет не только четверную, но и шестерную координацию.

3. Изучение распределения галлия по главным типам изверженных горных пород показывает, что в ходе дифференциации магматических очагов этот элемент практически не испытывает колебаний в содержаниях. Среднее содержание галлия в гранодиоритах и гранитах определено в 0,0018%.

Постоянство содержания галлия в различных членах ряда дифференциации наблюдается и при изучении его распределения в генетически связанных сериях пород.

Незначительное накопление галлия наблюдается только в самых поздних кислых дифференциатах.

В пределах одного магматического комплекса отношение между содержаниями галлия и алюминия практически остается постоянным, что должно рассматриваться как проявление тесной геохимической связи между этими элементами на магматическом этапе их истории.

До недавнего времени геохимические особенности распределения германия в изверженных горных породах были изучены очень мало. Единственным систематическим исследованием распределения этого элемента в породах различного типа являлась работа В. М. Гольдшмидта и К. Петерса [56], опубликованная в 1933 г.

Только в последние годы появились весьма интересные исследования П. Г. Гарриса [209], Х. Ониши [245], С. А. Эль Вардани [282], И. Д. Бартона и др. [186], существенно расширившие наши знания о геохимии этого элемента в изверженных горных породах. По справедливому мнению большинства исследователей, германий в изверженных горных породах играет роль типичного литофильного элемента, который рассеивается в породах в виде изоморфной примеси в минералах кремния.

Тесная кристаллохимическая и геохимическая связь германия с кремнием определяется тем, что занимая сходное с кремнием положение в периодической системе элементов, германий в то же время обладает близким к нему ионным радиусом ($\text{Si}^{4+} - 0,39 \text{ \AA}$; $\text{Ge}^{4+} - 0,44 \text{ \AA}$), близкими значениями величины электроотрицательности ($\text{Si}^{4+} - 1,8$; $\text{Ge}^{4+} - 1,7$) и потенциалов ионизаций ($\text{Si}^{4+} - 44,95$; $\text{Ge}^{4+} - 45,50$).

Однако, несмотря на близость кристаллохимических свойств германия и кремния, литофильные свойства этого редкого элемента отчетливо проявляются только в магматическом процессе. В других условиях весьма отчетливо проявляются сидерофильные и халькофильные свойства германия, в результате чего он может концентрироваться в тех образованиях, где кремний обычно отсутствует. Еще И. Пэпиш [249] отмечал, что высокими содержаниями германия отличаются некоторые сульфиды и, в частности, сфалериты. С другой стороны, высокими концентрациями этого элемента в метеоритах и, в частности, железных подтверждается предположение о сидерофильных свойствах германия.

Весьма важным обстоятельством является то, что германий может существовать не только в четырехвалентном состоянии, но и в двухвалентном, сближаясь в этом отношении не с кремнием, а с оловом и свинцом. Однако в гранитоидах двухвалентный германий значительной роли не играет, так как его существование связано с восстановительной средой. Эта форма германия, видимо, более характерна для сульфидного процесса.

Экспериментальные исследования по геохимии германия в изверженных горных породах показали, что в силикатах проявляется широкий изоморфизм германия и кремния. Это подтверждается исследованиями Ю. Р. Гольдсмита [58], а также С. Муллера и Г. Брассо [234]. Как известно, Ю. Р. Гольдсмит получил синтетические германиевые аналоги альбита, ортоклаза и анортита ($\text{NaAlGe}_3\text{O}_8$; KAlGe_3O_8 ; $\text{CaAl}_2\text{Ge}_3\text{O}_8$). Изучение структуры и оптических свойств полученных минералов показало, что германиевые аналоги обладают повышенным показателем преломления и несколько пониженным двупреломлением. С. Муллер и Г. Брассо синтезировали слюды на германиевой и кремниевой основе. Рентгенографическое исследование показало сходство структур Ge- и Si-слюд. Некоторое увеличение параметров в Ge-слюде находится в соответствии с размерами атомов этого элемента.

Опыты по получению синтетических полевых шпатов и слюд на германиевой основе показывают, что германий может давать соединения, отличающиеся высокой степенью полимеризации германиево-кислородных тетраэдров.

Изучение распределения германия в минералах изверженных горных пород, проведенные В. М. Гольдшмидтом [56], С. А. Вардани [282], а также И. Д. Бартоном и др. [186] не показали каких-либо существенных различий содержаний этого элемента в разных силикатах.

Подтверждением этому могут служить данные о содержании германия (в γ/g), полученные С. А. Вардани [282]:

| | |
|---|-----|
| Полевые шпаты (смесь из 5 образцов) | 0,9 |
| Авгит (США, Нью-Джерси) | 0,6 |
| То же | 1,7 |
| Роговая обманка (место нахождения неизвестно) | 2,0 |
| Оливин (место нахождения неизвестно) | 1,6 |
| То же | 1,6 |

И. Д. Бартон и его коллеги [186] нашли, что в 13 полевых шпатах и фельдшпатах содержания германия колеблется от 0,32 до 9,5 γ/g минерала (исключая амазониты и поллуцит). При этом наиболее обычные содержания 1—2 γ/g , а среднее содержание германия в 13 образцах этих минералов равно 2,5 γ/g . В слюдах его содержание колебалось от 1,3 до 3,3 γ/g , при среднем в 2,4 γ/g .

Содержание германия в семи образцах роговых обманок изменяется от 1,6 до 3,4 γ/g , а среднее содержание равно 2,4 γ/g .

Среднее содержание германия в трех образцах пироксенов составило 2,2 γ/g .

Исходя из приведенных выше средних содержаний германия в различных группах силикатов, можно было бы предположить, что данный элемент распределяется в них исключительно равномерно.

Неясна возможность присутствия заметных количеств германия в кварце. С. А. Вардани [282] ни в одном из четырех образцов кварца германия не обнаружил.

У И. Д. Бартона и др. [186] содержание германия в кварце колебалось от 0,08 до 3,5 γ . Присутствие германия в кварце отмечалось и В. М. Гольдшмидтом [56].

Приведенные выше данные о нахождении германия в различных силикатах получены при анализе образцов минералов не ассоциированных друг с другом и взятых из самых различных мест.

Они только показали, что ни одна группа силикатов не способна к избирательному концентрированию германия.

Изучение нахождения германия в ассоциированных друг с другом минералах проводилось только на примере некоторых эффузивных пород.

П. Г. Гаррис [209] исследовал распределение германия в минеральных фазах дацита, андезита и обсидиана. При этом ему удалось показать, что в ортосиликатах и пироксенах содержание германия обычно выше, чем в ассоциирующихся с ними полевых шпатах. Результаты исследований этого автора сведены в табл. 95.

Как видно из табл. 95, содержание германия в оливинах и пироксенах анализировавшихся пород всегда выше содержания этого элемента в полевых шпатах. В этом отношении особенно показательным являются коэффициенты концентрации. В соответствии с этими коэффициентами оливины и пироксены должны рассматриваться как минералы-концентраторы германия, в то время как полевые шпаты таковыми считаться не могут. На одно и то же количество атомов кремния в оливинах и пироксенах обычно приходится в 2—8 раз больше атомов германия, чем в ассоциирующихся с ними полевых шпатах.

Содержание германия в минералах некоторых эффузивных пород (по П. Г. Гаррису [202])

| Минерал | Андезит, Нов Зеландия, Нгаурухо | | | Дациг, Япония, Одовара | | | Обсидан, Шотландия, Ардиамуржен | | | Обсидан, Шотландия, Аррош | | |
|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|--------------------------|
| | Содержание Ge, γ | Содержание Si, вес. % | Коэффициент концентрации* | Содержание Ge, γ | Содержание Si, вес. % | Коэффициент концентрации | Содержание Ge, γ | Содержание Si, вес. % | Коэффициент концентрации | Содержание Ge, γ | Содержание Si, вес. % | Коэффициент концентрации |
| Порода в целом | 1,4 | 57,0 | — | 1,7 | 64,8 | — | 1,4 | 66,5 | — | 1,5 | 71,9 | — |
| Стекло | 1,4 | 59,4 | 1,00 | 1,9 | 69,0 | 1,10 | 1,3 | 71,6 | 0,90 | 1,5 | 73,5 | 1,0 |
| Оливин | 1,5 | 37,0 | 1,70 | — | — | — | — | — | — | 2,8 | 30,3 | 4,5 |
| Пироксен | 2,8 | 52,2 | 2,30 | 2,2 | 51,5 | 1,70 | 2,5 | 49,0 | 2,50 | 4,4 | 48,6 | 4,4 |
| Полевой шпат | 0,7 | 51,3 | 0,55 | 0,8 | 51,3 | 0,65 | 0,9 | 58,3 | 0,75 | — | — | — |
| Кварц-полевая фракция | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,9 | 78,8 | 0,5 |

* Коэффициент концентрации: $\frac{Ge_{\text{ит}}/Si_{\text{ит}} \text{ минерала}}{Ge_{\text{ит}}/Si_{\text{ит}} \text{ по воде}}$

К сожалению, данные П. Г. Гарриса [209] являются пока единственными и касаются минеральных фаз нескольких эффузивных пород. Для установления изоморфных возможностей германия в породообразующих минералах интрузивных пород необходимы дополнительные исследования.

Однако уже и эти данные показывают, что германий входит изоморфно в силикаты с неодинаковой легкостью. Как видно, он входит легче в решетки тех силикатов, в которых полимеризация кремнекислородных тетраэдров наименьшая.

Возможно, что подобная особенность кристаллохимии германия связана с тем, что образование сложных кислотных радикалов для него менее характерно, чем для кремния.

Рассматривая все изложенные выше фактические данные о нахождении германия в силикатах, можно полагать, что в гранитоидах основная масса германия находится в полевых шпатах, которые будут являться главными минералами-носителями в породах этого типа. В какой мере германий концентрируется в биотите и роговой обманке пока сказать трудно. Можно думать, что коэффициент концентрации германия в этих минералах несколько выше, чем в полевых шпатах, но ниже такового в пироксенах и ортосиликатах. Вероятно, благодаря этому количество германия, приуроченного к этим минералам в гранитоидах, невелико. С кварцем, по-видимому, связаны очень небольшие количества германия.

Отмеченный выше факт преимущественного концентрирования германия в ортосиликатах и пироксенах имеет большое значение для распределения его по минералам основных пород, а также для понимания геохимической истории германия на начальных этапах магматического процесса.

Геохимическая история германия в магматическом процессе изучена еще далеко недостаточно. Первые систематические данные об этом были получены В. М. Гольдшмидтом, который констатировал, что «германий заметно накапливается в силикатах остаточной магмы и в магматических остаточных растворах».

Подобный вывод В. М. Гольдшмидт сделал на основании полуколичественного анализа соответствующих смесей гранитоидов и габброидов. Однако, в настоящее время эти данные имеют только исторический интерес.

В последние годы изучением распределения германия в различных изверженных горных породах занимались Х. Ониши [245], С. А. Вардани [282], а также И. Д. Бартон и др. [186].

Однако, ни одно из этих исследований не относится к генетически связанной серии пород. Изучение распределения германия в генетически связанной серии пород пока было проведено лишь на примере гранитоидов Сусамырского батолита. Полученные результаты сведены в табл. 96.

Данные табл. 96 показывают, что при дифференциации крупного магматического очага гранитоидного состава существенного увеличения содержания германия в кислых дифференциатах не происходит. При этом обращает внимание тот факт, что в гранитоидах главной интрузивной фазы большинство проанализированных образцов имеет содержание 1—2 γ/g . В случае гранитоидов зап. части хр. Джумгол во всех образцах были найдены повышенные содержания (2—4 γ/g). Если среднее содержание германия в гранитоидах главной интрузивной фазы вычислить без указанных выше образцов из зап. части хр. Джумгол, то оно окажется равным 1,3 γ , т. е. будет таким же, как и в диоритах первой фазы.

Содержание германия в гранитоидах Сусамырского батолита

| № образца | Порода | Место взятия образца... | Содер- жание Ge, γ/g |
|---|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Диориты и габбро-диориты I интрузивная фаза | | | |
| 98/г | Диорит | Хребет Джумгол | 0,6 |
| 623 | » | » Сусамыр | 1,6 |
| 252а | » | » Джумгол | 1,2 |
| 11/55 | Габбро-диорит | » Балыкты | 2,0 |
| 248 | Диорит | » Джумгол | 1,3 |
| Среднее по фазе | | | 1,3 |
| Граниты и гранодиориты II (главная) интрузивная фаза | | | |
| 211 | Порфиroidные гранодиориты | Хребет Сев. Кавактау | 1,4 |
| 1200 | Кварцевый диорит | То же | 2,2 |
| 1201 | То же | » » | 0,6 |
| 701 | Порфиroidный гранодиорит | » » | 1,0 |
| пр. 1т/53 | То же | » » | 0,8 |
| 238 | » » | Хребет Сарыкамыш | 1,3 |
| 462 | Порфиroidный гранит | То же | 1,1 |
| 451 | » адамеллит | » » | 1,3 |
| 441 | Порфиroidный гранит | Хребет Сарыкамыш | 2,6 |
| 6207 | » адамеллит | То же | 1,0 |
| 276а | » гранит | Хребет Джумгол | 2,1 |
| 284 | » адамеллит | То же | 1,2 |
| 2а/55 | » гранодиорит | Хребет Сев. Кавактау | 1,0 |
| 455 | » » | » Сарыкамыш | 0,9 |
| VIII т/53 | » гранит | Хребет Джумгол | 1,3 |
| 99/53 | Порфиroidный гранодиорит | То же | 1,5 |
| 27а/55 | То же | » » | 0,8 |
| XXII/55 | » » | » » | 1,1 |
| пр. Пг/55 | » » | » » | 1,2 |
| 1219 | Неравнозернистый гранит | Хребет Джумгол, зап. часть | 2,5 |
| 1297 | Порфиroidный гранодиорит | Хребет Сусамыр, вост. часть | 3,3 |
| 1254 | Неравнозернистый гранит | Хребет Джумгол, зап. часть | 4,0 |
| 1226 | То же | То же | 2,6 |
| 1239 | Порфиroidный гранодиорит | » » | 2,0 |
| 1321 | То же | Хребет Сусамыр | 1,6 |
| 60/55 | » » | То же | 2,2 |
| 55а/54 | » » | » » | 1,5 |
| Среднее по фазе | | | 1,6 |
| Лейкокрацовые граниты III интрузивная фаза | | | |
| 480 | Розовый лейкокрацовый гранит | Хребет Джумгол | 1,3 |
| 56/г | То же | То же | 1,5 |
| VII Т/53 | » » | » » | 1,2 |
| 483 | » » | » » | 1,4 |
| 245 | » » | » » | 1,8 |
| 1а/56 | Серый лейкокрацовый гранит | » » | 2,2 |
| 7а/56 | То же | » » | 3,2 |

Т а б л и ц а 96 (продолжение)

| № образца | Порода | Место взятия образца | Содержание Ge, γ/g |
|-----------|------------------------------|----------------------------|--------------------|
| 5в/54 | Серый лейкократовый гранит | Хребет Джумгол, зап. часть | 2,1 |
| 20а/56 | То же | » » » » | 2,7 |
| 874 | Красный лейкократовый гранит | Гора Актобе | 1,7 |
| 878 | То же | То же | 1,2 |
| 1309 | » » | » » | 1,4 |
| 1319 | » » | » » | 1,7 |

Среднее по фазе 1,8

Жильные граниты и гранит-аплиты

| | | | |
|---------|-------|----------------------|-----|
| 80/г | Аплит | Хребет Джумгол | 1,0 |
| 278 | » | То же | 3,7 |
| 242 | » | » » | 0,5 |
| 2тб/53 | » | Хребет Сев. Кавактау | 2,4 |
| 207а | » | То же | 1,5 |
| 18тб/53 | » | » » | 2,3 |
| 28тб/53 | » | » » | 0,8 |
| 19/56 | » | Хребет Джумгол | 1,9 |
| 76/56 | » | То же | 2,4 |
| 63т/53 | » | » » | 6,4 |

Среднее по фазе* . . . 1,8

Биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа

| | | | |
|-------|------------------------|----------------------|-----|
| ХХІІІ | Крупнозернистый гранит | Хребет Сусамыр | 0,9 |
| 618 | То же | То же | 1,6 |
| 48/54 | » » | » » | 1,7 |
| 1258 | » » | » » | 1,4 |
| 1255 | » » | » » | 1,0 |
| 1265 | » » | » » | 0,9 |
| VI/53 | » » | Хребет Сев. Кавактау | 1,2 |
| 219 | » » | То же | 1,6 |
| 1261 | » » | Хребет Сусамыр | 1,6 |
| 1267 | » » | То же | 1,1 |

Среднее по фазе 1,3

* Исключая образец 63т/53.

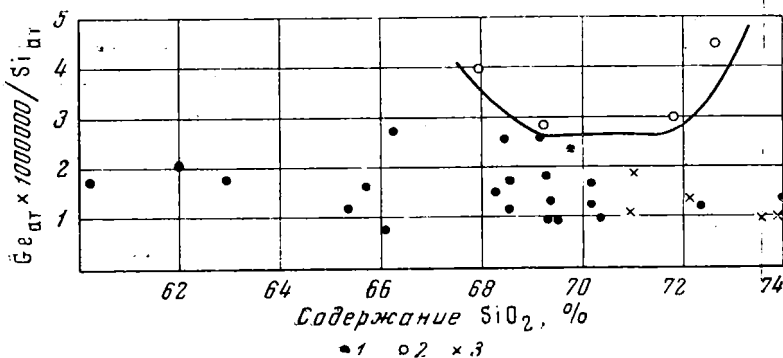
В лейкократовых гранитах уровень содержания германия несколько выше. Это определяет увеличение среднего содержания германия в гранитоидах этой фазы до 1,8 γ. В отличие от лейкократовых гранитов, содержание германия в жильных гранит-аплитах крайне неравномерно (от 0,5 до 6,4 γ). Необычайно высокое содержание германия в аплите из хр. Джумгол пока удовлетворительно объяснено быть не может. Правильность определения сомнений не вызывает, так как этот образец был проанализирован четыре раза, причем все результаты дали очень хорошую сходимость. Если среднее содержание германия рассчитывать с учетом этого образца, то оно составит 2,3 γ.

В биотитовых гранитах Боортеке-Кавакского типа содержание германия колеблется очень незначительно (от 0,9 до 1,7 γ) и в среднем

равно 1,3 γ т. е. такое же, что и в диоритах первой фазы главного каледонского комплекса.

Учитывая площадное распространение гранитоидов Сусамырского батолита, среднее содержание германия во всем комплексе гранитных пород этого района определено нами в 1,6 γ/г.

Для понимания закономерностей геохимической истории германия в процессе дифференциации магматического очага весьма важен характер изменения отношения атомных количеств германия и кремния в ряду дифференциатов.



Фиг. 22. Отношение атомных количеств германия и кремния в гранитоидах Сусамырского батолита:

1 — гранитоиды главного комплекса; 2 — гранитоиды главного комплекса в западной части хр. Джумиол; 3 — биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа

Полученные экспериментальные данные позволили установить это отношение для главных представителей рассматриваемой серии генетически связанных гранитоидов Сусамырского батолита. Результаты нанесены на специальный график, где отношения атомных количеств германия и кремния показаны в зависимости от кислотности пород (фиг. 22).

Приведенные данные прежде всего показывают, что в рассматриваемом ряду дифференциации отношение атомных количеств германия и кремния в основном остается постоянным.

В целом проведенное исследование показало, что при дифференциации крупного магматического очага гранитоидного состава германий геохимически достаточно тесно связан с кремнием. Благодаря этому отношение германия и кремния в таком ряду дифференциации остается более или менее постоянным.

Вслед за кремнием германий в незначительной степени может накапливаться в наиболее кислых дифференциатах (лейкократовых гранитах, жильных аплитах).

Обобщение данных о распределении германия в главных типах изверженных пород стало возможным только в последние годы. Рассматривая результаты исследований нахождения германия в различных изверженных породах, в первую очередь убеждаемся в весьма равномерном его распределении в породах разного типа и местонахождения (см. табл. 97).

Как видно из табл. 97 в гранитах и гранодиоритах содержание германия мало отличается от такового в габбро. Подобная равномерность в распределении германия по породам разного типа, видимо, может быть объяснена эффектом преимущественного концентрирования германия в ортосиликатах и пироксенах, на который было указано выше.

Распределение германия по главным типам изверженных горных пород

| Район мира | Содержание Ge, γ/g | | | Автор |
|--|--------------------|------------------|----------------------|---|
| | Габбро | Диорит и тоналит | Гранодиорит и гранит | |
| Различные р-ны | — | 1,4(1) | 1,5(4) | П. Г. Гаррис* (209) |
| Местонахождение неизвестно | 1,4(1) | — | 2,6(1) | А. Г. Хубинетте, Е. В. Санделл [223] |
| То же | 1,5(1) | — | — | И. Шнейдер, Е. В. Санделл [266] |
| Япония | 1,2(12) | 1,5(10) | 1,3(35) | Х. Ониши [245] |
| Другие р-ны (США) | 1,3(8) | 1,5(2) | 1,2(8) | То же |
| США | 1,2(9) | 0,9(2) | 1,2(16) | С. А. эль Вардани [282] |
| Англия и Финляндия, различные р-ны | 1,7(10) | — | 1,7(33) | И. Д. Бартон и др. [486] |
| СССР, Центр. Тянь-Шань | — | 1,3(5) | 1,6(50) | Л. В. Таусон |
| Среднее | 1,4 | 1,3 | 1,6 | |

* Данные для эффузивных пород.
В круглых скобках — количество образцов.

