ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ



II

Труды геохимической конференции, посвященной столетию со дня рождения академика В.И. Вернадского

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ

II

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Труды Геохимической конференции, посвященной столетию со дня рождения академика
В. И. ВЕРНАДСКОГО

Том II

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва · 1964

Редакционная коллегия:

академик А. П. Виноградов (отв. редактор),
В. И. Баранов, В. Л. Барсуков, А. А. Беус, М. Г. Валяшко,
В. И. Герасимовский, Д. С. Коржинский, А. В. Ронов, А. И. Тугаринов,
Н. И. Хитаров, В. В. Щербина

Второй том трудов Юбилейной геохимической конференции, посвященной столетию со дня рождения академика В. И. Вернадского, содержит доклады зарубежных и ряд докладов советских ученых.

Во втором томе освещаются проблемы геохимии и физико-химические условия глубинных зон Земли, петрохимические и экспериментальные исследования генезиса магматических, в частности базальтовых, и метасоматических пород, геохимия отдельных элементов, вопросы металлогенической специализации магм, геохимия процессов осадкообразования, геохимия наземных и подземных вод и нефтей, исследования изотопных отношений для решения генетических задач и работы по геохронологии.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

А. П. Виноградов

ГАЗОВЫЙ РЕЖИМ ЗЕМЛИ

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о газовом режиме Земли очень сложный и многосторонний. Если бы мы имели достаточные доказательства относительно истории формирования газового состава атмосферы и его изменения на протяжении жизни Земли, то многие геологические проблемы потеряли бы свою остроту. Вот почему я решился вновь вернуться к этому вопросу [1].

Сегодня, вероятно, уже не нужно дискутировать о том, могла ли газовая оболочка образоваться в результате выветривания горных пород земной коры или еще более гипотетическим путем — конденсации «древней» и «тяжелой» атмосферы планеты. В древних осадках нет никаких тому доказательств. Молодая планета была лишена газовой фазы. Короче говоря, я исхожу из представлений о дегазации вещества мантии как основном механизме, который привел к образованию в гравитационном поле Земли устойчивой, но менявшей свой характер во времени газовой оболочки, и хочу это дальше показать.

Дегазация мантии сопровождала процесс выплавления более легкоплавкого вещества мантии — вещества Земной коры. Этот процесс был вызван адиабатическим сжатием вещества Земли и поддерживался теплом радиоактивного распада главным образом U, Th и K^{40}. Пай радиоактивного тепла поддается известному расчету [3] [1], пай гравитационной энергии — менее определенен, поскольку гравитационная энергия зависит, в частности, от размеров астероидов или пыли, из которых образовалась и росла Земля. На этот последний вопрос сегодня более или менее определенно нельзя ответить. Но во всяком случае процесс выплавления и дегазации не носил катастрофического характера, и мы знаем, что мощность земной коры, образовавшейся в результате процесса выплавления более легкоплавкого

[1] При расчете тепла мы принимаем, что каменные метеориты (хондриты) отвечают составу первичной Земли (т. е. близки к составу мантии) и содержат K — $8{,}5\cdot10^{-2}$ %, Th — $3{,}8\cdot10^{-6}$ % и U — $1{,}5\cdot10^{-8}$ %. Общее количество тепла в джоулях ($\cdot10^7$ *эрг*) на 1 *г* мантии или каменного метеорита, генерируемое в течение T лет, будет

$$\int_T^0 de = \int_T^0 e\frac{N_0\eta\varepsilon}{M}\,dt