Естественно, что если бы германий входил во все силикатные минералы с одинаковой легкостью вне зависимости от особенностей их структуры, то в его геохимической истории на магматическом этапе решающим являлось бы поведение кремния в процессе дифференциации. А это значило бы, что кислые породы должны были бы обогащаться германием примерно в той же степени, в какой они обогащаются кремнием. Однако, эффект преимущественного концентрирования германия ортосиликатами и пироксенами, вероятно, несколько искажает эту картину, приводя к фиксации несколько большей части атомов германия в первых дифференциатах магматических очагов. Вместе с тем, поскольку этот эффект не слишком велик, он не может привести к преимущественному накоплению германия в основных породах и полностью уничтожить эффект концентрирования германия в дифференциатах, обогащенных кремнием. В результате этот редкий элемент распределяется по главным типам изверженных горных пород более или менее равномерно.

В рядах дифференциации пород, в состав которых не входят ортосиликаты и пироксены, влияние этого эффекта исчезает. Поэтому в генетически связанных сериях гранитоидов лейкократовые разности должны несколько обогащаться германием, а его отношение с кремнием должно быть постоянным.

Приведенные экспериментальные исследования, а также анализ данных других исследователей о распределении германия по минералам изверженных горных пород и его распределении в главных типах этих пород позволяют сделать следующие выводы о закономерностях распределения германия в гранитоидах.

1. Германий в магматическом процессе ведет себя как типичный рассеянный литофильный элемент. Благодаря кристаллохимической связи с кремнием, он рассеивается в породообразующих минералах гранитоидов, изоморфно замещая в них кремний.

2. Изоморфное вхождение германия в силикатные минералы с наибольшей легкостью, по-видимому, осуществляется в случае ортосилика-

тов и пироксенов. Вероятно, он может также входить в значительных количествах в решетки амфиболов, слюд и полевых шпатов.

В гранитоидах главная масса атомов германия, по-видимому, приурочена к полевым шпатам.

3. При дифференциации магматических очагов германий следует за кремнием. Наиболее полно эта геохимическая связь проявляется при дифференциации магматических очагов гранитоидного состава. В этом случае германий, вслед за кремнием, накапливается в кислых дифференциатах, но отношение Ge/Si в таких генетически связанных сериях пород остается постоянным.

На начальных стадиях магматического процесса германий, видимо, в несколько больших количествах концентрируется в ортосиликатах и пироксенах, благодаря чему его содержания в габбро практически почти такие же, что и в гранитах.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

Проведенное нами исследование по геохимии лития, рубидия, таллия, галлия и германия в гранитоидах позволило выявить ряд важных закономерностей в поведении этих редких элементов при процессах кристаллизации и дифференциации магматических расплавов гранитоидного состава.

1. Главной особенностью рассматриваемой группы редких элементов является то, что в изверженных горных породах, и прежде всего в гранитоидах, каждый из них тесно связан преимущественно с одним из породообразующих элементов. Это определяет характер их распределения по минералам при кристаллизации пород — каждый из них рассеивается в виде изоморфной примеси в тех породообразующих минералах, в которых близкий им по свойствам петрогенный элемент является одним из главных конституэнтов.

Подобный способ распределения этой группы редких элементов по минералам изверженных горных пород даст возможность отличать их от рудных и аксессуарных элементов и выделить в особую группу рассеянных элементов.

Как было показано выше, связи между рассеянными и петрогенными элементами имеют различный характер.

У одних редких элементов общность геохимической судьбы с петрогенными элементами определяются близостью их химических и кристаллохимических свойств, что обусловлено одинаковым положением этих элементов в периодической системе элементов.

Среди рассеянных элементов таковы рубидий, галлий и германий, геохимически тесно связанные соответственно с калием, алюминием и кремнием. Эта связь особенно наглядно проявляется в сходстве их геохимической истории при процессах дифференциации магм, что находит отражение в постоянстве отношений между этими редкими элементами и соответствующими петрогенными в генетически связанных сериях пород. Убедительным примером этому является постоянство отношений Rb/K , Ga/Al и Ge/Si в главном каледонском комплексе гранитоидов Су-самырского батолита.

У других рассеянных элементов сходство с петрогенными ограничивается только близостью их кристаллохимических свойств. Примером таких элементов может являться литий.

2. Изучение характера распределения рассеянных элементов при процессах кристаллизации и дифференциации магм позволило установить, что геохимическая история этих редких элементов при дифферен-

циации магм в значительной степени определяется особенностями их распределения по минералам при кристаллизации пород и летучестью некоторых соединений этих элементов.

Например, если рубидий или таллий при кристаллизации пород следуют за калием, то в силу особенностей процесса дифференциации гранитных расплавов они, также как и калий, будут только частично фиксироваться в первых дериватах, а в значительных количествах накапливаться в кислых дифференциатах. Однако, таллий накапливается в остаточных расплавах в большей степени, чем калий. Причиной этого, видимо, является летучесть фторида таллия.

Литий на первых этапах магматической истории, несмотря на высокое содержание магния и обилие магниевых минералов, накапливается в остаточных расплавах и обогащает более кислые дифференциаты.

В результате отношение Li/Mg в ряду генетически связанных пород возрастает. Эти особенности геохимии лития определяются, видимо, тем, что он замещает магний в заметных количествах только в биотите и способен концентрироваться в остаточных расплавах благодаря летучести своего хлорида.

3. Закономерности геохимической истории рассеянных элементов в магматическом процессе имеют очень большое значение для решения ряда важных проблем петрогенезиса. При этом особый интерес представляют отношения между близкими по свойствам редкими и петрогенными элементами.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Особенности распределения в гранитоидах ряда редких элементов, выявленные в предыдущих главах на основе анализа обширного фактического материала, позволяют рассмотреть некоторые общие вопросы геохимии редких элементов в изверженных горных породах.

Изучение распределения редких элементов в породах уже давно позволило установить, что значительная часть их атомов обычно рассеивается в решетках породообразующих и (или) аксессуарных минералов в виде изоморфной примеси.

Поэтому вполне естественно, что еще со времен В. М. Гольдшмидта большинство исследователей проводит анализ распределения редких элементов только с позиций изоморфизма. В. М. Гольдшмидт в своих классических исследованиях, заложивших основы современной кристаллохимии и теории изоморфизма, рассматривает силикатные минералы как преимущественно ионные структуры. Эта точка зрения в дальнейшем была принята большинством исследователей и до последнего времени серьезных возражений не вызывала. Поэтому во всех дальнейших геохимических исследованиях В. М. Гольдшмидт и его последователи исходили из концепции о ионном характере связей в силикатах. В связи с этим ионный радиус элемента и заряд его иона стали рассматриваться как главнейшие характеристики элемента, почти полностью определяющие его поведение при образовании силикатных построек. Такой подход распространяется не только на главные петрогенные элементы, составляющие основу силикатов, но и на редкие элементы, входящие в них в качестве изоморфной примеси.

В целом этот подход оказался весьма плодотворным и дал возможность не только объяснить, но в ряде случаев и предсказать в общих чертах распределение некоторых элементов. Особенно это касается группы литофильных элементов, строение атомов которых достаточно близко к строению главных петрогенных элементов.

Концепция доминирующей роли ионного радиуса и заряда как факторов изоморфного распределения редких элементов при кристаллизации пород и в настоящее время принимается большинством исследователей. Еще совсем недавно один из крупнейших кристаллохимиков и геохимиков академик Н. В. Белов писал: «В период главной кристаллизации для катионов, не входящих в перечисленную с самого начала десятку (петрогенные элементы. — Л. Т.), отпадают почти всякие индивидуальные отличия, кроме их ионного радиуса и, в меньшей степени, валентности. Это в особенности относится к энергетическим характеристикам, которые отступают на задний план перед членом, учитывающим их малую концентрацию» ([17], стр. 97).

Этой фразой Н. В. Белов лишний раз подчеркивает, что за распределение редких элементов по минералам при кристаллизации пород ответственны только ионный радиус и заряд.

Однако уже давно ряд исследователей обратил внимание на то, что для объяснения особенностей распределения редких элементов в породах представление об исключительной роли ионного радиуса и заряда недостаточно. Прежде всего, по мере уточнения представлений о структуре силикатов и характере распределения в них некоторых редких элементов, появились сомнения в правильности принятой концепции о чисто ионном характере связей в силикатах. Особенно это касается вопроса о характере связи Si—O в кремнекислородных тетраэдрах, а также связей переходных и халькофильных элементов.

Исходя из электроотрицательностей кремния и кислорода, многие исследователи справедливо считают, что связь Si—O необходимо рассматривать как ионную только на 50%. Иными словами, во внутренней сфере кремнекислородного тетраэдра связь Si—O должна рассматриваться как гибридная.

Придавая большое значение типу связи, некоторые исследователи пытаются рассматривать особенности распределения редких элементов в породах с точки зрения потенциалов их ионизации, электроотрицательности и т. д. [180, 261]. Ряд исследователей придает исключительное значение энергетике процессов изоморфизма. Особенно показательны в этом отношении работы В. И. Лебедева. В одной из своих последних работ [83] он приходит к следующим выводам: «Причиной изоморфизма, поскольку она определяется (как и образование «чистых» соединений) термодинамическими закономерностями, является несколько большая энергетическая выгодность (экзотермичность) кристаллических соединений смешанного состава, чем образование (особенно элементами мало распространенными) самостоятельных соединений». «В различных геохимических процессах на эту общую причину накладываются дополнительные или частные причины и условия. Наиболее важными из таких дополнительных причин является способность одних изоморфно входящих элементов повышать энергию решетки или укреплять решетку, а других, наоборот, уменьшать энергию решетки или ослаблять ее. В условиях магматической кристаллизации эти причины и определяют поведение элементов «примесей». Однако экспериментальные исследования по геохимии редких элементов в гранитоидах показывают, что распределение элементов в процессе кристаллизации пород определяется многими факторами, среди которых энергетика изоморфных замещений играет весьма скромную роль.

Имеющийся фактический материал дает основание утверждать, что представление об исключительной роли в распределении редких элементов их индивидуальных кристаллохимических свойств (главным образом ионного радиуса и заряда) также является несколько односторонним.

Для анализа распределения редких элементов по минералам изверженных горных пород недостаточно учитывать только индивидуальные кристаллохимические свойства элементов (тип связи, ионный радиус, заряд, энергетическую характеристику). Не меньшее значение имеют факторы среды (концентрационные соотношения элементов, особенности структур образующихся минералов, порядок их выделения и т. д.).

До последнего времени влияние среды, в которой происходят изоморфные замещения редких элементов, практически не учитывалось.

Роль и значение каждого из факторов распределения редких элементов лучше всего могут быть показаны при рассмотрении основных закономерностей кристаллохимии процесса кристаллизации магматического расплава гранитоидного состава.

1. О СТРОЕНИИ МАГМАТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

В современной геохимии вопросу строения магматических расплавов, к сожалению, уделяется очень мало внимания. Между тем, выявление особенностей распределения элементов по минералам пород, порядка кристаллизации их и т. д. возможно только при наличии достаточного полного представления о строении расплавов и формах нахождения химических элементов в них.

Результаты обширных физико-химических исследований силикатных расплавов, шлаков и стекол дают возможность сделать некоторые предположения о строении магматических расплавов.

Исходя из среднего состава гранитов Дэли [18], расплав гранитоидного состава можно представить в следующем виде (в атомных количествах, %): O — 62,4, Si — 26, Al — 6, Fe, Mg и Ca — 2, Na — 2, K — 2. Это отвечает следующему примерному минералогическому составу (в вес. %): кварц — 28, плагиоклаз (олигоклаз) — 40, ортоклаз — 25, биотит — 4, роговая обманка — 1 и магнетит — 1.

Как видно, магматический расплав гранитоидного состава является типичным силикатным расплавом с незначительным содержанием Meo. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что расплавленные силикаты нужно считать сильными электролитами, состоящими преимущественно из ионов. Об этом свидетельствует удельная электропроводность жидких силикатов, доказанная опытным путем возможность электролиза жидких шлаков и т. д. [68]. Все это является убедительным свидетельством того, что силикатные расплавы необходимо рассматривать как преимущественно ионные жидкости, образованные подвижными ионами, характеризующиеся высокой ионной проводимостью.

В настоящее время большинство исследователей в области строения силикатных расплавов и стекла признает возможность существования в расплавах так называемых субтаксических групп, представляющих локальные участки расплава с упорядоченным строением.

Внутреннее строение субтаксических групп приближается к структуре кристаллического тела, в то время как их периферические зоны упорядочены в меньшей степени [111]. В силикатных расплавах среди этих групп прежде всего выделяются крупные и сложные комплексные анионы, представляющие достаточно длинные отрезки цепочек, состоящих из кремнекислородных тетраэдров. Существование этих цепей доказывается прежде всего для стекол. В частности, доводы в пользу цепочечного строения стекол вытекают из квантовой теории теплоемкости гетеродинамических структур [131, 132].

При плавлении силикатных стекол цепи кремнекислородных тетраэдров, по-видимому, не подвергаются разрыву, благодаря большой прочности связей Si—O—Si. Сохранение этих связей тем более вероятно, что при плавлении оказываются устойчивыми, например, значительно более слабые водородные связи в спиртах.

Несравненно более прочные связи Si—O—Si в силикатных расплавах приводят к образованию высокополимерных цепей — анионов. Отрезки подобных цепей кремнекислородных тетраэдров, по-видимому, имеют в расплаве некоторую ориентировку, что косвенно может быть подтверждено упрочением тонких стеклянных волокон при ориентации высокомолекулярных цепочечных элементов структуры вдоль оси стекловолокна [111]. По мнению Н. В. Белова [11], эти цепочки располагаются под некоторыми углами друг к другу и в стеклах с составом, близким к метасиликатному, имеют протяженность до 300Å. Некоторые исследователи допускают возможность «сшивания» этих цепочек. О. А. Есин

[66] полагает, что в расплавах с содержанием SiO_2 больше 60% наиболее вероятная структура анионов $(\text{Si}_x\text{O}_y)^-$ должна описываться двояными цепочками из тетраэдров или плоскостями из них, а не нитями.

И. Бокрис и его коллеги [66] полагают, что в силикатных расплавах с значительным содержанием металлов (10% Me_2O ; 20% MeO) бесконечные полимерные цепи кремнекислородных тетраэдров разрываются с образованием анионов меньшего размера с общей формулой $(\text{Si}_n\text{O}_{2n+3})^{6-}$. При содержаниях 11–12% Me_2O $n=7$, а при 20% MeO $n=4$. При больших содержаниях металлов, благодаря частичной смене связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ на $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$, будет происходить уменьшение размера анионов вплоть до простого трехчленного кольца $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ или тетраэдра $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

В присутствии различных катионов размер и структура анионов из кремнекислородных тетраэдров может колебаться. С одной стороны Be , Al , V и возможно некоторые другие элементы, по-видимому, могут занимать место кремния в цепочках. С другой стороны, как показал О. А. Есин [66], состав этих анионов зависит от состава катионной части расплава. В частности он указывает, что в таких жидкостях, как например $\text{FeO}-\text{SiO}_2$, по-видимому, всегда существует набор различных по структуре анионов. Напротив, в других силикатах, в частности в системах $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ анионы достаточно устойчивы и при определенных составах доминирует один тип структуры, например, SiO_4^{4-} или $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ или $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ [66].

Комплексные кремнекислородные анионы являются одним важным типом сиботаксических групп в силикатных расплавах. В соответствии с электроотрицательностями кремния и кислорода связь между ними в кремнекислородных тетраэдрах только на 50% ионная и должна быть отнесена к типу гибридных. Однако это приводит к тому, что связи кислорода во внешней среде этих тетраэдров будут носить более ионный характер.

Другим важным типом сиботаксических групп в силикатных расплавах являются группировки, состоящие из катионов металлов и окружающих их ионов кислорода. При этом, если анионы типа $(\text{Si}_x\text{O}_y)^-$ благодаря своему размеру и большой силе связей атомов кремния и кислорода являются причиной значительной вязкости расплавов, то свободные ионы металлов и кислорода вследствие своей подвижности обуславливают их хорошую электропроводность.

В соответствии с гипотезой сиботаксического состояния главные катионы расплавов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ и K^+ образуют вокруг себя полиэдры из ионов кислорода, создавая таким образом сиботаксические группировки второго типа. Наряду с ионами O^{2-} вокруг указанных выше катионов, по-видимому, могут группироваться ионы F^- , Cl^- и др. Mg^{2+} обычно имеет своими соседями шесть O^{2-} , которые располагаются в виде октаэдра. У Na^+ и Ca^{2+} число соседей обычно составляет 7–10. Распределение среди этих двух сиботаксических группировок таких ионов, как Be^{2+} , V^{3+} , Al^{3+} и, возможно, Ti^{4+} , по-видимому, определяется составом катионной части. Можно думать, что в расплавах одна часть ионов Al^{3+} входит в состав сложных кремнекислородных анионов, а другая образует кислородные октаэдры. Количественные соотношения ионов Al^{3+} , занимающих различное структурное положение, как предполагает В. С. Соболев [126], по-видимому, определяется количеством и составом катионной части расплавов, и прежде всего концентрацией в них щелочей. Чем больше в расплаве концентрация Na^+ и K^+ , тем больше число ионов Al^{3+} находится в кремнекислородных тетраэдрах.

Естественно, что для сиботаксических группировок, в которых составными частями являются катионы металлов и анионы кислорода, список катионов не ограничивается Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ и K^+ . В эту группу, помимо октаэдрического Al^{3+} и части Ti^{4+} , должно быть включено большинство рассматривавшихся в предыдущих главах редких элементов. Особенно это относится к рассеянным элементам (Li, Rb, Cs, Tl, Sr, Ba, Ga и др.), в меньшей степени — к рудным (Pb, Zn, Mo, W, Sn, U и т. д.).

Кроме указанных выше ионных группировок, в расплавах, по-видимому, могут самостоятельно существовать ионы, имеющие цепочное строение. По аналогии со стеклами, подобные группировки возможны для бора, фосфора, ниобия, тантала и т. д.

Вместе с тем в соответствии с некоторыми исследованиями [104] силикатные расплавы нельзя считать только ионными жидкостями. Экспериментальные данные показывают, что наряду с преобладанием ионов в них могут существовать частицы, характерные для молекулярных и электронных жидкостей.

Согласно исследованиям Я. И. Ольшанского [105] сульфидно-силикатных систем, возможен непрерывный переход от чистого расплавленного железа к чистому расплаву силикатов закисы железа. Это достигается переводом расплава чистого железа в расплав сернистого железа, к которому затем добавляются FeO и SiO_2 .

Непрерывный ряд жидких смесей $FeS-FeO-SiO_2$ можно рассматривать как пример ионно-электронных жидкостей. Однако при добавлении к железистым силикатным расплавам даже небольших количеств кальция, магния, алюминия и натрия (а также, вероятно, и калия) происходит обособление сульфидной жидкости, не смешивающейся с силикатным расплавом. Как указывает Я. И. Ольшанский, расплавы, соответствующие по своему составу ультраосновным горным породам, могут удерживать в растворенном состоянии несколько процентов FeS. При их кристаллизации первым выделяется оливин, благодаря чему расплав обогащается CaO, Al_2O_3 , SiO_2 . Это приводит к значительному уменьшению растворимости FeS [105]. Далее он отмечает возможность понижения растворимости FeS в силикатном расплаве, благодаря удалению летучих и понижению температуры. «В результате этих процессов некоторая доля растворенного сульфида может образовать отдельную жидкую фазу, количество которой будет возрастать по мере обогащения расплава CaO, Al_2O_3 , SiO_2 » [105]. Основываясь на единичных опытах Я. И. Ольшанского, можно предполагать уменьшение растворимости FeS в силикатных расплавах и при увеличении в них содержания щелочных металлов.

Таким образом, в кислом силикатном расплаве весьма вероятно существование жидкой сульфидной фазы, не смешивающейся с основной жидкостью.

Иными словами, сульфидная фаза, отвечающая по свойствам электронной жидкости, в кислых расплавах обособляется, давая еще одну форму существования рудных элементов в виде микроскопических и субмикроскопических выделений собственных минералов. При этом естественно полагать, что подобные сульфидные группировки в магматическом расплаве могут быть представлены не только резко преобладающим FeS, но и более редкими для пород $CuFeS_2$, AgS и т. д.

Опыты П. М. Шурыгина и О. А. Есина [169] по растворимости железа в жидких шлаках показали возможность нахождения этого металла в силикатных расплавах в атомарной форме.

Аналогичную форму нахождения части атомов железа и ряда других рудных элементов прежде всего меди можно предполагать и для магма-

тических расплавов. Это предположение подтверждается последними экспериментальными данными Л. Н. Овчинникова [101].

Все изложенное выше показывает, что магматический расплав должен рассматриваться как сложная микрогетерогенная, преимущественно ионная, жидкость, в которой наряду с ионными субтаксическими группировками присутствуют атомы растворенных металлов и молекулярные группировки сульфидов, отвечающих по свойствам электронным жидкостям. Основу такого расплава составляют комплексные кремнекислородные анионы типа $Si_xO_y^{z-}$.

Для понимания процесса кристаллизации магматических расплавов не меньшее значение имеют группировки, состоящие преимущественно из катионов Me^{x+} и анионов O^{2-} .

В соответствии с составом гранитоидных расплавов можно полагать, что все другие формы нахождения петрогенных и редких элементов имеют в них подчиненное значение.

2. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАГМ ГРАНИТОИДНОГО СОСТАВА

Новые исследования по силикатным структурам, которые были выполнены преимущественно академиком Н. В. Беловым и его учениками в послевоенные годы, позволяют в настоящее время представить в несколько новом свете строение этого класса минералов и лучше понять механизм распределения химических элементов по минеральным фазам при процессах кристаллизации магм.

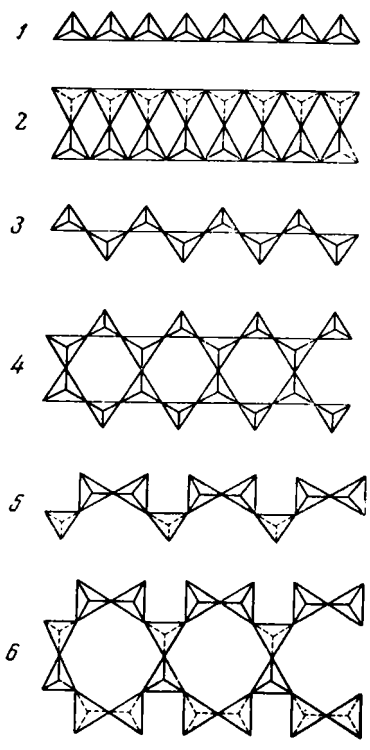
В современной кристаллохимии незыблемым осталось положение о том, что основу всех кремнекислородных радикалов составляют тетраэдры $(SiO_4)^{4-}$. Однако существовавшее раньше представление о том, что основу каркаса силикатов составляют жесткие постройки из кремнекислородных тетраэдров, в настоящее время изменилось. Как указывает Н. В. Белов, «архитектурную основу всякого природного силиката составляет постройка (мотив) из других катионов, к которой лишь приспосабливается узор (мотив) из кремнекислородных тетраэдров» [13].

При этом все силикатные структуры могут быть разделены на две большие группы: силикаты, в которых основную роль играют катионы магния, алюминия, железа и всех элементов, их заменяющих, и силикаты, основой которых являются крупные катионы кальция, натрия, калия.

Подобное деление определяется тем, что при образовании железомagneзиевых силикатов ребро $Mg(Al, Fe)$ -октаэдра, имеющее размер 2,7—2,8 Å, оказывается соизмеримым с ребром кремнекислородного тетраэдра (2,55—2,75 Å) в то время как с ребром Са-октаэдра лейкократовых минералов (3,7—3,8 Å) соизмерима сумма продолжающих друг друга высот двух кремнекислородных тетраэдров диортогруппы Si_2O_7 (~4,0 Å).

В результате расшифровки значительного числа силикатных структур появилась возможность систематизировать бесконечные цепочки кремнекислородных тетраэдров. Если раньше предполагали существование всего двух типов таких цепочек, то в настоящее время Н. В. Белов выделяет шесть основных типов (фиг. 23).

Первые четыре типа цепочек характерны для железо-магнезиевых силикатов, в то время как волластонитовая и ксонотлитовая цепочки типичны для кальциевых силикатов. В случае железо-магнезиевых силикатов «сшивание» цепочек обычно приводит к образованию гексагональных



Фиг. 23. Типы бесконечных кремнекислородных цепочек по Н. В. Белову [13]:

- 1 — $[\text{SiO}_3]_n$ простейшая; 2 — $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n$ силлиманитовая; 3 — $[\text{SiO}_3]_n$ пирроксеновая; 4 — $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n$ амфиболовая; 5 — $[\text{SiO}_3]_n$ вилластонитовая; 6 — $[\text{Si}_8\text{O}_{17}]_n$ ксонотлитовая

сеток, в то время как для кальциевых силикатов характерны тетрагональные сетки с восьмерными кольцами, чередующимися с квадратными (фиг. 24). Тетрагональные сетки обычно конденсируются в трехмерные каркасы. Наиболее типичными представителями таких структур являются полевые шпаты.

Для понимания закономерностей кристаллохимии процесса кристаллизации магм гранитоидного состава весьма важны новые представления о порядке кристаллизации минералов гранитоидов, развиваемые В. С. Коптевым-Дворниковым, О. С. Полковой, и Л. В. Дмитриевым [61, 90].

По Л. В. Дмитриеву [62] кристаллизация замкнутого объема гранитного расплава происходит в три этапа, причем порядок выпадения минералов, и в частности биотита и аксессуарных минералов, противоположен тому, который предполагал Розенбуш.

Первый этап характеризуется выпадением из расплава плагиоклаза, кварца и натриевого ортоклаза, находящихся в соотношениях, соответствующих монцонитам или гранодиоритам.

На втором этапе из оставшегося расплава, отвечающего аляскитовым гранитам, происходит выделение ортоклаза, кварца и альбита.

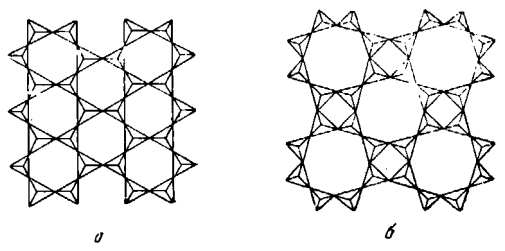
Наконец, третий этап характеризуется кристаллизацией из остаточного расплава щелочного состава микроклина, биотита, кварца, альбита и аксессуарных минералов.

Петрографическое изучение гранитоидов Сусамырского батолита показало, что и в них порядок кристаллизации минералов сходен с описанной схемой, предложенной Л. В. Дмитриевым. При этом особенно важно то, что биотит и аксессуарии выпадают на заключительных этапах кристаллизации.

Исходя из представлений современной кристаллохимии, состава и строения кислых магматических расплавов и порядка выделения минералов при кристаллизации гранитоидов, можно наметить основные черты кристаллохимии процесса кристаллизации магм гранитоидного состава.

Естественно, что основой этой схемы будет являться кристаллохимическая теория основного процесса кристаллизации магм, разработанная Н. В. Беловым [17].

Однако, в связи со специфической состава кристаллизации гранитоидных магм кристаллохимия этого процесса будет иметь некоторые особенности. Вслед за Н. В. Беловым мы полагаем, что



Фиг. 24. Типы кремнекислородных сеток (по Н. В. Белову):

- a — гексагональная сетка; б — тетрагональная сетка

первовыделениями в кристаллизующемся расплаве должны быть соединения, отвечающие MgO и CaO (температуры плавления $\sim 2500^\circ$).

Образующиеся соединения являются плотнейшими упаковками из ионов (атомов) кислорода, в октаэдрических пустотах которых располагаются катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . При понижении температуры к указанным первовыделениям начинается присоединение комплексных кремнекислородных анионов.

Соединение с октаэдрами MgO происходит достаточно просто в связи с соразмерностью ребер SiO_4 -тетраэдра и Mg -октаэдра (2,6—2,7 Å и 2,9—3 Å соответственно).

В случае Ca -октаэдра с размером ребра в 3,5—3,8 Å простое сочетание с SiO_4 -тетраэдрами невозможно.

Как указывает Н. В. Белов, «С ребром Ca -октаэдра может согласоваться только вектор $O-O$, являющийся высотой двух SiO_4 -тетраэдров, сцепившихся общей O -вершиной или ребром тригональной призмы, описанной вокруг указанной пары тетраэдров, т. е. вокруг «пирогруппы» Si_2O_7 » [16].

В случае гранитоидных расплавов на начальных стадиях кристаллизации главную роль, по-видимому, играет сочетание кремнекислородных радикалов с октаэдрами Ca . Роль магниевых октаэдров при этом, видимо, более скромная. При этом для создания электростатически уравновешенной системы в половине тетраэдров, сочленяющихся с Ca -октаэдрами, роль центрального катиона выполняет Al^{3+} , после чего становится возможным образование каркасов анортита $Ca(Al_2Si_2O_8)$.

Связывание значительной части кальция в анортитовой молекуле приводит к относительному повышению в расплаве роли щелочей. Почти одновременно с образованием плагиоклазов, отвечающих по составу олигоклаз-андезитам, начинается кристаллизация и первых мафических компонентов гранитоидов. При этом, в отличие от кристаллизации основных расплавов, описанной Н. В. Беловым [17], в образовании первых из выделений, вероятно, принимают участие не только Mg (Fe)-октаэдры и SiO_4 -тетраэдры, но и Ca -октаэдры (роговая обманка).

Образование этой первой группы кристаллизаторов сопровождается изоморфным захватом образующимися минералами ряда редких элементов, а также, по-видимому, сорбцией молекулярных выделений некоторых рудных элементов.

Прежде всего в кремнекислородных анионных группировках может найти свое место часть атомов бериллия. При этом для компенсации зарядов такого изоморфного замещения вряд ли необходимы те сложные схемы, которые предусматривает А. А. Беус [21]. Более простым представляется замещение двух алюмокислородных тетраэдров на один бериллиевокислородный и один кремнекислородный тетраэдр.



Подтверждением этому является тот факт, что бериллий в больших количествах концентрируется в плагиоклазах, по сравнению с ассоциированными с ними калиевыми полевыми шпатами. По данным Е. Б. Санделла [265] и А. А. Беуса, в гранитах с общим содержанием Be $2\gamma/g$ в плагиоклазах его содержание составляет 4—5 γ/g , в то время как в калиевых полевых шпатах из этих пород найдено всего 1 γ/g .

Вместе с Be в тетраэдры могут попадать галлий и германий, изоморфно замещающие Al и Si соответственно. Значительно шире возможности изоморфных замещений в Ca -октаэдрах. В соответствии с составом плагиоклазов мы должны предполагать, что уже с начала кристаллизации в октаэдрах находятся не только ионы Ca^{2+} , но и Na^+ . С понижением тем-

пературы расплава роль ионов натрия в каркасах этой группы полевых шпатов возрастает. На начальных этапах кристаллизации наряду с натрием, в плагиоклазы входит значительное число редких элементов, изоморфно замещающих кальций. Для плагиоклазов весьма характерно присутствие значительных количеств стронция.

Как было показано выше, весьма важна возможность изоморфного замещения кальция плагиоклазов и роговой обманки редкоземельными элементами и иттрием. Если судить по данным Л. К. Гавриловой и Н. В. Туранской [48], то около трети атомов этих акцессорных элементов связано с полевыми шпатами (вероятно, преимущественно с плагиоклазами). Весьма показательны данные Н. Сена и др. [267] о нахождении иттрия в роговых обманках гранитоидов Южно-Калифорнийского батолита (см. стр. 255). Эти единичные данные все же дают основание предполагать, что изоморфные возможности редких земель и иттрия в роговой обманке и плагиоклазах примерно одинаковы.

Не менее интересной является приуроченность к плагиоклазам значительной части атомов молибдена. Как показано выше, в гранитоидах с полевыми шпатами связано около 50—60% атомов молибдена пород Н. В. Белов дает весьма интересное объяснение этому явлению. Говоря об изоморфных возможностях молибдена и вольфрама в плагиоклазах, он указывает, что «особенности строения их электронной оболочки, которые («по квантовой химии») таковы, что для Mo^{4+} и W^{4+} требуют шестерной координации в виде тригональной призмы. Именно эту возможность позволяет им осуществить структура плагиоклазов с искаженными кубами для кальция (натрия). Эти кубы легко разделяются на две тригональные призмы, в которых и размещаются молибден и вольфрам» [17].

Выявление устойчивости подобной изоморфной смеси в плагиоклазах является задачей дальнейших исследований.

Таким образом, для первовыделений гранитоидного расплава — плагиоклазов характерен набор определенных редких элементов, связанных изоморфно с кремнием (Ge), алюминием (Ga, Be) и кальцием (Sr, TR, Mo, W). Кроме того, в процессе кристаллизации плагиоклазов, по-видимому, происходит сорбция молекулярных выделений ряда редких элементов. Именно так можно представить нахождение в этих минералах таких редких элементов, как уран, цинк и др.

Кристаллизация мафических первовыделений гранитоидного расплава (прежде всего роговой обманки) чуть позже плагиоклазов приводит к связыванию в них несколько иной гаммы редких элементов.

Как уже отмечалось выше, в строении этих минералов принимают участие как Mg-октаэдры, так и Ca-октаэдры. При этом уже при кристаллизации роговой обманки в Mg-октаэдрах, наряду с магнием, начинают играть существенную роль железо и октаэдрический алюминий. Последнее определяет то, что в роговых обманках наряду с элементами, изоморфно замещающими кальций (TR, Sr) и Mg (Li, Sc, Zn) обычно весьма значительное содержание элементов, замещающих железо (Cr, V, Ni, Co, Mn) и алюминий (Ga).

Происходящая в дальнейшем кристаллизация кислого плагиоклаза, калиевого полевого шпата и кварца приводит к связыванию значительного количества щелочей, а вместе с ними остатков стронция, некоторой части атомов молибдена, галлия, германия и главным образом редких элементов, следующих за калием — рубидия, таллия, цезия, бария и свинца. Последний, несмотря на значительные различия с калием в значении электроотрицательности, выступает в основном как катион, изоморфно замещающий калий в соответствующих минералах. Естественно, что и на этом этапе кристаллизации, по-видимому, имеет место сорбционный захват молекулярных выделений тех элементов, которые кристаллохи-

мически не связаны с элементами — главными конститuentами выделяющихся минералов. В силу ограниченности изоморфных возможностей ряд редких элементов продолжает концентрироваться в остаточном расплаве. При этом в сиботаксической группировке подвижных ионов (Me^{x+} и O^{2-}) увеличивается роль других анионов (F^- , Cl^- и др.). Вместе с тем происходит значительное концентрирование Li, TR, Y, U, Th, Zr, Nb, Ta, Zr, Hf, Sn, Ti и ряда других элементов. Эта группа элементов остается в расплаве до заключительных стадий кристаллизации, когда происходит выпадение биотита и акцессорных минералов, сопровождающееся кристаллизацией остаточных порций полевых шпатов и кварца.

Благодаря составу и особенностям своей структуры, биотит может принимать большое число редких элементов. Прежде всего, как указывает Н. В. Белов, в этом минерале «условия плотнейшей упаковки делают невозможным вхождение всех анионных O^{2-} в Si-тетраэдры, в связи с чем одна шестая анионов замещается одновалентными F^- и OH^- , либо там остающиеся O^{2-} компенсируются сменой в близлежащих октаэдрах Mg^{2+} на Ti^{4+} » [14]:

Это прежде всего ведет к тому, что в биотите связывается значительная часть титана гранитоидов и следующих за ним ниобия и тантала, а также олова.

Существование в биотите бруситового слоя, где в Mg (FeAl)-октаэдрах наряду с четырьмя кислородами присутствуют две гидроксильные группы, приводит к расширению числа элементов, входящих на место магния, железа и алюминия.

Благодаря наличию групп (OH), оказывается возможным изоморфное вхождение цинка в октаэдрической координации, несмотря на его стремление к четверной координации. Наличие гидроксильных групп в биотите оказывается, по-видимому, весьма благоприятным фактором для избирательного концентрирования лития, не рассеявшегося на предыдущих стадиях кристаллизации в других минералах. Вместе с тем биотит оказывается весьма удобным вместилищем для таких изоморфных заместителей Mg и Fe, как никель, кобальт, хром, ванадий и марганец. Нахождение в этом минерале алюминия в тетраэдрической и октаэдрической координации обеспечивает присутствие повышенных количеств галлия.

Кроме того, благодаря наличию в биотите обширных полостей для размещения катионов калия в этом минерале наблюдается наличие изоморфной примеси рубидия, таллия, свинца и бария. Благодаря высокой координации калия такие крупные катионы, как рубидий и таллий, концентрируются в биотите предпочтительно, по сравнению с калиевым полевым шпатом.

Повышенное содержание редких элементов в биотите, по-видимому, определяется не только особенностями структуры этого минерала, но и тем обстоятельством, что он кристаллизуется из остаточного расплава, обогащенного редкими элементами по сравнению с исходной магмой. Одновременно с биотитом происходит выпадение большинства акцессорных минералов.

На этих заключительных этапах кристаллизации происходит связывание основной массы редких земель, тория, циркония и гафния, а также значительной части урана.

Весьма любопытен и наименее изучен самый поздний этап кристаллизации, когда происходит выделение окисных и сульфидных форм. «Сульфидная магма» в расплаве существует, по-видимому, в течение длительного времени, но играет в нем весьма скромную роль, связывая некоторую часть железа и, возможно, меди. После ее кристаллизации остаются, вероятно, преимущественно сиботаксические группировки, состоящие из Me^{x+} и O^{2-} (F^- , Cl^- , OH^-). Выпадение микроскопических и субмикроско-

скопических выделений окислов (магнетит, ильменит, рутил, касситерит, уранинит и др.) и самородных элементов (золото, платина, серебро, свинец, олово и др.), по-видимому, венчает процесс кристаллизации.

3. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАНИТНЫХ ПОРОД

Анализ распределения редких элементов по минералам гранитоидов, особенности строения силикатных расплавов и кристаллохимии силикатов, а также порядок их кристаллизации позволяют наметить основные факторы распределения элементов при кристаллизации гранитной магмы.

До последнего времени при рассмотрении закономерностей распределения редких элементов большинство исследователей пользовалось правилами изоморфизма, сформулированными В. М. Гольдшмидтом [207]:

1. Если два иона имеют одинаковый электростатический заряд (одинакового знака) и сходные ионные радиусы и, следовательно, они могут занимать одинаковое положение в данной кристаллической решетке, то ион с меньшим радиусом будет легче входить в решетку, чем ион с большим радиусом.

2. Если два иона близки по размерам, но различны по электростатическому заряду того же знака, ион с высшим электростатическим зарядом будет входить в решетку легче, чем ион с меньшим электростатическим зарядом.

В соответствии с терминологией В. М. Гольдшмидта, редкий элемент, имеющий близкий с главным элементов электростатический заряд и ионный радиус «маскируется» в кристаллической решетке, содержащей этот главный элемент. Если редкий элемент имеет сходный ионный радиус с данным главным элементом, но более высокий электростатический заряд, то он «захватывается» кристаллической решеткой.

Наконец, когда редкий элемент имеет сходный ионный радиус с главным элементом, но более низкий электростатический заряд, то он «допускается» в кристаллическую решетку.

Вслед за В. М. Гольдшмидтом этих правил придерживалось большинство исследователей. Однако, по мере внедрения количественных методов изучения распределения редких элементов в породах и углубления знаний в этой области стало быстро увеличиваться число примеров, противоречащих правилам Гольдшмидта.

В последние годы концепция В. М. Гольдшмидта об исключительной роли в распределении редких элементов только ионного радиуса и заряда подвергалась сильной критике. В этом отношении весьма показательны работы Д. М. Шоу [270], Л. Х. Аренса [179], [180], В. С. Файфа [201], А. Е. Рингвуда [260, 261], Г. Рамберга [253], В. И. Лебедева [82] и др. Большинство исследователей видело причину несоответствия между экспериментально наблюдаемыми фактами и теорией распределения В. М. Гольдшмидта в том, что последняя не учитывает характера связей элементов в минералах, принимая их чисто ионными.

В связи с этим некоторые исследователи, придавая большое значение характеру связей, пытались рассматривать особенности распределения редких элементов в зависимости от потенциалов ионизации элементов, их электроотрицательности и т. д. В частности А. Е. Рингвуд даже пытался обосновать правило, по которому распределение редких элементов в очень значительной степени зависит от различий электроотрицательности взаимозамещающихся элементов: «Всякий раз, когда в кристалле возможно изоморфное замещение между двумя элементами, обладающими заметными различиями в электроотрицательности, то предпочтительнее в кристалле фиксируется элемент с меньшей электро-

отрицательностью. В большинстве случаев различие в электроотрицательности, необходимое для того, чтобы элементы подчинялись вышеприведенному правилу, составляет около 0,1. Когда изоморфизм встречается между элементами с одинаковой электроотрицательностью, то обычно применимы правила Гольдшмидта» [261].

В соответствии с этим, в группу элементов, взаимозамещаемости которых контролируется «правилом» электроотрицательности попали такие пары, как $Mg^{2+}-Zn^{2+}$; K^+-Pb^{2+} ; $Ca^{2+}-TR^{3+}$ и т. д.

Вместе с тем в группу элементов, взаимозамещаемость которых контролируется правилами Гольдшмидта, попали такие пары как K^+-Rb^+ ; $Mg^{2+}-Li^+$; $Ba^{2+}-K^+$ и др.

Из приведенного выше фактического материала известно, что при процессах кристаллизации магм гранитоидного состава цинк и свинец в основном ведут себя, как катионы, изоморфно замещая соответственно магний (и железо) в биотитах и роговых обманках и калий в калиевых минералах. Ограничивающего влияния различий в характере связи $Mg-O$ и $Zn-O$ или $K-O$ и $Pb-O$ здесь не проявляется. Вместе с тем несмотря на близость электроотрицательностей рубидий в относительно большей степени накапливается в биотитах нежели в калиевых шпатах, а в отношении лития уже было показано, что практически он вообще может изоморфно замещать только магний биотита. Магний других железо-магниевого силикатов он почти не замещает.

Таким образом, факты показывают, что «правило» взаимозамещаемости по электроотрицательности далеко не всегда соответствует действительности.

Кроме того, интересна и другая сторона этого вопроса. Как было указано выше, в силикатных расплавах доминирует ионный характер связей. Роль всех других форм нахождения элементов в расплавах (атомарно растворенные металлы и молекулярные группировки сульфидов), по-видимому, весьма невелика. Поэтому, признавая роль ковалентной связи в образовании кремнекислородных тетраэдров и небольшого числа сульфидных группировок, нужно считать, что остальная масса атомов петрогенных и большинства редких элементов находится в расплаве в ионной форме. Поэтому распределение редких элементов по минералам пород нужно рассматривать в основном с позиции ионного характера связей с кислородом.

Исследователи, рассматривавшие вопрос о влиянии типа связи на распределение редких элементов в породах чаще всего брали в качестве типичного примера цинк. Еще Г. Нейман [238] отмечал его стремление к четверной координации, указывая, что этот элемент должен находиться в породах в виде сфалерита. Однако изучение характера распределения этого рудного элемента по минералам пород показало, что при кристаллизации расплава он ведет себя, как типичный катион, строго следующий за магнием (и железом) в темноцветные минералы гранитоидов.

Следует заметить, что цинк ведет себя, как катион, несмотря на то, что, судя по электроотрицательности (1,7), его связь с кислородом должна быть ионной только на 55%. Влияние характера связей в случае цинка, по-видимому, сказывается в устойчивости его изоморфных смесей. Устойчивые при температурах кристаллизации расплавов они, видимо, оказываются неустойчивыми при низких температурах земной поверхности, что ведет к их распаду и высвобождению цинка из решеток минералов.

Таким образом, при температурах кристаллизации силикатных расплавов различия в типах связи сказываются в меньшей степени и приводят к тому, что только часть атомов элементов с высокой электроотри-

цательностью существует в виде растворенных металлов или сульфидных группировок. Основная масса атомов этих элементов, по-видимому, имеет катионную форму и распределяется по минералам в виде изоморфной примеси. Однако можно предполагать, что при понижении температуры различия в типах связи начинают проявляться в большей степени, что ведет к распаду образовавшихся изоморфных смесей и высвобождению элементов из решеток.

При таком подходе к влиянию на распределение редких элементов характера их связи с кислородом концепция о доминировании ионного характера этих связей при кристаллизации пород практически сохраняется.

Следовательно, правила В. М. Гольдшмидта, приведенные выше, с формальной точки зрения, безусловно, правильны, но при этом нет основания говорить об исключительном значении ионного радиуса и заряда для распределения элементов.

Говоря о значении ионного радиуса и заряда для распределения элементов правильнее сказать, что они являются весьма важными, но не единственными факторами распределения.

При рассмотрении значения индивидуальных кристаллохимических свойств элементов необходимо указать, что при доминирующей роли ионного радиуса и заряда некоторое значение может иметь еще ряд свойств. В первую очередь к таковым относятся термодимические свойства элементов и в меньшей степени — энергетическая характеристика ионов.

В частности, можно констатировать, что в тех случаях, когда наблюдаются значительные различия в температурах плавления окислов, в перво выделе ния преобладает элемент, температура плавления окисла которого выше. Впервые это было отмечено Д. М. Шоу [270] и в дальнейшем не раз использовалось при геохимических исследованиях. С этой точки зрения наиболее показательными являются ряды форстерит — фаялит и анортит — альбит.

| | |
|--|--|
| MgO — 2800° | FeO — 1370° |
| Mg ₂ SiO ₄ — 1890° | Fe ₂ SiO ₄ — 1205° |
| CaO — 2570° | Na ₂ O — 1700° |
| CaAl ₂ Si ₂ O ₈ — 1550° | NaAlSi ₃ O ₈ — 1118° |

Таким образом, обогащение поздних оливинов железом и преобладание в конце кристаллизации кислых плагиоклазов в значительной степени определяется тем, что железо и натрий могут дольше удерживаться в расплаве благодаря более низким температурам плавления своих окислов.

Естественно, что подобные различия в распределении петрогенных элементов отражаются и на редкоэлементном составе образующихся минералов. Например, стронций, видимо, должен в больших количествах накапливаться в ранних плагиоклазах, содержащих больше кальция. То же можно сказать о редких землях, молибдена и вольфрама. Вместе с тем, благодаря ограниченному изоморфизму натрия с калием в поздних плагиоклазах могут отмечаться более высокие содержания рубидия и бария, нежели в более основных плагиоклазах. Таким образом, различия в термодимических свойствах петрогенных элементов будут косвенно влиять на особенности распределения редких элементов.

Влияние различий термодимических свойств петрогенного и изоморфно замещающего его редкого элемента, по-видимому, будет сказываться только при значительной разнице в этих свойствах. Возможно, что прав Д. М. Шоу, объясняющий накопление таллия в поздних калиевых шпатах тем, что гипотетический TlAlSi₃O₈ должен иметь значительно более

низкую температуру плавления, чем $KAlSi_3O_8$. Однако в целом можно констатировать, что выявление значения различий в термохимических свойствах петрогенных и редких элементов для распределения последних является задачей будущих исследований.

Рассмотрение значения индивидуальных свойств элементов как факторов распределения редких элементов показывает, что наибольшую ответственность за распределение несут размер и заряд взаимозамещающих ионов. Тип связи и термохимические свойства элементов, по-видимому, имеют меньшее значение.

Приведенный в предыдущих разделах настоящего исследования фактический материал показывает, что существует всего несколько пар элементов, отличающихся весьма близким сходством по кристаллохимическим свойствам. Для большинства же элементов характерно большее или меньшее различие этих свойств.

Естественно, что элементы с резко различными кристаллохимическими свойствами, и прежде всего с различными ионными радиусами, изоморфных смесей образовывать не могут.

Пределы изоморфизма и таким образом изоморфная емкость минералов будет зависеть не только от степени различия кристаллохимических свойств взаимозамещающихся элементов, но и от ряда других факторов. Среди последних весьма важную роль будут играть особенности кристаллических структур минералов. В ряде случаев особенности изоморфного вхождения редкого элемента в минералы, определяемые структурой последних, оказывают решающее влияние на всю геохимическую историю элемента на магматическом этапе.

Выявление роли структур как важнейшего фактора распределения редких элементов при кристаллизации магм стало возможным при количественном изучении нахождения редких элементов в парогенетических ассоциациях минералов.

В изучавшихся нами гранитоидах роль структур минералов может быть особенно отчетливо выявлена при рассмотрении характера распределения редких элементов в нескольких парах ассоциированных минералов: калиевый полевой шпат — биотит; плагиоклаз — роговая обманка; роговая обманка — биотит.

Весьма показательным является, в частности, вопрос об изоморфной емкости биотита и калиевого полевого шпата в отношении рубидия, бария и свинца.

Все эти элементы кристаллохимически довольно близки к калию, хотя и в разной степени. Однако распределение этих элементов между калиевыми полевыми шпатами и биотитами пород имеет ряд особенностей, которые нельзя объяснить с точки зрения индивидуальных кристаллохимических свойств взаимозамещающихся элементов. Их распределение скорее связано с особенностями структуры этих двух минералов и, в частности, со структурным положением калия и алюминия (см. табл. 98).

Как видно, в качестве исходных были приняты данные С. Р. Ноккольда и Р. Л. Митчелла [100] для трех гранитоидов из Шотландии, а также данные автора для двух гранитов из Центр. Тянь-Шаня. При этом в калиевых полевых шпатах этих двух гранитоидов содержание калия было рассчитано в соответствии со средними данными. Все остальные цифры получены аналитическим путем.

Данные табл. 98 показывают, что в случае рубидия отмечается совершенно определенное стремление его концентрироваться в биотитах. В них на равное с калиевыми полевыми шпатами количество атомов калия приходится в 6—7 раз больше атомов рубидия. Таким образом, можно сказать, что благодаря более свободному положению калия большой по

Отношение рубидия, бария и свинца к калию в биотитах и ассоциированных с ними калиевых полевых шпатах некоторых гранитоидов

| | Гранит Морвен-Строншен, Шотландия | | | Гранит Морвен-Строншен, Шотландия | | | Гранит Гарабалл-Хилл, Шотландия | | | Гранит хр. Джумгол, Центр. Тянь-Шань | | | Лейкограновой гранит хр. Джумгол, Центр. Тянь-Шань | | |
|---|-----------------------------------|--------|-----------------------|-----------------------------------|--------|-----------------------|---------------------------------|--------|-----------------------|--------------------------------------|--------|-----------------------|--|--------|-----------------------|
| | порода | Биотит | Калиевый полевой шпат | порода | Биотит | Калиевый полевой шпат | порода | Биотит | Калиевый полевой шпат | порода | Биотит | Калиевый полевой шпат | порода | Биотит | Калиевый полевой шпат |
| $Rb_{ат} \times 10\,000/K_{ат}$ | 28 | 62 | 2 | 54 | 456 | 23 | — | — | — | 19 | 68 | 46 | 20 | 69 | 41 |
| Коэффициент концентрации $Rb_{ат}$ | — | 2,21 | 0,07 | — | 2,89 | 0,42 | — | — | — | — | 3,59 | 0,84 | — | 3,45 | 0,55 |
| $Rb_{ат}/K_{ат}$ минерала $(Rb_{ат}/K_{ат} \text{ породы})$ | 180 | 97 | 122 | — | — | — | 200 | 422 | 130 | — | — | — | — | — | — |
| $Ba_{ат} \times 10\,000/K_{ат}$ | — | 0,54 | 0,68 | — | — | — | — | 0,61 | 0,65 | — | — | — | — | — | — |
| Коэффициент концентрации $Ba_{ат}/K_{ат}$ минерала $Ba_{ат}/K_{ат}$ породы | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 1,0 | 0,7 | 0,7 | 1,4 | 0,7 | 0,6 |
| $Pb_{ат} \times 10\,000/K_{ат}$ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,7 | 0,7 | — | 0,5 | 0,4 |
| Коэффициент концентрации $Pb_{ат}/K_{ат}$ минерала $Pb_{ат}/K_{ат}$ породы | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,7 | 0,7 | — | 0,5 | 0,4 |

размерам ион рубидия входит в биотит гораздо легче, чем в калиевый полевой шпат.

Ионный радиус Ba^{2+} весьма близок к ионному радиусу рубидия ($Ba^{2+} — 1,43 \text{ \AA}$; $Rb — 1,49 \text{ \AA}$). Отношение $r_{Ba}^{2+} : r_{Rb}^{2+}$ также превышает единицу. Казалось, что это должно было бы определить необходимость координации, равной 12 для бария и его предпочтительное вхождение в биотит.

Однако, как видно из данных табл. 98, подобного предпочтительного накопления бария в биотитах не наблюдается.

Таким образом, распределение рубидия и бария существенно различается. Причина, по-видимому, состоит в том, что при изоморфном замещении калия барием параллельно происходит компенсационное замещение кремния алюминием.

В калиевых полевых шпатах такое компенсационное замещение, видимо, осуществляется легче, чем в биотитах, где дополнительная (выше $1/4$) замена атомов кремния на алюминий затруднена. В результате благоприятный фактор высокой координации калия в биотите как бы нейтрализуется этим сдерживающим фактором и накопления бария в биотите не происходит.

Аналогичная картина наблюдается для свинца, причем и в этом случае мы имеем практически одинаковые коэффициенты его концентрации в биотите и калиевом шпате. Отсутствие предпочтительности накопления свинца в биотитах, видимо, объясняется двумя причинами. С одной стороны, действует тот же сдерживающий фактор, что и в случае бария — затруднительность замещения Si на Al в биотитах, а с другой — различие в типе химической связи с кислородом у калия и свинца.

Благодаря высокой электроотрицательности свинец должен давать связи с кислородом со значительной долей ковалентной составляющей, а это всегда ведет к стремлению элемента иметь более низкую координацию.

Все это приводит к тому, что изоморфные возможности свинца в калиевых полевых шпатах и биотитах оказываются одинаковыми.

Влияние структурного фактора на распределение редких элементов по минералам пород можно констатировать почти для каждого элемента.

Выше приводилось мнение Н. В. Белова [17] о том, что изоморфное вхождение молибдена и вольфрама в плагиоклазы определяется особым структурным положением в них кальция. Весьма показательны данные об изоморфных возможностях стронция в ассоциированных друг с другом плагиоклазах и роговых обманках. Данные С. Р. Ноккольдса и Р. Л. Митчелла [100], а также Н. Сена и др. [267] показывают, что в плагиоклазах изучавшихся ими гранитоидов на равное количество кальция приходится в 30—40 раз больше стронция, чем в ассоциированных с ними роговых обманках. Эти кальциевые минералы кристаллизуются почти одновременно и причиной различия содержаний стронция в них может быть только различие структур этих минералов.

Как известно, ионные радиусы кальция и стронция различаются довольно значительно ($Ca^{2+} — 1,06 \text{ \AA}$; $Sr^{2+} — 1,27 \text{ \AA}$). Возможно, что благодаря этому различию стронций с большим трудом входит в структуры с более плотной упаковкой (роговые обманки), нежели в структуры, существенно отклоняющиеся от плотнейшей упаковки и содержащие кальций в более высокой координации (плагиоклазы).

При рассмотрении закономерностей распределения лития по минералам гранитоидов мы уже отмечали предпочтительное концентрирование этого элемента в биотитах. Приведенный фактический материал показывает, что кристаллохимическая близость лития только с магнием биотитов и трудность его вхождения в ассоциированные с этим минералом амфи-

болы и пироксены определяется особенностями структуры слюдястых минералов.

Значение структурного фактора особенно отчетливо проявляется при изучении характера распределения элементов с близкими кристаллохимическими свойствами.

Кроме пары К — Rb, можно указать на предпочтительность концентрирования галлия в темноцветных минералах, где алюминий имеет как четверную, так и шестерную координацию или предпочтительное концентрирование германия в ортосиликатах и пироксенах, по сравнению с ассоциированными с ними полевыми шпатами.

Приведенных примеров достаточно для обоснования вывода об очень большом влиянии структуры минералов на изоморфные замещения в силикатах изверженных пород.

Проведенное исследование показало, что структурный фактор распределения редких элементов при кристаллизации пород должен рассматриваться как один из наиболее важных факторов.

Распределение редких элементов при кристаллизации пород в очень большой степени зависит от внешних факторов. При этом одни факторы, например температура и давление, влияют преимущественно на свойства кристаллических решеток, в то время как другие — концентрационные соотношения элементов оказывают влияние на минералогический состав пород и распределение в них редких элементов.

Влияние температуры на образование изоморфных смесей было рассмотрено в свое время В. С. Соболевым и О. С. Соболевой. Учитывая влияние температурного фактора, они сочли возможным даже несколько изменить формулировку правила В. М. Гольдшмидта, установившего пределы изоморфной смесимости в зависимости от ионного радиуса. По В. С. Соболеву и О. С. Соболевой, «Способность ионов к взаимозамещению в кристаллической решетке при одинаковой валентности и типе ионов убывает с увеличением разности ионных радиусов» [128, 129]. При этом принимается, что при различиях в ионных радиусах в 15—40% из расплавов могут еще образовываться непрерывные ряды смешанных кристаллов, однако при понижении температуры происходит распад твердых растворов и уменьшение пределов растворимости.

Прекрасными примерами влияния температуры на образование изоморфных смесей являются кали — натровые полевые шпаты, дающие при понижении температуры пертиты распада.

Изучение масштабов и глубины распада изоморфных смесей в породообразующих и акцессорных минералах пород является одной из первоочередных задач исследований по формам нахождения элементов.

Что касается давления, то по мнению В. С. Соболева, «его роль еще очень плохо изучена, но, по-видимому, повышение давления, как всегда, действует обратно повышению температуры, снижая пределы растворимости и благоприятствуя распаду» [126].

Значительно большее влияние на распределение редких элементов оказывают концентрационные соотношения петрогенных элементов в расплавах. В несколько меньшей степени это относится и к редким элементам.

Концентрационные соотношения химических элементов в исходном расплаве прежде всего определяют минералогический состав кристаллизующейся породы, причем эти соотношения оказывают решающее влияние не только на количественные соотношения породообразующих минералов, но и в очень большой степени влияют на состав акцессорных минералов породы. Последние же определяют характер распределения по минералам пород большой группы редких элементов.

Выше, при рассмотрении закономерностей распределения редкоземельных элементов в гранитоидах, было высказано предположение, что

одной из важнейших причин образования ортитоносных и монацитоносных гранитов может являться концентрационное соотношение кальция, оставшегося после кристаллизации породообразующих Са — минералов и фосфора.

Изменение этих соотношений и возникающие в связи с этим различия в составе аксессуаров оказывают решающее влияние на распределение по минералам пород ряда редких элементов и в первую очередь редких земель, иттрия, титана, ниобия, тантала и частично урана и тория.

Влияние изменений минералогического состава пород на распределение редких элементов может быть продемонстрировано на примере некоторых редких щелочей. Предпочтительное концентрирование рубидия в биотитах по сравнению с ассоциированными с ними калиевыми полевыми шпатами приводит к тому, что в меланократовых разности гранитоидов главным минералом-носителем рубидия является биотит. Калиевые шпаты захватывают большую часть рубидия пород только в нормальных и лейкократовых гранитах, содержащих менее 5—7% биотита.

Не менее убедительным примером является влияние количественного состава аксессуарной части гранитоидов на распределение в них урана, показанное выше для пород Сусамырского батолита.

Рассматривая влияние особенностей химического состава кристаллизующихся пород и минералов на распределение редких элементов, необходимо отметить роль состава минералов.

В частности, для породообразующих силикатов можно считать, что чем больше компонентов входит в состав минерала, тем шире возможности изоморфного замещения в нем.

Наиболее сильно особенности состава силикатов будут сказываться при гетеровалентных изоморфных замещениях. В этом отношении весьма показательными являются данные об изоморфных примесях в оливинах и ассоциирующихся с ними пироксенах, полученные Л. Р. Уэйджером и Р. Л. Митчеллом [281] при изучении геохимии редких элементов в породах Скаергаардской интрузии (Вост. Гренландия).

По данным этих исследователей, в оливинах изоморфной примесью преимущественно являются те элементы, которые имеют одинаковый с Mg^{2+} и Fe^{2+} заряд и близкие ионные радиусы (Ni, Co, Cu^{2+}). В значительно меньших количествах присутствуют элементы с близкими к магнию и железу ионными радиусами, но различными зарядами.

В отличие от оливинов, ассоциирующиеся с ними пироксены характеризуются значительно большим набором элементов — примесей.

Нахождение в октаэдрической координации таких элементов, как Al и Fe^{3+} , обуславливает появление значительных количеств Cr и V. Для всех пироксенов, проанализированных этими авторами, характерна примесь Sc и Zr.

Данные Л. Р. Уэйджера и Р. Л. Митчелла, так же как и данные других исследователей, вполне определенно показывают, что в пироксенах, являющихся в данном случае примером более сложных по составу минералов, наблюдается большее количество элементов — примесей, чем в более простых по составу ортосиликатах. При этом для последних типичны преимущественно изовалентные изоморфные замещения, не требующие компенсационных замещений. В пироксенах же, наряду с изовалентными, уже в несколько большей степени развиты гетеровалентные замещения.

Наконец, необходимо указать, что распределение редких элементов по минералам в значительной степени определяется особенностями процесса кристаллизации магм.

Рассматривая магматические расплавы, как микрогетерогенные электролиты [65], можно предполагать, что распределение микрокомпонентов при их кристаллизации на глубине (образование интрузивных фаций) будет подчиняться тем же правилам, которые в свое время были найдены В. Г. Хлопиным [160] для идеально разбавленных растворов.

В частности, ему удалось показать, что «в случае достижения истинного равновесия между смешанными кристаллами и раствором, из которого они выделились, находящийся в растворе микрокомпонент распределяется между кристаллами и раствором по закону распределения вещества между двумя растворителями Бергло — Нерста и притом в простой его форме, т. е. отношение концентраций микрокомпонента в кристаллах и в растворе во все время процесса остается величиной постоянной» [160].

При этом весьма важно то обстоятельство, что когда в растворе присутствует не один, а несколько микрокомпонентов, способных входить в образующийся кристалл как изоморфная примесь, то каждый из них распределяется между кристаллами макрокомпонента и раствором по закону распределения, как если бы он находился один со своей собственной константой распределения.

Значение константы распределения редкого элемента определяется в основном его изоморфными возможностями в кристаллизующейся твердой фазе и составом раствора (расплава).

Естественно, что при кристаллизации гранитоидов каждый из минералов будет иметь собственную константу распределения редкого элемента, дающего в нем изоморфную примесь.

Константа распределения Хлопина может быть применена в тех случаях, когда достигается истинное равновесие между выделившимися смешанными кристаллами и раствором, а также при равномерном распределении микроэлемента в теле кристалла.

При условиях медленной кристаллизации интрузивных тел установление подобного равновесия вполне вероятно.

Проведенный анализ показывает, что характер распределения редких элементов по минералам изверженных горных пород определяется многими факторами. Последние могут быть объединены в следующие группы:

1. Кристаллохимические свойства элементов (тип связи, величина ионного радиуса и заряда, термодинамические свойства соединений элементов).

2. Особенности структуры и состава породообразующих и аксессуарных минералов пород.

3. Особенности состава и условий кристаллизации магматического расплава (температура, давление, порядок и скорость кристаллизации).

Только при учете всех этих факторов может быть получена или предсказана правильная картина распределения редких элементов по минералам изверженных горных пород разного состава.

4. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РУДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАНИТОИДАХ

Изучение нахождения редких элементов в минералах гранитоидов показало, что по способу распределения они могут быть подразделены на три группы: рассеянные, рудные и аксессуарные.

Основная масса атомов рассеянных элементов находится в породах в виде изоморфной примеси в породообразующих минералах. Аксессуарные элементы образуют преимущественно аксессуарные минералы пород или входят в них как изоморфная примесь. Некоторая часть их атомов входит изоморфно и в породообразующие минералы.

Группа рудных элементов, включающая свинец, цинк, медь, молибден, вольфрам, олово, уран, кадмий, серебро и ряд других, по-видимому, имеет в породах несколько форм нахождения. Одна часть атомов этих элементов входит как изоморфная смесь в породообразующие и акцессорные минералы. Другая часть приурочена к породообразующим минералам, но кристаллохимически с ними не связана и находится, по-видимому, в сорбированной форме. Наконец, некоторое количество атомов рудных элементов может образовывать в породах микроскопические и субмикроскопические выделения собственных минералов в виде самородных элементов, сульфидов, окислов и некоторых других простых соединений.

Химические и кристаллохимические свойства рудных элементов существенно отличаются от аналогичных свойств элементов, объединяемых в группу рассеянных или акцессорных. Почти все рудные элементы отличаются высокими значениями электроотрицательности и большой величиной потенциалов ионизации. Благодаря этому у большинства из них связь с кислородом должна иметь более ковалентный характер, чем у типичных литофильных элементов. Последнее приводит к ограничению изоморфных возможностей этих элементов в породообразующих и акцессорных минералах и образованию иных форм нахождения.

Возможность существования части атомов редких элементов в формах, кристаллохимически не связанных с породообразующими и акцессорными минералами пород, предполагалась еще В. И. Вернадским, который писал, что «за учитываемыми нами молекулами или пространственными решетками атомов (т. е. кристаллами) — вне их — находятся еще мириады свободных движущихся атомов, которые в наших анализах оказываются ничтожными дробями весовых процентов» [38].

Экспериментально существование различных форм нахождения рудных элементов было показано на примере урана, а затем для свинца и цинка. Независимо от наших исследований, аналогичные результаты в отношении урана были получены в США и Франции [189, 222]. В последние годы некоторые исследователи [49, 130] пытались установить формы нахождения молибдена. Однако необходимо отметить, что все эти исследования по существу должны рассматриваться как начальный этап изучения сложной проблемы о формах нахождения элементов в породах. Вместе с тем уже первые предварительные исследования показали, что в случае всех изученных элементов количество атомов, кристаллохимически не связанных в породообразующих и акцессорных минералах пород, соизмеримо с той их частью, которая связана в породах изоморфно. В этом прежде всего убеждают выполненные мономинеральные балансы элементов. Весьма убедительным примером этому может являться уран, формы нахождения которого в породах в настоящее время изучены лучше, чем для какого-либо другого рудного элемента.

Как уже отмечалось раньше, высокие концентрации его изоморфных примесей в цирконах, монацитах, ортитах и других акцессорных минералах пород долгое время оказывали своего рода гипнотическое действие на исследователей, в силу чего большинство их считало, что основная масса атомов урана пород приурочена к этим минералам. Ошибочность этой точки зрения выявилась только после того, как были поставлены исследования количественного распределения урана по минералам пород.

Представленный фактический материал показывает, что уран практически встречается во всех минералах изверженных пород. При этом с породообразующими минералами, несмотря на низкие концентрации урана в них, связано обычно от 30 до 60% урана породы. Остальная

часть его атомов концентрируется преимущественно в виде изоморфной примеси в аксессуарных минералах. В породообразующих минералах уран, вероятно, кристаллохимически независим от их главных компонентов.

Современные представления о строении силикатных расплавов показывают, что и в них для рудных элементов характерна множественность форм нахождения. Основная масса их атомов находится в виде катионов, окруженных группировками из анионов кислорода. Однако некоторая их часть может существовать в расплавах в виде атомов растворенных металлов, а также молекул сульфидов. Количество этих форм нахождения, по-видимому, различно для разных элементов. Вероятно, что большая часть серы, находящейся в расплаве, в основном связана с железом и частично с медью. Учитывая количественные соотношения этих элементов с более редкими, можно полагать, что количество сульфидных соединений других рудных элементов в расплавах будет очень невелико. Так же как и сульфидные соединения, эта часть рудных элементов расплавов на заключительном этапе кристаллизации может обособляться в самостоятельную фазу, приводя к образованию выделений самородных элементов.

Однако, как уже указывалось выше, при кристаллизации магматических расплавов основная масса атомов рудных элементов находится в виде относительно свободных ионов.

В связи с этим при определении роли каждой из форм нахождения рудных элементов необходимо прежде всего рассмотреть их изоморфные возможности в главных породообразующих и аксессуарных минералах.

В породообразующих минералах эти элементы могут находиться или в сорбированном виде, или как изоморфная примесь. Приведенный выше экспериментальный материал, а также данные кристаллохимии показывают, что многие из рудных элементов образуют в породообразующих минералах изоморфные смеси, устойчивые при высоких температурах кристаллизации магм. При понижении до температуры земной поверхности эти изоморфные смеси, по-видимому, могут частично распадаться с высвобождением рудного элемента из решеток минералов. Как указывалось выше, по Н. В. Белову, молибден и вольфрам могут занимать в плагиоклазах место кальция. Однако тут же Н. В. Белов указывает, что при окислении вольфрама и молибдена плагиоклазов будет переходить в шеелит и повеллит. Иными словами будет происходить распад изоморфных смесей с высвобождением вольфрама и молибдена из решеток плагиоклазов.

Предварительные опыты по выщелачиванию молибдена из измененных гранитоидов [49] показывают, что в них часть атомов этого элемента, по-видимому, находится в виде молибдатов, что подтверждает предположения Н. В. Белова.

Распределение цинка по минералам пород показывает, что представление Г. Неймана [238] о невозможности его изоморфного вхождения на место магния и железа оказались ошибочными. При кристаллизации расплава цинк, по-видимому, ведет себя как типичный катион, изоморфно замещая в железо-магниевого силикатах магний и двухвалентное железо. При этом несмотря на то, что в собственных силикатах он всегда имеет четверную координацию, в биотите и роговой обманке он замещает магний и железо в шестерной координации. Возможные причины этого были рассмотрены выше. Вместе с тем опыты по выщелачиванию цинка дали основание предполагать, что образующиеся таким образом изоморфные смеси являются устойчивыми только при

высоких температурах кристаллизации магм. При низких температурах земной поверхности эти изоморфные смеси разрушаются с высвобождением цинка из решеток минералов.

Примеры молибдена и цинка показывают, что изоморфные смеси рудных элементов в породообразующих минералах иногда могут быть неустойчивыми. Это приводит к тому, что находившаяся ранее в виде изоморфной примеси часть атомов рудных элементов освобождается из решетки и переходит в другие формы нахождения. О составе этих форм пока судить довольно трудно. Возможно, что цинк в железомagneзиевых силикатах находится в форме атомарного рассеяния.

В случае некоторых других рудных элементов их изоморфные смеси в породообразующих минералах оказываются устойчивыми и при нормальных температурах. Свинец, следующий за калием в полевые шпаты, связывается в них достаточно прочно. Выщелачивание из калиевых полевых шпатов двух Сусамырских гранитоидов привело к извлечению 15% находившегося там свинца. Таким образом, в этих наиболее обильных калиевых минералах гранитоидов свинец связан достаточно прочно. По-видимому, тоже можно сказать об изоморфной примеси олова в биотитах.

Вместе с тем катионы ряда рудных элементов вообще не могут войти в виде изоморфной примеси в породообразующие минералы.

Нахождение их в этих минералах может быть объяснено только адсорбционным захватом. Только так можно объяснить нахождение урана практически во всех породообразующих минералах гранитоидов, нахождение свинца в кварце и частично в плагиоклазах, молибдена в калиевом полевоом шпате и т. д.

Значение адсорбции как одного из важнейших факторов распределения редких элементов, было не так давно показано Г. В. Деворе [196].

Как известно, адсорбционная способность веществ зависит от их поверхности, а также от природы сорбируемого вещества.

Вопрос о структурном положении адсорбированного вещества в кристаллах был недавно рассмотрен Л. М. Шамовским на примере распределения активатора в щелочно-галогидных кристаллофосфорах. По данным этого исследователя, при выращивании монокристаллических фосфоров из расплава активатор распределяется в них двояким образом. Часть атомов активатора входит в состав решетки с образованием твердых растворов, а другая их часть, обычно меньшая, откладывается по поверхности блоков субструктуры кристалла [164]. В кристаллах с высоким содержанием активатора атомы металла могут группироваться в коллоидные частицы. Подобная коагуляция может осуществляться в результате поверхностной миграции атомов по блокам мозаики. Возникновение этой межблочной формы нахождения активатора связано с его адсорбцией на внутренних поверхностях монокристаллов, где с участием ионов основной решетки образуются прочные, вероятно, комплексные соединения с иной кристаллохимической структурой и координацией для ионов активатора, чем внутри решетки [165].

Экспериментально доказанная возможность образования межблочной формы вещества, сорбированной на внутренних поверхностях кристаллов, дает основание предполагать, что подобная форма нахождения некоторых элементов может возникать и при кристаллизации магматических расплавов. В первую очередь это будет относиться к рудным элементам. Возможности адсорбции при процессах кристаллизации пород расширяются за счет дефектов в образующихся кристаллах, особенно тех из них, которые располагаются близ их поверхности и по границам зерен в кристаллических агрегатах. Равномерность

распределения этой «межблочной» формы нахождения рудных элементов может быть продемонстрирована характером распределения урана в полевых шпатах и кварце. На приведенной выше микрорадиографии видно, что в этих породообразующих минералах уран дает единичные треки, рассеянные по всему телу кристалла. В большинстве случаев выделения этой формы нахождения достаточно легко растворяются специфическими для данного элемента растворителями, без разрушения решеток минералов. Справедливость этого подтверждается практически полным выщелачиванием урана из полевых шпатов и кварца раствором углекислого аммония. Однако в некоторых случаях эти выделения могут быть связаны в минерале достаточно прочно. Только этим можно объяснить тот факт, что уран практически почти не выщелачивается из биотита, хотя, по-видимому, и не находится там только в виде изоморфной примеси.

Таким образом, в породообразующих минералах можно наметить несколько форм нахождения рудных элементов. С одной стороны, некоторые элементы входят в них как изоморфная примесь. В ряде случаев эти изоморфные смеси могут быть неустойчивыми при нормальных температурах земной поверхности и распадаются с высвобождением рудного элемента из узлов решетки, давая атомарное или молекулярное его рассеяние.

С другой стороны, при кристаллизации породообразующих минералов большое значение имеют процессы сорбции рудных компонентов, что может приводить к образованию выделений, аналогичных «межблочной» форме нахождения активаторов в кристаллофосфорах.

Некоторая часть атомов рудных элементов может находиться в виде изоморфной примеси в акцессорных минералах. Особенно это характерно для урана. В этих случаях элементы связаны в решетках достаточно прочно и не выщелачиваются из них специфическими растворителями. Микрорадиографическое изучение распределения урана показывает, что в акцессорных минералах этот элемент распределяется достаточно равномерно по всему телу кристалла, создавая плотность треков, соответствующую его концентрации в минерале.

Весьма важной и интересной, с точки зрения условий образования, является такая форма нахождения рудных элементов, как микроскопические и субмикроскопические выделения их собственных рудных минералов. Подобные выделения рудных элементов найдены во многих гранитоидах. При шлиховом анализе протолочек гранитов довольно часто отмечается наличие листочков молибденита, выделений галенита, самородного свинца, олова, мелких кристалликов уранинита и т. д. Образование первичных выделений такого типа может происходить за счет атомов металлов, растворенных в силикатных расплавах. Отделение этой части рудного вещества от магматического расплава происходит, по-видимому, в результате образования рассеянных мельчайших капель рудной жидкости, нерастворимой в силикатном расплаве. Процесс обособления этих рудных капель в силикатном расплаве был экспериментально изучен Л. Н. Овчинниковым [101], который наблюдал процесс их возникновения при плавлении и кристаллизации смесей силикатных горных пород с известняками. При этом ему удалось получить металлические шарики железа до 2 мм в диаметре. Как указывает Л. Н. Овчинников, «опыты свидетельствуют о том, что и другие металлы ведут себя так же, как и железо. В частности, вынесенные на поверхность расплава шарики металлического железа в качестве примесей содержат извлеченные из гранита или сиенита медь, никель, кобальт, марганец и некоторые другие металлы в относительно довольно значительной концентрации».

Концентрация меди, например, возрастает в десятки и сотни раз» [101]. При кристаллизации магматических расплавов эта «рудная жидкость» должна в основном оставаться в породе, давая те микроскопические и субмикроскопические выделения рудных минералов, которые наблюдаются в породах. Пример урана показывает, что в некоторых случаях может наблюдаться большое количество точечных выделений с высокой активностью, отвечающих по составу, по-видимому, оксидам этого элемента.

Состав микроскопических и субмикроскопических выделений рудного вещества определяется химическими свойствами элемента. Прежде всего возможно существование выделений элементов в самородном виде (золото, серебро, свинец, олово и др.). Вместе с тем элементы, обладающие большим сродством к сере, способны образовывать выделения сульфидов (халькопирит, галенит, молибденит и др.), а элементы с большим сродством к кислороду — выделения окисного типа (уранинит, касситерит и т. д.).

В целом, анализ характера распределения рудных элементов в гранитоидах позволяет предполагать существование следующих основных форм их нахождения:

1. Изоморфная примесь в породообразующих и акцессорных минералах.

2. Формы атомарного и молекулярного рассеяния, образовавшиеся в результате разрушения изоморфных смесей, а также форм сорбционного захвата («межблочная» форма).

3. Микроскопические и субмикроскопические выделения собственных рудных минералов простого состава.

Количественное изучение распределения редких элементов по минералам пород позволило показать, что формы сорбционного захвата, атомарного и молекулярного рассеяния рудных элементов, а также микроскопические и субмикроскопические выделения минералов играют в гранитоидах, по-видимому, не менее важную роль, чем изоморфная форма нахождения. Этот вывод значительно отличается от существующего представления о доминирующей роли изоморфной формы нахождения для подавляющего большинства редких элементов, появившегося в связи с концепцией об исключительной роли ионного радиуса и заряда в их распределении.

Естественно, что проведенные экспериментальные исследования далеко недостаточны для полного обоснования состава и структурного положения различных форм нахождения других элементов.

В настоящее время достаточно большой экспериментальный материал получен только для урана. В отношении изучения форм нахождения некоторых других рудных элементов сделаны только первые, предварительные эксперименты.

До последнего времени изучение форм нахождения рудных элементов в гранитоидах проводилось преимущественно путем подведения их мономинеральных балансов и выщелачивания из пород и минералов специфическими растворителями, не разрушающими решеток минералов. При изучении форм нахождения урана весьма ценные данные были получены с помощью микрорадиографии.

Совершенно очевидно, что избирательное выщелачивание рудных элементов не может обеспечить достаточно глубокого изучения их форм нахождения. Такая обработка пород и минералов показывает только, что определенная часть находящихся в них рудных элементов не связана достаточно прочно и может быть переведена в раствор.

Количественная оценка легковыщелачиваемой части рудного элемента имеет и определенный геохимический смысл. Прежде всего можно

предполагать, что при таком выщелачивании переводятся в раствор все те формы нахождения рудных элементов, которые образуют выделения, кристаллохимически независимые от породообразующих и аксессуарных элементов. С другой стороны, количество легкоизвлекаемого элемента может быть показателем того, какая часть рудного элемента перейдет в раствор при воздействии на породу соответствующих природных растворителей.

Работа по формам нахождения рудных элементов в изверженных горных породах является трудной, но чрезвычайно важной областью исследований. Этот вопрос теснейшим образом связан с одной из важнейших проблем современной геохимии — проблемой источников рудного вещества.

Поэтому в ближайшие годы исследования по формам нахождения рудных элементов должны быть значительно расширены, причем для их изучения необходимо привлечь новые методы. Среди них представляется весьма интересной разработка и усовершенствование для этих целей инфракрасной спектроскопии; хотя предварительные исследования и указывают на малую пока чувствительность этого метода. Как сообщает М. В. Ахманова, «минеральные количества определяемого минерала, которые в наиболее благоприятных случаях до сих пор удавалось определить в породах при помощи исследования их инфракрасных спектров, составляют 1—2%» [5].

Весьма перспективными являются специальные рентгенографические исследования распределения рудных элементов в синтетических минералах, аналогичные исследованиям по строению кристаллофосфоров. Эти методы могут быть дополнены микрорадиографическими исследованиями в случае применения меченых атомов при синтезе минералов.

Нахождение рудных элементов в виде форм, кристаллохимически независимых от породообразующих и аксессуарных минералов, облегчает их вынос из пород при постмагматических процессах. Именно это дает им больше возможностей для миграции по сравнению с другими редкими элементами.

Представления о более легком выщелачивании из боковых пород рудных компонентов согласуется и подкрепляет представления Д. С. Коржинского о «гидротермальной кислотно-щелочной дифференциации», состоящей в концентрированном отложении по трещинам тех компонентов, которые были выщелочены из больших объемов боковых пород. Как указывает Д. С. Коржинский, «благодаря гидротермальной дифференциации толщи выщелоченных пород могут служить источником ряда компонентов рудных жил. В особенности это наблюдается в отношении глинозема и железа. По-видимому, во многих случаях это справедливо также в отношении меди, поскольку известна приуроченность жильных медных месторождений к толщам пород основного состава с повышенным содержанием рассеянной меди. Возможна такая связь и в отношении некоторых рудных компонентов» [9].

Возможность сравнительно легкого выщелачивания рудных компонентов из гранитоидов подтверждается не только данными по выщелачиванию из пород свинца, цинка и урана, но и опытами других исследователей по растворению рудных минералов различными растворителями. В этом отношении весьма интересна работа Н. И. Хитарова и А. А. Москалюка [159], в которой они показали, что галенит может растворяться уже при нормальных температурах и давлениях растворами типа хлоркальциевых вод.

Существование в породах легкорастворимых форм нахождения рудных элементов и возможность более легкого, чем для других элементов перевода их в раствор, делает изверженные горные породы

одним из важнейших источников рудного вещества для гипогенных месторождений. Естественно, что в настоящее время еще трудно говорить о количестве вещества, поданного растворами в месторождения за счет выноса рудных элементов из нижележащих вмещающих пород. Можно только предполагать, что в ряде случаев доля рудного вещества пород будет значительна.

5. ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРАНИТОИДАХ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕОЛОГИИ

Исследования по геохимии редких элементов в изверженных горных породах приобрели в последние годы исключительно широкий размах. Это объясняется не только большим интересом к этой важной проблеме геохимии, но и теми возможностями, которые дают данные по геохимии редких элементов для решения некоторых вопросов геологии. Последнее относится прежде всего к некоторым проблемам петрогенезиса и рудообразования.

Геологическое изучение районов с широким развитием разновозрастных комплексов изверженных горных пород показывает, что восстановление магматической истории этих районов с помощью методов одной петрографии в настоящее время уже недостаточно. Решение этих задач возможно только при комплексных исследованиях, включающих петрографическое исследование пород, определение их абсолютного возраста и изучение распределения в них редких элементов. Это объясняет интерес к проблеме редких элементов в изверженных горных породах: не только со стороны геохимиков, но и со стороны петрографов.

Накопленный по этой проблеме в настоящее время материал позволяет ставить вопрос о более широком применении данных по геохимии редких элементов в породах для расчленения магматических комплексов при геологической съемке.

С точки зрения применения данных по геохимии редких элементов для возрастного расчленения магматических комплексов весьма показательны данные, полученные нами для гранитоидов Сусамырского батолита.

Как уже указывалось выше, каледонские гранитоиды Сусамырского батолита представлены породами четырех интрузивных фаз: мелкими штоками и ксенолитами диоритов и габбродиоритов I фазы; наиболее широкоразвитыми интрузивами гранитов и гранодиоритов II (главной) фазы; сравнительно небольшими массивами лейкократовых среднезернистых гранитов III фазы и, наконец, небольшими массивами крупнозернистых биотитовых гранитов, относящихся по предложенной нами терминологии, к фазе Боортеке-Кавакских гранитов.

Порфиroidные граниты и гранодиориты II (главной) интрузивной фазы прорываются как лейкократовыми среднезернистыми гранитами, так и крупнозернистыми биотитовыми гранитами. Однако контакты между лейкократовыми и биотитовыми гранитами отсутствуют, и поэтому возрастное положение последних долгое время было не ясно. Исследователи, изучавшие геологию этого района [78, 108], считали, правда, без должного основания, что крупнозернистые биотитовые граниты являются фациальной разновидностью лейкократовых гранитов.

Проведенные петрографические и геохимические исследования показали, что, по-видимому, эта точка зрения не соответствует действительности. Эти исследования позволили выделить среди гранитов Сусамырского батолита породы главного каледонского комплекса и самостоятельную интрузивную фазу Боортеке-Кавакских гранитов, генетически с этим комплексом не связанную.

При этом данные по геохимии редких элементов в этих породах имели очень важное значение для обоснования такого расчленения (см. табл. 99).

Таблица 99

Среднее содержание некоторых редких элементов в гранитоидах Сусамырского батолита и отношение их с петрогенными элементами

| Порода | Интрузивная фаза | U | Pb | | Zn | | Rb | | Tl | | | |
|-----------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|----------|-----------------------------|-----------|------------------------|-----------------------------|-------------------------|----------|-----------------------------|
| | | среднее содержание, μ/g | среднее содержание, μ/g | $Pb_{ат} \times 10 000$ | $K_{ат}$ | среднее содержание, μ/g | $Zn_{ат}$ | $Mg_{ат} \cdot 10 000$ | среднее содержание, μ/g | $Rb_{ат} \times 10 000$ | $K_{ат}$ | среднее содержание, μ/g |
| Гранитоиды | II (главная) | 3,4 | 25 | 1,3 | 56 | 1,0 | 170 | 1,9 | 1,3 | 0,7 | | |
| Лейкократовые граниты | III | 5,8 | 34 | 2,6 | 30 | 1,2 | 250 | 2,7 | 2,5 | 1,3 | | |
| Биотитовые граниты | Боортеке-Кавакский тип | 1,6 | 23 | 1,0 | 66 | 2,2 | 120 | 1,5 | 0,9 | 0,5 | | |

Как видно из табл. 99, биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа значительно отличаются от гранитоидов главного комплекса по содержаниям урана, рубидия и таллия. При этом нужно иметь в виду, что петрохимически они ближе к лейкократовым гранитам, чем к гранитоидам главной фазы.

Не менее показательными являются данные об отношениях изучавшихся редких элементов с теми петрогенными элементами, с которыми они геохимически связаны. Впервые значение этих отношений было показано А. П. Виноградовым [40]. В случае гранитоидов Сусамырского батолита весьма показательным то, что при отсутствии существенных различий между содержаниями свинца и цинка в гранитоидах главной фазы и Боортеке-Кавакских гранитах, их отношение к калию и магнию с железом соответственно существенно различаются.

Геологические наблюдения и различия в содержаниях редких элементов дали основание предположить, что биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа относятся к другому, более молодому магматическому комплексу.

Проведенное в дальнейшем К. Г. Кнорре (ГЕОХИ АН СССР) определение абсолютного возраста этих гранитоидов $K - Ag$ методом показало, что граниты и гранодиориты главной интрузивной фазы, также как и лейкократовые граниты третьей фазы, имеют абсолютный возраст около 400 млн. лет, в то время как биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа имеют возраст около 320 млн. лет. Таким образом, биотитовые граниты Боортеке-Кавакского типа оказались моложе лейкократовых гранитов и по возрасту могут быть отнесены к неокаледонскому тектоно-магматическому циклу, местами проявляющемуся в Северной Киргизии.

Этот пример наглядно показывает, что геологические наблюдения, подкрепленные данными по распределению в породах редких элементов и необходимыми возрастными исследованиями, дают возможность достаточно хорошо устанавливать возрастную последовательность внедрения отдельных интрузивных фаз данного магматического комплекса, а также проводить расчленение разнородных комплексов.

Выделение среди каледонских гранитоидов Сусамырского батолита более молодой интрузивной фазы, сделанное в значительной степени на основании данных по геохимии редких элементов, является первым опытом применения этих данных для решения конкретной геологической задачи.

Можно предполагать, что при дальнейшем развитии исследований по геохимии редких элементов возможности применения получаемых при этом данных для решения конкретных геологических задач значительно расширятся.

Приведенные результаты показывают, что для установления возрастной последовательности внедрения интрузии наиболее интересны данные по тем элементам, содержание которых в ряду дифференциатов значительно изменяется.

В связи с этим с успехом можно использовать данные о содержании рубидия, таллия, бериллия, бария, свинца, цинка, урана, никеля и кобальта. Не менее интересны отношения некоторых из них с близкими к ним петрогенными элементами: Rb/K; Tl/K; Rb/Tl; Ba/K; Pb/K; Zp/Mg+Fe; Ni/Mg+Fe; Co/Mg+Fe. В тех случаях, когда в ряду генетически связанных пород содержания элементов изменяются мало, то использование их в петрогенетических целях ничего дать не может. К этим элементам, как это было показано выше, могут быть отнесены галлий, германий, молибден и в меньшей степени цирконий. Также мало дает и отношение некоторых из них с петрогенными элементами.

Примером этому может являться отношение Ga/Al. В генетически связанных сериях гранитоидов Зап. Шотландии [100], Южно-Калифорнийского батолита [240] и Сусамырского батолита отношение Ga/Al практически остается постоянным в каждой серии. При этом величина этого отношения в гранитоидах Зап. Шотландии и Сусамырского батолита одинакова, в гранитоидах Южно-Калифорнийского батолита лишь немного выше.

Естественно, что при рассмотрении вопроса о петрогенном значении отношений атомных количеств пар различных элементов необходимо иметь в виду, что во всех случаях речь идет о породах «чистой магматической линии». Все явления контаминации магм, меняющие отношения элементов и затушевывающие картину первичного их распределения в данном случае не учитываются. Однако можно полагать, что применение данных по геохимии редких элементов для выяснения генезиса гибридных пород принесет также несомненную пользу. Применение данных по геохимии редких элементов в гранитоидах для решения некоторых вопросов петрогенезиса является далеко не единственной областью их практического использования.

Проблема геохимии редких элементов в изверженных горных породах теснейшим образом связана с проблемой источников рудного вещества для гипогенных рудных месторождений и в этом заключается ее основное значение для геологии.

В проблеме генетической связи интрузий с оруденениями одной из главных является проблема обогащенности или обедненности пород тем элементом, гипогенные месторождения которого генетически связаны с этими интрузиями. Этот вопрос о металлогенической специализации магм был поставлен в науке очень давно. Однако мы и сейчас не можем сказать, повышено или понижено содержание того или иного элемента в интрузиях, с которыми генетически связаны его гипогенные месторождения.

При изменении распределения некоторых элементов в гранитоидах различных районов мира можно видеть, что в определенном типе пород

содержание того или иного элемента колеблется в сравнительно узких пределах.

Рассматривая данные табл. 24, характеризующие распределение свинца по главным типам изверженных горных пород, можно видеть, что в гранитоидах большинства районов содержание этого элемента находится в пределах 15—25 γ/g , а единичные крайние значения равны 14 и 32 γ/g .

В гранитоидах большинства районов мира содержание урана колеблется в пределах 2,5—4,5 γ , хотя между крайними значениями различия несколько больше (см. табл. 52).

Весьма сходны содержания в гранитоидах из различных районов мира таких элементов, как молибден (в основном интервал концентраций 0,5—1,5 γ/g), рубидий (170—230 γ/g), галлий (14—19 γ/g) и др.

Иными словами, фактический материал показывает, что в неизменных разностях гранитоидов сходного состава, взятых из различных районов мира, содержание редких элементов может колебаться в сравнительно ограниченных пределах (в 2—3 раза). Близких по составу гранитоидов, в которых содержание редких элементов различалось бы в 10 и более раз, пока не наблюдалось. Единственным исключением могут являться «оловоносные» граниты, с которыми связываются многие оловорудные месторождения кварц-касситеритовой формации. Как указывалось ранее, в «оловоносных» гранитах содержание олова в 10 и более раз выше, чем в неоловоносных. Однако весьма удивительным является то, что между «неоловоносными» гранитами (в среднем 3 γ/g) и «оловоносными» (среднее — 30 γ/g) отсутствуют переходные разности с содержаниями олова от 5 до 20 γ/g . Последнее дает основание предполагать, что олово «оловоносных» гранитов, возможно, не является первичномагматическим и высокие его концентрации в этих породах связаны с привнесением этого элемента при региональных постмагматических процессах изменения пород.

Таким образом, определенный ответ на вопрос о значении и характере металлогенической специализации интрузий в связи с металлогенией районов их развития пока получен быть не может. Ответ на этот вопрос — задача ближайших исследований.

Для проблемы образования гипогенных рудных месторождений не менее важным является вопрос о формах нахождения рудных элементов в изверженных горных породах и их миграции при постмагматических процессах изменения пород. Как уже отмечалось выше, одной из главных геохимических особенностей форм нахождения рудных элементов кристаллохимически не связанных в породообразующих и аксессуарных минералах, является их подвижность в условиях воздействия на эти выделения специфических, иногда химически очень слабых растворов. В свете этого явления нельзя недооценивать значение рудного вещества, рассеянного в изверженных породах. Хорошо известны общегеохимические подсчеты, по которым с рудными месторождениями связано всего 0,01% и меньше рудных элементов от их общего количества в земной коре, или расчеты, показывающие, что количество многих рудных компонентов в 1 км³ гранита равно десяткам и сотням тысяч тонн, и вынос их из этого объема вполне достаточен для образования крупнейших месторождений полезных ископаемых. Например, при средних содержаниях элементов, в 1 км³ гранита находится 12 тыс. т урана, около 150 тыс. т цинка, свыше 60 тыс. т свинца и т. д.

К сожалению, до последнего времени достаточно обоснованных примеров заимствования рудного вещества из вмещающих пород почти не было. Единственным описанным случаем такого выноса могут служить нижние горизонты (нижние подрудные зоны) оловянных месторождений кварц-касситеритовой формации в Калба-Нарымском районе.

Как показал В. Л. Барсуков [8], для некоторых месторождений этого района в строении рудных тел, а также вмещающих их пород наблюдается определенная вертикальная зональность. В случае вмещающих пород она выражается не только в изменении их минералогического состава, но и в том, что в корнях кварц-касситеритовых жил существуют зоны интенсивного выноса олова из околожилльных гранитов, а в верхней рудоносной части жил — привнос олова во вмещающие жилу грейзенизированные граниты.

Существование подрудной зоны гранитов, из которой происходит выщелачивание того или иного рудного элемента, является доказательством того, что в некоторых случаях роль рудного вещества из вмещающих пород в качестве источника для образования руд может быть очень велика. Кроме того, наличие первичной вертикальной зональности у вмещающих пород, в том числе и в отношении рудных элементов, делает их чрезвычайно интересными с точки зрения возможности разработки геохимических методов поисков гипогенных месторождений. При этом следует учитывать, что развитие исследований в этом направлении должно существенно обогатить теорию науки о рудных месторождениях и, что особенно важно, способствовать выработке научно обоснованных геохимических критериев прогноза оруденения на глубину и прежде всего поисков «слепых» рудных залежей. Обогащение рудным веществом вмещающих пород на верхних горизонтах является той общей, но пока недостаточно разработанной основой, на которой строятся современные геохимические методы поисков месторождений по их первичным ареалам. Таков тот далеко не полный круг вопросов, решение которых зависит от правильного толкования исходного материала — особенностей распределения и распространения редких элементов в неизменных изверженных горных породах, и особенно в гранитоидах.

Правильное решение всех этих вопросов возможно только в результате систематического количественного изучения особенностей миграции редких и прежде всего рудных элементов при различных постмагматических процессах.

К сожалению, вопросы перераспределения редких элементов в изверженных горных породах при постмагматических процессах пока изучаются явно недостаточно. Они должны рассматриваться как одно из важнейших направлений будущих геохимических исследований, логически последовательных и неразрывно связанных с исследованиями по «первичному» распределению элементов в горных породах.

Все изложенное выше показывает, что проблема геохимии редких элементов в изверженных горных породах имеет не только большое теоретическое значение. На основе данных об особенностях распределения редких элементов в изверженных породах может быть решен ряд важных проблем петрогенезиса. В практической геологии эти данные могут помочь расчлениению комплексов изверженных горных пород при геологической съемке, а также установлению возрастной последовательности внедрения отдельных интрузивных фаз.

Не менее важно значение проблемы геохимии редких элементов для решения вопросов соответствия между металлогенической специализацией интрузий и металлогенией районов их развития.

Наконец, еще более важны вопросы форм нахождения рудных элементов в изверженных горных породах и перераспределения этих элементов при различных постмагматических процессах. Последнее теснейшим образом связано с проблемой источников рудного вещества для гипогенных рудных месторождений и выявления геохимических критериев поисков этих месторождений на глубине.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамович И. И. Уран и торий в интрузивных породах Центральной и Западной Тувы. «Геохимия», № 4, 1959, стр. 358.
2. Антипин Л. Н. Комплексообразование в бинарных расплавленных солях. «Успехи химии», т. XXV, вып. 5, 1956, стр. 632.
3. Апельцин Ф. Р. и Фельдман Л. Г. Колумбитоносные граниты. «Геология месторождений редких элементов», вып. 2, 1959.
4. Арнс Л. Х. Возможное значение редких щелочных металлов для понимания происхождения изверженных пород. Сб. «Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса». Труды симпозиума, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 56.
5. Ахманова М. В. Инфракрасные спектры поглощения минералов. «Успехи химии», т. XXVIII, вып. 3, 1959, стр. 312.
6. Афанасьев Г. Д. Основные итоги изучения магматической геологии Северного Кавказа. Изв. АН СССР, серия геол., № 3, 1956.
7. Барсуков В. Л. и Павленко Л. И. Распределение олова в гранитоидных породах. Докл. АН СССР, т. 109, № 3, 1956, стр. 589.
8. Барсуков В. Л. К геохимии олова. «Геохимия», № 1, 1957, стр. 36.
9. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. Минералог. сб. Львов. геол. об-ва, № 7, 1953, стр. 3.
10. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. Минералог. сб. Львов. геол. об-ва, № 8, 1954, стр. 13.
11. Белов Н. В. Об атомной структуре стекла. Строение стекла. Труды совещания по строению стекла. Изд-во АН СССР, 1955.
12. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии, Минералог. сб. Львов, геол. об-ва, № 10, 1956, стр. 10.
13. Белов Н. В. Структура силикатов. Записки Всес. минералог. об-ва, вып. 286, № 2, 1957, стр. 329.
14. Белов Н. В. Кристаллохимия основного петрологического процесса. Тезисы докладов к симпозиуму по геохимии редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. Изд-во АН СССР, 1957.
15. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. Минералог. сб. Львов. геол. об-ва, № 12, 1958, стр. 13.
16. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. Минералог. сб. Львов. геол. об-ва, № 13, 1959, стр. 23.
17. Белов Н. В. Кристаллохимия основного процесса кристаллизации магмы. Сб. «Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса». Труды симпозиума. Изд-во АН СССР, 1959, стр. 94.
18. Берч Фр., Шерер Дж. и Спайсер Г. Справочник для геологов по физическим константам. Издательство, 1949.
19. Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолиздат, 1950.
20. Беус А. А. Геохимия бериллия. «Геохимия», № 5, 1956, стр. 75.
21. Беус А. А. Особенности изоморфного вхождения бериллия в кристаллические структуры минералов. «Геохимия», № 1, 1956, стр. 67.
22. Беус А. А. и Сажина Л. И. О кларке бериллия в кислых магматических породах СССР, Докл. АН СССР, т. 109, № 4, 1956, стр. 807.
23. Беус А. А. Роль комплексных соединений в переносе и концентрации редких элементов в эндогенных растворах. «Геохимия», № 4, 1958, стр. 307.
24. Беус А. А. Закономерности распределения бериллия в изверженных горных породах. Сб. «Геохимия редких элементов в связи с проблемами петрогенезиса». Труды симпозиума. Изд-во АН СССР, 1959, стр. 45.

25. Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. Изд-во Моск. ун-та, 1954.
26. Борисенок Л. А. Распределение галлия в горных породах Советского Союза. «Геохимия», № 1, 1959, стр. 46.
27. Борисенок Л. А. и Таусон Л. В. Геохимия галлия в гранитоидах Сусамырского баголита. «Геохимия», № 2, 1959, стр. 145.
28. Борисенок Л. А. и Злобин Б. И. Галлий в щелочных породах массива гор Сандык (Сев. Киргизия). «Геохимия», № 6, 1959, стр. 505.
29. Борнеман-Старынкевич И. Д. Химическая формула монацита и несколько анализов русских монацитов. Докл. АН СССР, 1922, стр. 28.
30. Борнеман-Старынкевич И. Д. Изоморфные и неизоморфные замещения в минералах. Изв. АН СССР, серия геол., № 6, 1951.
31. Бородин Л. С. О минералах-индикаторах на ниобий в нефелиновых сиенитах. Докл. АН СССР, т. 103, № 5, 1955, стр. 865.
32. Ботвинкин О. К. О строении стекла. Строение стекла. Труды совещания по строению стекла. Изд-во АН СССР, 1955.
33. Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И. и Туранская Н. В. О закономерностях в распределении редких земель в некоторых минералах. «Геохимия», № 2, 1956, стр. 36.
34. Вайнштейн Э. Е. и Павленко Л. И. Влияние валового состава пород на результаты количественного определения молибдена в гранитоидах. Журн. анал. химии, т. 11, вып. 1, 1956.
35. Вайнштейн Э. Е., Сидоренко Г. А., Тугаринов А. И. и Туранская Н. В. О соотношении индивидуальных редких земель в гадолините. «Геохимия», № 3, 1958, стр. 245.
36. Вернадский В. И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. VI. История рублидия в земной коре. Изв. АН, серия 6, т. 8, № 13, 1914.
37. Вернадский В. И. Заметки о распространении химических элементов в земной коре. I К истории рублидия, цезия и таллия. Изв. АН, т. 3, № 12, 1909, стр. 821.
38. Вернадский В. И. О рассеянии химических элементов. Избр. соч., т. I, 1927, стр. 519.
39. Вернадский В. И. Очерки геохимии. Избр. соч., т. I, Изд-во АН СССР, 1954.
40. Виноградов А. П. О хлор-бромном коэффициенте подземных вод. Докл. АН СССР, т. 44, 1944, стр. 74.
41. Виноградов А. П. Изотопы свинца и их геохимическое значение. Сессия Академии наук СССР по мирному использованию атомной энергии, засед. ОХН. Изд-во АН СССР, 1955, стр. 320.
42. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. «Геохимия», № 1, 1956, стр. 6.
43. Виноградов А. П., Вайнштейн Э. Е., Павленко Л. И. Вольфрам и молибден в изверженных горных породах (к геохимии вольфрама). «Геохимия», № 5, 1958, стр. 399.
44. Власов К. А. Эманационный перенос и кристаллизационная дифференциация как ведущие факторы образования ряда месторождений редких элементов. Сб. «Вопросы геохимии и минералогии». Изд-во АН СССР, 1956, стр. 83.
45. Воробьев А. Л. Об аксессуарных рудных минералах изверженных горных пород. Труды Среднеазиат. ун-та, новая серия, вып. 39, геол. науки, кн. 4, 1953.
46. Воробьев Г. Г. Галлий в минералах и горных породах Монголии. «Геохимия», № 8, 1957, стр. 713.
47. Воскресенская Н. Т. К геохимии таллия и рублидия в изверженных породах. «Геохимия», № 6, 1959, стр. 495.
48. Гаврилова Л. К. и Туранская Н. В. Распределение редких земель в породообразующих и аксессуарных минералах некоторых гранитов. «Геохимия», № 2, 1958, стр. 124.
49. Герасимовский В. И. и Несмеянова Л. И. О распределении свинца и цинка в породах Ловозерского массива. «Геохимия», № 7, 1960, стр. 590.
50. Герасимовский В. И. Геохимия редкоземельных элементов. Сб. «Редкоземельные элементы». Изд-во АН СССР, 1959, стр. 29.
51. Герасимовский В. И. и Знаменский Е. Б. Закономерности распределения Nb и Ta в изверженных горных породах. Сб. «Геохимия редких элементов в связи с проблемами петрогенезиса». Труды симпозиума. Изд-во АН СССР, 1959.
52. Гинзбург А. И. Некоторые особенности геохимии лития. Труды минерал. музея АН СССР, вып. 8, 1957, стр. 24.

53. Гинзбург А. И. Об изоморфных замещениях в литиевых слюдах. Труды минерал. музея АН СССР, вып. 8, 1957, стр. 42.
54. Голланд Г. Д. Содержание урана в вулканических материалах. Ядерная геология. Издательство ИЛ, 1956, стр. 255.
55. Гольдшмидт В. М. и Петерс К. К. Геохимия галлия. Сб. «Геохимия редких элементов». ГОНТИ, 1938, стр. 72.
56. Гольдшмидт В. М. и Петерс К. К. Геохимия германия. Сб. «Геохимия редких элементов». ГОНТИ, 1938, стр. 144.
57. Гольдшмидт В. М. Геохимические принципы распределения редких элементов. Сб. «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». Издательство ИЛ, 1945, стр. 9.
58. Гольдсмит Ю. Р. Сб. «Полевые шпаты». Изд-во ИЛ, 1952.
59. Грушвицкий П. В. К вопросу о связи между химическим составом и кристаллическим строением. Зап. ЛГУ, сер. геол.-минерал., вып. 4, № 178, 1954, стр. 196.
60. Демин А. М. и Хитаров Д. Н. Геохимия калия, рубидия и таллия в приложении к вопросам петрологии. «Геохимия», № 6, 1958, стр. 570.
61. Дмитриев Л. В. Петрохимические особенности дифференциации и гибридности гранитоидов Бетпакадала (Центральный Казахстан). Сб. «Магматизм и связь с ним полезных ископаемых». Труды 2 Всесоюзного петрографического совещания. Госгеолиздат, 1960.
62. Дмитриев Л. В. Химические особенности кристаллизации гранитов главной интрузивной фазы Каибского массива. «Геохимия», № 3, 1956, стр. 50.
63. Дмитриев Л. В. и Знаменский Е. Б. К вопросу о распределении титана в гранитах. «Геохимия», № 4, 1956, стр. 48.
64. Дэли Р. О. Изверженные породы и глубины земли. Л.—М., 1936.
65. Есин О. А. Расплавленные силикаты как микрогетерогенные электролиты. Изв. АН СССР, сер. хим., № 6, 1948.
66. Есин О. А. О строении расплавленных силикатов. «Успехи химии», т. 26, вып. 12, 1957.
67. Есин О. А. и Гельд П. В. Структурные особенности стеклообразных и жидких силикатов. Строение стекла. Труды совещания по строению стекла. Изд-во АН СССР, 1955, стр. 44.
68. Есин О. А. и Лепинских Б. М. Исследования свойств жидкого шлака методом электродвижущих сил. Сб. «Физ.-хим. основы производства стали». Изд-во АН СССР, 1957.
69. Забавникова Н. И. Об изоморфных замещениях в сфенах. «Геохимия», № 3, 1957, стр. 226.
70. Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию. Изд-во АН СССР, 1950.
71. Заварицкий А. Н. Изверженные горные породы. Изд-во АН СССР, 1955.
72. Залашкова Н. Е. Закономерности распространения бериллия, лития и рубидия в гранитах Восточного Забайкалья. Доклад на XXI сессии Междунар. геол. конгресса, 1960.
73. Злобин Б. И. К геохимии таллия в щелочных породах на примере массива г. Сандык (Сев. Киргизия). «Геохимия», № 5, 1958, стр. 411.
74. Знаменский Е. Б. О распределении титана в гранитах. «Геохимия», № 2, 1957, стр. 109.
75. Знаменский Е. Б. К вопросу о средних содержаниях ниобия и тантала в изверженных горных породах и земной коре. «Геохимия», № 8, 1957, стр. 730.
76. Знаменский Е. Б. К геохимии титана в интрузивном процессе гранитного ряда. «Геохимия», № 1, 1958, стр. 90.
77. Знаменский Е. Б., Родионова Л. М. и Кахана М. М. О распределении ниобия и тантала в гранитах. «Геохимия», № 3, 1957, стр. 222.
78. Зубцов Е. И. Стратиграфия ордовикских отложений Средней Азии. Доклады советских геологов на XXI сессии междунар. геол. конгресса. Ленгостоптехиздат, 1960.
79. Ларсен Е. С. и Фейр Ж. Распределение урана и тория в интрузивных породах. Сб. «Ядерная геология». Издательство ИЛ, 1956, стр. 104.
80. Ларсен Е. С., Фейр Ж., Готтфрид и Смит В. С. Уран в магматической дифференциации. Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, т. 6, 1955, стр. 284.
81. Лебедев В. И. О причинах образования одними элементами соединения с кислородом, другими — с серой. Вестник ЛГУ, № 10, 1951, стр. 50.
82. Лебедев В. И. Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд-во ЛГУ, 1957.

83. Лебедев В. И. О закономерностях изморфизма I. «Геохимия», № 6, 1959, стр. 483.
84. Леонова Л. Л. Люминесцентный метод определения малых количеств урана в изверженных горных породах. «Геохимия», № 8, 1956.
85. Леонова Л. Л. и Таусон Л. В. Распределение урана по минералам каледонских гранитоидов Сусамырского батолита (Центр. Тянь-Шань). «Геохимия», № 7, 1958, стр. 650.
86. Когарко Л. Н. Распределение щелочных элементов и таллия в гранитоидах Тургожского массива (Средний Урал). «Геохимия», № 5, 1954, стр. 455.
87. Козеренко В. Н. К стратиграфии и тектонике палеозойских и докембрийских отложений Сев. зоны Тянь-Шаня. Изв. АН СССР, серия геол. № 2, стр. 23—38, 1948.
88. Костерин А. В., Шевалеевский И. Д., Рыбалова Э. К. Об отношении Zr/Ni в цирконах некоторых изверженных пород северного склона Кураминского хребта. «Геохимия», № 5, 1960, стр. 451.
89. Комлев Л. В., Филиппов М. С., Данилевич С. И. и Иванова К. С. К геохимии радиоактивных элементов в породах Кировоград-Житомирского магматического комплекса Украины. Труды радиевого института АН СССР, т. VII, 1956, стр. 155.
90. Контев-Дворников В. С., Руб М. Г., Дмитриев Л. В., Негрей Е. В. Сб. «Геохимия редких элементов в связи с проблемами петрогенезиса». Труды симпозиума, 1959, стр. 101.
91. Д. С. Коржинский. Режим кислотности послемагматических растворов. Изв. АН СССР, серия геол., № 12, 1957, стр. 3.
92. Крылов А. Я. Радиоактивность различных комплексов пород хребта Терской Алатау. «Геохимия», № 3, 1958, стр. 191.
93. Крылов А. Л. и Атрашенок Л. Я. О формах нахождения урана в гранитах. «Геохимия», № 3, 1959, стр. 246.
94. Малинин С. Д. Растворимость хлорида Pb в воде, в жидкой и паровой фазах «Геохимия», № 1, 1957, стр. 57.
95. Момджи Г. С. О потенциалах возбуждения. Докл. АН СССР, т. 101, № 4, 1955, стр. 719.
96. Нейербург Г. И. Уран в изверженных породах Соединенных штатов Америки. Материалы Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии, т. 6, 1955, стр. 273.
97. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1945.
98. Никитин Б. А. Изоморфизм и твердые растворы. «Успехи химии», т. VIII, вып. 6, 1944.
99. Николаев В. А. О важнейшей структурной линии Тянь-Шаня. ЗВМО, сер. II, ч. XII, вып. 2, 1933.
100. Ноккольдс С. Р. и Митчелл Р. Л. Геохимия некоторых каледонских интрузивных пород: исследование связи между основными и рассеянными элементами изверженных пород и их минералов. Сб. «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». Издательство, 1952.
101. Овчинников Л. Н. Некоторые вопросы магматогенного рудообразования. Изв. АН СССР, серия геол., № 4, 1959, стр. 22.
102. Овчинников Л. Н. и Меттих Л. И. Связь рудообразования с ассимиляцией по экспериментальным данным. Труды 5 совещания по эксперим. минералогии и петрографии. Изд-во АН СССР, 1958.
103. Огнев В. Н. Таласо-Ферганский разлом. Изв. АН СССР, серия геол., № 4, 1939, стр. 71.
104. Ольшанский Я. И. Об ионно-электронных жидкостях. Докл. АН СССР, т. 71, № 4, 1950.
105. Ольшанский Я. И. Растворимость FeS в железистых силикатных расплавах, содержащих добавки CaO, MgO, Al₂O₃. Труды ин-та геол. наук, вып. 137, 1951, стр. 33.
106. Пейве А. В. Схема тектоники Западного Тянь-Шаня. Изв. АН СССР, серия геол. № 5—6, 1938, стр. 709.
107. Полинг Л. Природа химической связи. Госхимиздат, 1947.
108. Помазков К. Д. Гранитоиды метасоматического происхождения Джумгольского массива в Сев. Тянь-Шане. Труды Упр. Геол. и Охр. Недр при Сов. Мин. Киргизской ССР. Сб. I. Госгеолиздат, 1958.

109. Полквой О. С. Образование жильных пород кислых интрузий Центрального Казахстана. Труды ИГН, № 31, 1950.
110. Половинкина Ю. К. Труды ЦНИГРИ, вып. 73, 1936.
111. Порай-Кошиц Е. А. Возможности и результаты рентгеновских методов исследования стеклообразных веществ. Строение стекла. Труды совещания по строению стекла. Изд-во АН СССР, 1955, стр. 30.
112. Рабинович А. В., Муравьева А. Н. и Жданова М. В. Содержание молибдена в некоторых породах и минералах интрузивных образований Восточного Забайкалья. «Геохимия», № 2, 1958, стр. 118.
113. Рабинович А. В. и Баскова З. А. Характер распределения свинца в некоторых гранитоидах Восточного Забайкалья. «Геохимия», № 6, 1959, стр. 546.
114. Руб М. Г. Граниты Гродековского и Марьяновского интрузивных комплексов в южном Приморье и основные черты их металлогенности. Труды Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, вып. 3, 1956, стр. 114.
115. Сажина Л. И. О распространении рубидия в гранитах СССР. «Геохимия», № 6, 1958, стр. 602.
116. Санделл Е. Б. Содержание Ga в изверженных породах. Сб. «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». Издательство, 1952, стр. 387.
117. Сауков А. А. Геохимия ртуты. Труды Ин-та геол. наук, 1946.
118. Семенов Е. И. Изоморфизм и эндокриптия редких земель. «Геохимия», № 7, 1957, стр. 626.
119. Семенов Е. И. Связь состава редких земель с составом и структурой минералов. «Геохимия», № 5, 1958, стр. 452.
120. Семенов Е. И. и Баринский Р. Л. Особенности состава редких земель в минералах. «Геохимия», № 4, 1958, стр. 314.
121. Семенова Е. Д. Методика опробования гранитов и аксессуарные минералы Верх-Исетского массива. Изв. АН СССР, Уральский филиал, вып. 20, 1953.
122. Сняжкова С. И., Глинкина М. И. Полярографический каталитический ток молибдена и его использование для определения микрограммовых количеств молибдена. Журн. анал. химии, т. II, вып. 5, 1956.
123. Смирнов В. И. и Козеренко В. Н. Главная зона разломов Тянь-Шаня и связь ее с оруденениями. «Сов. геология», вып. II, 1940, стр. 35.
124. Смыслов А. А. Радиоактивные элементы в изверженных породах Северного Казахстана. «Геохимия», № 3, 1958, стр. 197.
125. Спицын В. И., Шостак В. И., Мееров М. А. Исследования летучести хлоридов щелочных элементов при высокой температуре. Журн. общей химии, т. XXII, 1952.
126. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львов. гос. ун-та, 1949.
127. Соболев В. С. Зависимость свойств силикатов от их структур. «Геохимия», № 6, 1956, стр. 49.
128. Соболев В. С. и Соболева О. С. Физико-химическая трактовка изоморфизма, ч. I. Научн. записки Львов. гос. ун-та, т. IX, сер. хим., вып. 1, 1948.
129. Соболев В. С. и Соболева О. С. Физико-химическая трактовка изоморфизма, ч. I. Научн. записки Львов. гос. ун-та, т. IX, сер. хим., вып. 2, 1948.
130. Студеникова З. В., Глинкина М. И. и Павленко Л. И. К вопросу о распределении молибдена в интрузивных породах. «Геохимия», № 2, 1957, стр. 113.
131. Тарасов В. В. Квантовая теория теплоемкости и структура силикатных стекол. Строение стекла. Труды совещания по строению стекла. Изд-во АН СССР, 1955, стр. 62.
132. Тарасов В. В. Атомные цепи и тонкое строение стекла. Журн. техн. физики, т. XXVII, вып. 7, 1957, стр. 1521.
133. Таусон Л. В. К вопросу об энергетике гетероаллентного изоморфизма в силикатах. Докл. АН СССР, т. 72, № 2, 1950, стр. 347.
134. Таусон Л. В. Изоморфизм и распределение редких элементов в горных породах. Вопросы петрографии и минералогии, т. I, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 53.
135. Таусон Л. В. О формах нахождения некоторых редких элементов в изверженных горных породах. Докл. АН СССР, т. 95, № 6, 1954, стр. 1247.
136. Таусон Л. В. Геохимия Rb и Zr в гранитоидах. Труды XX сессии Междунар. геол. конгресса, 1956.
137. Таусон Л. В. К геохимии урана в гранитоидах Черновинского массива (Горный Алтай). «Геохимия», № 3, 1956, стр. 9.

138. Гаусон Л. В. Геохимия Li, Rb и Tl в гранитоидах. Труды XXI сессии Междунар. геол. конгресса, 1960.
139. Гаусон Л. В. Выступления на геохимическом симпозиуме. Труды симпозиума «Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса». Изд-во АН СССР, 1959, стр. 117—119 и 140—141.
140. Гаусон Л. В. Влияние структуры минералов на изоморфные замещения в силикатах изверженных горных пород. «Геохимия», № 8, 1958, стр. 734.
141. Гаусон Л. В. Редкие элементы как индикаторы процессов дифференциации магм. Материалы II Всесоюзного петрографического совещания, 1960, стр. 231.
142. Гаусон Л. В. и Певцова Л. А. О закономерности распределения свинца и цинка в породах Сусамырского каледонского гранитоидного комплекса (Центральный Тянь-Шань). Докл. АН СССР, т. 103, № 6, 1955, стр. 1069.
143. Гаусон Л. В. и Кравченко Л. А. Особенности распределения Pb и Zn по минералам каледонских гранитоидов Сусамырского батолита (Центральный Тянь-Шань). «Геохимия», № 1, 1956, стр. 81.
144. Гаусон Л. В., Злобин Б. И. и Леонова Л. Л. Распределение урана в гранитоидном комплексе Сусамырского батолита (Центральный Тянь-Шань). «Геохимия», № 7, 1956, стр. 11.
145. Гаусон Л. В. и Бузасв Н. Н. Геохимия таллия в гранитоидах Сусамырского батолита (Центральный Тянь-Шань). «Геохимия», № 7, 1957, стр. 600.
146. Гаусон Л. В. и Ставров О. Д. О геохимии рубидия в гранитоидах. «Геохимия», № 8, 1957, стр. 699.
147. Гаусон Л. В. и Студеникова З. В. Закономерности распределения свинца, цинка и молибдена в изверженных горных породах. Сб. «Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса». Труды симпозиума. Изд-во АН СССР, 1959, стр. 64.
148. Гаусон Л. В., Злобин Б. И., Певцова Л. А. и Королев В. В. О поздних фазах каледонских интрузий Сусамырского батолита в Центральном Тянь-Шане. Записки Киргиз. отд. Всесоюз. минерал. об-ва, вып. 1, 1959, стр. 101.
149. Гаусон Л. В. Геохимия лития, рубидия и таллия в магматическом процессе. Доклады советских геологов на XXI сессии международного геологического конгресса. Проблема I, геохимические циклы. Госгеолиздат, 1960.
150. Толмачев Ю. М. и Филиппов А. Н. О нахождении лития, рубидия и цезия в базальтах, полевых шпатах и глинистых сланцах. Сборник, посвященный акад. В. И. Вернадскому, т. I, Изд-во АН СССР, 1936.
151. Тугаринов А. И. и Вайнштейн Э. Е. Закономерности распределения редких земель, циркония и гафния в изверженных горных породах. Сб. «Геохимия редких элементов в связи с проблемами петрогенезиса». Труды симпозиума. Изд-во АН СССР, 1959, стр. 20.
152. Тугаринов А. И., Щербакова Р. Н., Бедринов В. П. Изотопный состав свинца в свинцовых рудопроявлениях Приднестровья. «Геохимия», № 4, 1960, стр. 298.
153. Филиппов М. С. и Комлев Л. В. Уран и торий в гранитоидах Среднего Приднепровья. «Геохимия», № 5, 1959, стр. 437.
154. Фронделл С. Минералогия тория. Материалы Междунар. конфер. по мирному использованию атомной энергии, т. 6, Геология урана и тория. Изд-во АН СССР, 1955, стр. 668.
155. Хевеши Г., Александер Е. и Вюрстлин К. Распространенность элементов группы ванадия в изверженных породах. Сб. «Основные идеи геохимии», вып. II, 1935.
156. Хевеши Г., Александер Е. и Вюрстлин К. О количественном соотношении ниобия и тантала в титановых минералах. Сб. «Основные идеи геохимии», вып. II, 1935.
157. Хитаров Н. И. Об условиях плавления гранитного субстрата. «Геохимия», № 2, 1957, стр. 102.
158. Хитаров Н. И. и Иванов Л. А. Исследования в области критических температур водных растворов. Труды II совещания по эксперим. минералогии и петрографии, Изд-во АН СССР, 1937, стр. 165.
159. Хитаров Н. И. и Москалюк А. А. Экспериментальные данные к вопросам генезиса свинцового оруденения. Сб. «Сов. геология», вып. 43, 1955, стр. 126.
160. Хлопин В. Г. Распределение электролита между твердой кристаллической и жидкой фазами. Труды Радиевого ин-та АН СССР, т. IV, 1938, стр. 34.
161. Христофоров Б. С. О разделении молибдена и вольфрама. Вестн. ЛГУ, № 6, 1947, стр. 25.

162. Христофоров Б. С., Гвоздева Л. Н. и Архипова З. М. К химии молибдена. Записки Всесоюз. минерал. об-ва, т. 83, вып. 1, 1954, стр. 58.
163. Ченцов И. Г. О вхождении урана в некоторые породообразующие минералы. Труды Ин-та геологии рудн. месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, вып. 28. Вопросы геохимии, 1959, стр. 142.
164. Шамовский Л. М. К вопросу о механизме люминесценции щелочно-галоидных кристалло-фосфоров. Оптика и спектроскопия, т. I, вып. 3, 1956, стр. 407.
165. Шамовский Л. М., Родионова Л. М., Сидоренко Г. А. и Жванко Ю. Н. К вопросу о полиэдрической субструктуре монокристаллов щелочно-галоидных фосфоров. Журн. физ. химии, т. 32, вып. 10, 1958, стр. 2205.
166. Шевалеевский И. Д., Павленко А. С., Вайнштейн Э. Е. Зависимость поведения Zr и Hf от петрохимических особенностей магматических и щелочно-метасоматических пород. «Геохимия», № 3, 1960, стр. 222.
167. Шиммер Дж. А. Спектрографические анализы гранитов и пегматитов Новой Англии. Сб. «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». Издательство, 1943, стр. 367.
168. Шипулин Ф. К. О малых интрузиях юго-восточного Приморья. Труды Ин-та геол. рудных месторождений, петрогр., минерал. и геохимии, вып. 3, 1956, стр. 42.
169. Шурьгин П. М. и Есин О. А. О растворимости железа в жидких шлаках. Докл. АН СССР, т. 95, № 5, 1954.
170. Щербина В. В. Предисловие редактора. Сб. «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». Издательство, 1952, стр. 3.
171. Эфендиев Г. Х. и Гейдаров А. С. К геохимии молибдена в Далидагском интрузиве (Мал. Кавказ). Изв. АН Азерб. ССР, серия геол.-геогр., № 6, 1959.

-
172. Adams I. A. S. The uranium geochemistry of Lassen volcanic National Park, California. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 8, № 1/2, p. 74—96, 1955.
 173. Adams I. A. S., Osmond I. K. and Rogers I. I. W. The geochemistry of thorium and uranium. *Physics and Chemistry of the Earth* Pergamon Press, p. 298—348, 1959.
 174. Ahrens L. H. and Liebenberg W. R. Lithium in mica and feldspar. *Tr. Geol. Soc. S. Africa*, v. 48, p. 75—82, 1945.
 175. Ahrens L. H., Pinson W. H. and Kearns M. M. Association of rubidium and potassium and their abundance in common igneous rocks and meteorites. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 2, № 4, p. 229, 1952.
 176. Ahrens L. H. The geochemical relationship between thallium and rubidium in minerals of igneous origin. *Tr. Geol. Soc. S. Africa*, v. 48, p. 207—232, 1945.
 177. Ahrens L. H. The abundance of thallium in the earth's crust. *Science*, v. 106, p. 268, 1947.
 178. Ahrens L. H. The unique association of thallium and rubidium in minerals. *Journ. Geol.*, v. 56, p. 578—590, 1948.
 179. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Part I *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 2, № 3, p. 155—169, 1952.
 180. Ahrens L. H. The use of ionization potentials. Part II *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 3, № 1, p. 1—29, 1953.
 181. Ahrens L. H. The lognormal distribution of the elements *Geochim. et Cosmochim. Acta*, № 5, p. 49—73, 1954.
 182. Beer K. E. *Geol. Survey, London. Geol. Surv. (Gt. Brit.) and Museum. № 6, Energy Div. Rept.*, № 123, p. 5, 1952.
 183. Bell C. K. Some aspects of the geochemistry of gallium. *Bull. Geol. Soc. Am.*, v. 66, № 12, pt. 2, p. 1529.
 184. Broitzen O. The zoned zircon of the Bamberg granite. An instance of the competing capture based on a statistical investigation of heavy Minerals by Günter Hoppe (1951). *Geol. Fören i Stockholm Förh.*, v. 74, p. 173—84, 1952.
 185. Brown H., Blake W. Y., Chodos A. C., Kowalkowski R., Mc Kinney C. R., Neuerburg G. J., Silver L. T. and Uchijama A. Leaching studies of interstitial material in igneous rocks. *Bull. Geol. Soc. Am.*, v. 64, № 12, pt. 2, p. 1400, 1953.
 186. Burton J. D., Culkin F. and Riley J. P. The abundance of gallium and germanium in terrestrial materials. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 16, № 1/3, p. p. 151—180
 187. Butler J. R. The geochemistry and mineralogy of rock weathering (1). The Lizard area, Cornwall. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 4, № 4, p. 157—178, 1953.

188. Butler J.R. The geochemistry and mineralogy of rock weathering (2). The Nordmarka area, Oslo. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 6, № 5/6 p. 268—282, 1954.
189. Coppens M. R. Sur une inclusion radioactive a forte teneur en uranium et thorium contenue dans un granite. *Comptes Rendus*, v. 229, № 13, p. 617, 1949.
190. Degenhardt Heinz. Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkoniums in der Lithosphere. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 11, № 4 p. 279—309, 1957.
191. Deleon G. and Ahrens L.H. The distribution of Li, Rb, Cs and Pb in some Yugoslav granites. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 12, p. 94—96, 1957.
192. Dennen W.H. and Ross Shields. Yttria in zircon. *Amer. Mineralogist*, v. 41, No 7—8, p. 655—657, 1956.
193. Deutsch S., Piccitto T. Presence d'uraninite dans les mineraux accessoires du granite de Baveno Experimentis, v 12, № 9, p. 333—334, 1956.
194. Vore G.W. Temperature and the distribution of trace elements. *Bull. Geol. Soc. Am.*, v. 64, № 12, pt. 2, p. 1412, 1953.
195. Vore G.W. Crystal growth and the distribution of elements. *Journ. Geol.*, v. 63, p. 471—94, 1955.
196. Vore G.W. The role of adsorption in the fractionation and distribution of elements *Journ. Geol.*, v. 63, № 2, p. 159—190, 1955.
197. Erämetsä O., Sahama Th. G. and Kanula V. Spectrographic determination of rubidium and cesium in some Finnish minerals and rocks. *Bull. Comm. Geol. Finlande*, № 128, p. 80, 1941.
198. Evans R.D., Gooman Cl. Radioactivity of rocks. *Bull. Geol. Soc. Am.*, v. 52, p. 459—490, 1941.
199. Fairbairn H.W., Ahrens L.H. and Lorraine G. Gorfinkle. Minor elements content of Ontario diabase. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 3, № 1, p. 34—46, 1953.
200. Frondel Cl. Hydroxyl substitution in thorite and zircon. *Amer. Mineralogist*, v. 38, № 11—12, p. 1007—1018, 1953.
201. Fyfe W. S. Isomorphism and bond type. *Amer. Mineralogist*, v. 36, p. 538—542, 1951.
202. Goldschmidt V.M., Tomasson L. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente III Röntgenspektrographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle in Mineralen. *Skr. Vid. Selsk. Oslo. Nat. Naturv. Kl. № 5*, 1924.
203. Goldschmidt V.M. Die Rutilmodifikation der Germaniumoxyds. *Zs. f. phys. Chem.*, B. 17, p. 172, 1932.
204. Goldschmidt V.M., Berman H.B., Hauptman H. and Peters Cl. Zur Geochemie der Alkalimetalle. *Nachr. v. d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen*, 1933.
205. Goldschmidt V.M., Bauer H. and Witte H. Zur Geochemie der Alkalimetalle. *Nachr. v. d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-Phys. Kl.* 39, 1934.
206. Goldschmidt V.M. Geischemische verteilungsgesetze der elemente IX. Die mengenverhältnisse der Elemente und der atom-arten. *Skrifter utgitt av Det Norske Videns kaps-Akademi i Oslo. Nat. Naturv. Kl.* 1937, № 4, 1938.
207. Goldschmidt V.M. *Geochemistry*, 1954.
208. Goldsmith J. and Laves F. Cation order in anorthite ($\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$) as revealed by gallium and germanium substitutions. *Z. Krist.*, 106, p. 213—226, 1955.
209. Harris P.G. Distribution of germanium among coexisting phases of partly glassy rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 5, p. 185—195, 1954.
210. Hayase J. The radioactivity of rocks and minerals studied with nuclear emulsion, II. *Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, ser. B*, 23, p. 255—274, 1956.
211. Hayase J. The radioactivity of rocks and minerals studied with nuclear emulsion, III. *Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, ser. B*, 22, № 2, p. 177—184, 1956.
212. Hayase J. Uranium content of zircous in granite. *Mineralog. J. (Japan)*, v. 1, p. 147—159, 1954.
213. Heier K.S. and Taylor S.R. Distribution of Li, Na, K, Rb, Cs, Pb and Tl by southern Norwegian pre-cambrian alkali feedspars. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 15, № 4, p. 284—304, 1959.
214. Hevesy G. V., Hobbie R., Holmes A. Lead content of rocks. *Nature*, 128, 1038, 1931.
215. Nevesy G.V., Hobbie R. Die Ermihlung des Molybdän und Wolfrangehaltes von Gesteihen. *Zs. anorg. Chem.*, 219, 192, 1933.
216. Herzog L.F. and Pinson W.H. Tr. The Sr and Rb content of the granite G-I and diabase W-I. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 8, p. 295, 1956.

217. Higazi R. The Trace Elements of the plutonic complex of Lock Doon (Southern Scotland) and their petrogenetic significance. *Journ. Geol.*, v. 62, № 2, p. 172—181, 1954.
218. Hieke Merlin O., Picciotto E., Wilgain S. Studio sulla distribuzione della radioattività nella granodiorite dell Adamello. *Energia ele hr.*, v. 33, № 10, p. 1070—1072, 1956.
219. Hieke Merlin O., Picciotto E. et Wilgain S. Etude photographique de la distribution de la radioactivité dans la granodiorite de l'Adamello. *Geochimica Acta*, v. 11, № 3, p. 171—188, 1957.
220. Horstman E. L. The distribution of lithium, rubidium and caesium in igneous and sedimentary rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 12, № 1—2, 1957.
221. Howie R.A. The geochemistry of the charnockite series of Madras. India. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 62, p. 725—768, 1943—1955.
222. Hurley P. M. Distribution of radioactivity in granites and possible relation to helium age measurements. *Bull. Geol. Soc. Am.*, v. 61, p. 1—7, 1950
223. Jedwab J. Spectrochemical characterization of granites. II. Beryl granite of the cate rocks. *Industr. Engng. Shem. (Anal. Ed.)*, v. 14, p. 715, 1942.
224. Jedwab J. La signification des traces d'étain dans certains minéraux cimanse des pegmatites. *Ann. Soc. Geolog. de Belgique*, 76, № 4, p. 101—105, 1953.
225. Jedwab J. Spectrochemical characterization of granites. II Beryl granite of the west Central Massif (France). *Bull. Soc. Belge geol., paleontol. et hydrol.*, v. 65, p. 120—126, 1956.
226. Jshiwori Towitaro. Molybdenum content in Japanese volcanic rocks. *Bull. Chem. Soc. Japan.*, v. 24, p. 251—252, 1951.
227. Ishimori Tomitaro, Takashima Yoshimase. Thallium content of Japanese igneous rocks. *Mem. Fac. Sci. Kyosho Univ.*, c2. № 2, p. 65—74, 1955.
228. Kuroda P.K., Sandeli E.B. Geochemistry of molybdenum. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 6, № 1, p. 35—61, 1954.
229. Larsen E.S. and Draisin W.M. Composition of the minerals in the rocks of the southern California batholith. *Rept. 18-th, Interant. Geol. Congress, part II. Proc. Sect. A.*, p. 66—79, 1950.
230. Lundegårdh P. H. Rock composition and development in Central Roslagen Sweden. *Arkiv Kemi Mineral Geol.*, 23 A, № 9, 1946.
231. Lundegårdh P.H. Some aspects to the determination and distribution of zinc. *Ann. of the Royal Agricult. Coll. Sweden*, v. 15, 1948.
232. Yashimi Morita. Distribution of copper and zinc in various phases of earth materials. *J. Erath. Sci. Nagoja Univ.*, v. 3, p. 33—57, 1955.
233. Mathias Morna. The geochemistry of the messum igneous complex South-West Africa. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 12, № 1—2, p. 29—46, 1957.
234. Mullers S., Brasseur H. Synthèse de mica à base de germanium. *Bull. Soc. franc. mineral. et cristallogr.*, v. 79, № 10—12, p. 528—590, 1956.
235. Murata K., Rose H. and Carron M. Systematic variation of rare-earth in monazite. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 4, № 6, 1953.
236. Murata K. I., Rose H. I., Mc Caron and Class G. I. Systematic variation of rare-earth elements in cerium earth mineals. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 11, № 3, p. 141—161, 1957.
237. Neuhaus A. Uraninite in granite from Weissenstadt, Fichtelgebirge. *Forstsch. Mineral*, 32, S. 80—81, 1953.
238. Neumann H. Notes on the mineralogy and geochemistry of zink. *Min. Mag.*, v. 28, № 205, p. 575—581, 1949.
239. Neumann H., Mead I. and Vitaliane C.I. Trace-element variation during fractional crystallization as calculated from the distribution law. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 6, p. 90—99, 1954.
240. Nockolds S.R. and Allen R. Geochemistry of some igneous rock series. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 4, № 3, p. 105—142, 1953.
241. Nockolds S.R. and Allen R. The geochemistry of some igneous rock series II. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 5, No 6, p. 245—85, 1954.
242. Nockolds S.R. and Allen R. The geochemistry of some igneous rock series III. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 9, № 1/2. p. 34—77, 1956.
243. Oftedal I. Regional distribution of lead South Norwegian granitic rocks. *Nirsk. Geol. Tidsskr.*, v. 33, p. 153—161, 1954.
244. Onishi H. and Sandell E.B. Meteoritic and terrestrial abundance of tin. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 12, № 3, p. 262—270, 1957.

245. Onishi H. Notes on the geochemistry of germanium. *Bull. Chem. Soc. Japan*, v. 29, № 6, p. 686—694, 1956.
246. Ottemann I. Untersuchungen zur Verteilung von spurenelementen insbesondere zinn, in Tiefengesteinen und einigen gesteinsbildenden Mineralien des Harzes. *Zs. für angewandete Mineralogie*, Bd. 3, H. 2, S. 142—169, Berlin, 1940.
247. Paic M., Celustka B. Автордиографическое изучение нескольких югославских пород. *Glasnik mat. fiz. i astron.*, v. 11, № 2, p. 149—155, 1956.
248. Pabst A. X-ray examination of uranotorite. *Am. Mineralogist.*, v. 36, p. 557—562, 1951.
249. Parish I. New Occurrences of Germanium I. *Econ. Geol.*, v. 23, p. 660, 1928.
250. Pacciottto E. Utilization des emulsions liquides dans l'etude de la radioactivite des rocks. *Bull. Soc. Belge geol.*, v. 65, № 2, p. 257—260, 1956.
251. Pinson W.H., Ahrens L.H. and Franck M.L. The abundances of lithium, scandium and zirconium, barium and some ultramafic rocks. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, № 4, p. 251—60, 1953.
252. Preuse E. Beiträge zur spektraanalytischen Methodik II. Bestimmung von Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ce, Sn, Pb, Sb und Bi durch fraktionierte Destillation. *Zs. für angewandete Mineralogie*, Bd. 3, H. 1, p. 8—20, 1940.
253. Ramberg H. Chemical bonds and the distribution of cations in silicates. *J. Geology* v. 60, p. 331—355, 1952.
254. Ramberg H. Relationships between heats of reactions among solids and properties of the constitutions and some geochemical implications. *J. Geology*, v. 61, № 4, p. 318—352, 1953.
255. Rankama K. The niobium and tantalum content of three finnish archean granites. *Bull. Commis. geol. Finlande*, № 128, 1943.
256. Rankama K. On the geochemistry of tantalum. *Bull. Comm. geol. Finlande*. № 133. 1944.
257. Rankama K. On the geochemistry of niobium. *Ann. Acad. Sci. Fennical, Ser. A, Geol.*, № 13, 1948.
258. Rankama K., Sahama Th. G. *Geochemistry*. 1949.
259. Rankama K. A note on the geochemistry of thallium. *J. Geology*, v. 58, p. 75—79, 1949.
260. Ringwood A.E. The principles governing trace element behaviour during magmatic crystallization. Part II. The role of complex formation. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 7, № 5—6, 1954.
261. Ringwood A.E. Principles governing trace element distribution during magmatic crystallization I. Influence of electronegativity. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 7, No 3/4, p. 189—202, 1955.
262. Sahama T. and Vähätalo V. The rare-earth content of wiikite. *Bull. Com. Geol. Fint.*, № 125, 1939.
263. Sahama T.G. Spurenelemente der Gesteine im südlichen finnisch Lapland. *Bull. comm. geol. Finlande*, № 135, 1945.
264. Sandell E.B. and Goldich S.S. The rarer metallic constitution of some american igneous rocks. *J. Geology*, v. 51, № 2, p. 99—115; № 3, p. 167—189, 1943.
265. Sandell E.B. The beryllium content of igneous rocks. *Geochimica Acta*, v. 2, № 4, p. 211, 1952.
266. Schneider I. and Sandell E.B. Photometric determination of traces of geafter carbon pertochloride extraction. *Mikochimica Acta*, p. 262, 1954.
267. Sen N., Nockolds S.R. and Allen R. Trace elements in minerals from rocks of the S. Californian Batholith, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 16, № 1/3, p. 58—78, 1959.
268. Senfille F.E. and Keevil N.B. Thorium-uranium ratios in the theory of genesis of lead ores. *Trans. Am. Geophys. Union*, v. 28, p. 732—738, 1947.
269. Shaw D.M. The geochemistry of thallium. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 2, № 2, p. 118—154, 1952.
270. Shaw D.M. The camouflage principle and trace-element. *Distribution in Magmatic Minerals. J. Geology*, v. 61, pt. 2, p. 142—151, 1953.
271. Shaw D.M. The geochemistry of gallium, indium, thallium — a review. *Physics and Chemistry of the Earth*, v. 2, p. 164—211, 1957.
272. Shibata H. and Okada S. Chemical composition of Japanese granitic rocks in regard to petrographic provinces. *Sci. Repts. Tokyo Kyoiku Daigaku, Sec. C*, 4 141-161, II 163—184, LLL, 1955.

273. Smales A. A. Some trace element determinations in G1 and W-1 by neutron activation. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 8, p. 300, 1955.
274. Stern T.W., Stieff L.R. and Sherwood A.M. Coffinite, $U(SiO_4)_{1-x}(OH)_{4x}$ its widespread occurrence in unoxidized uranium ores and its properties. *Bull. Geol. Soc.*, № 12, pt. 2, p. 1621, 1955.
275. Strock L. Zur geochemie des Lithiums. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, IV, N. F. 1, № 15, S. 171 (Math.-Physik Klasse), 1936.
276. Sugawara K., Joshimi Morita. On the revision of the glarke numbers of copper and zink *Mikrochimie*. v. 36—37, p. 1093—1099, 1951.
277. Taylor S.R. Some anomalous K/Rb ratios in igneous rocks and their petro logical significance. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 10, p. 224—229, 1956.
278. Tilton G.R. and oth. Isotopic composition and distribution of lead, uranium and thorium in a Pre-Cambriagranite. *Bull. Geol. Soc. Am.*, v. 66, p. 1131—1148, 1955.
279. Van Tongeren W. On the occurrence of rarer elements in the Netherlands East Indies. Amsterdam, 1938.
280. Wager L.R. and Deer W.A. The petrology of the skaergaard intrusion Kangerdlugssuak East Greenland. *Meddel. on Greenland*. 105, No 4, p. 1—352, 1939.
281. Wager L.R., Mitchell R.L. The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma—a further study of the skaergaard intrusion East Greenland. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 1, № 3, p. 129, 1951.
282. Saved A.El. Wardani. On the geochemistry of germanium. *Geochimica et Cosmochim. Acta*, v. 13, № 1, p. 5—19, 1957.
283. Wedepohl K.H. Untersuchungen zur Geochemie des Zinks. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 3. № 2/3, p. 93—142, 1953.
284. Wedepohl K.H. Untersuchungen zur Geochemie des Bleis. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 10, № 1—2, p. 69—148, 1956.
285. Wedepohl K.H. Investigations of the geochemical distribution of lead. *Bull. Geol. Soc. Am.*, v. 167, № 12, pt. 2, p. 1741, 1936.
286. Wickman F.E. Some aspects of the geochemistry of igneous rocks and of differentiation by crystallization. *Geol. Fören. Stockholm Förhandl.* 65, S. 71—396, 1942.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| Предисловие | 3 |
| Введение | 5 |
| <i>Глава I.</i> Некоторые вопросы методики изучения геохимии редких элементов в изверженных горных породах | 15 |
| <i>Глава II.</i> Геохимия некоторых рудных элементов в гранитоидах | 26 |
| 1. Свинец и цинк | 27 |
| 2. Молибден | 56 |
| 3. Уран | 68 |
| 4. Олово | 100 |
| Общие выводы | 107 |
| <i>Глава III.</i> Особенности распределения акцессорных элементов в гранитоидах | 110 |
| 1. Редкоземельные элементы и иттрий | 111 |
| 2. Ниобий и тантал | 121 |
| 3. Цирконий и гафний | 130 |
| Общие выводы | 136 |
| <i>Глава IV.</i> Закономерности распределения рассеянных элементов в гранитоидах | 138 |
| 1. Литий | 140 |
| 2. Рубидий | 150 |
| 3. Таллий | 161 |
| 4. Галлий | 171 |
| 5. Германий | 180 |
| Общие выводы | 188 |
| <i>Глава V.</i> Некоторые вопросы распределения редких элементов в изверженных горных породах | 190 |
| 1. О строении магматических расплавов | 192 |
| 2. Кристаллохимия процесса кристаллизации магм гранитоидного состава | 195 |
| 3. Основные факторы распределения редких элементов при кристаллизации гранитных пород | 200 |
| 4. Формы нахождения рудных элементов в гранитоидах | 208 |
| 5. Геохимия редких элементов в гранитоидах и некоторые вопросы геологии | 215 |
| Литература | 220 |

Л. В. Таусон
Геохимия редких элементов в гранитоидах

*Утверждено к печати
Институтом геохимии и аналитической химии
Академии наук СССР*

*

Редактор издательства *И. Э. Корин*
Технический редактор *С. П. Голубь*
Художник *Л. Г. Эрман*

*

Сдано в набор 13/VI-1961
Подписано к печати 28/X 1961 г. Формат 70×108¹/₁₆
печ. л. 14,5+2 вкл. усл. печ. л. 19,8+2 вкл.
Уч.-издат. л. 19,9+0,2 уч.-изд. л. вкл.
Тираж 2000 экз. Т-12517 Изд. № 5507 Тип. зак. № 3892
Цена 1 руб. 60 коп.

*

Издательство Академии наук СССР
Москва, Б-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография Издательства АН СССР
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10



ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

| Стр. | Строка | Напечатано | Должно быть |
|------|--|---|---|
| 9 | 4 св. | вхождения | нахождения |
| 17 | 7 св. | вхождения | нахождения |
| 22 | 1 сн. | | |
| 23 | 1 и 3 св. | γ/г | г/г |
| 57 | Табл. 26, 5 графа. 26, 29 сн. | 59 68 9 | 59 } 68 9 } |
| 157 | Фиг. 18, 14 сн. | 2—граниты 3—диабазы, базальты, габбро | 2—диабазы, базальты, габбро 3—граниты |
| 172 | Табл. 90, 5,6 графа. 16—17 сн. 5,6 графа. 9,10 сн. | 65 7 72 37,5 } 25,5 } 63 | 65 } 7 } 72 37,5 } 25,5 } 63 |
| 173 | Табл. 91, 5,6 графа 11,12 св. 5,6 графа 18,19 св. | 53 } 14 } 67 46 } 17 } 63 | 53 } 14 } 67 46 } 17 } 63 |
| 193 | 2 св. 23 сн. | (Si _x O _y z) ⁻ | (Si _x O _y)z ⁻ |
| 195 | 9 св. | Si _x O _y z ⁻ | Si _x O _y z ⁻ |
| 217 | 2 сн. | изменении | изучении |
| 219 | 25 св. | ареалом | ореолам |
| 231 | 13 св. | 111 | 112 |
| | 14 св. | 121 | 122 |

Примечание к стр. 173 — В таблице 91 в случае тоналита из Калифорнии все цифры, относящиеся к кварцу, следует относить к плагиоклазу.

Таусон «Геохимия редких элементов в гранитоидах»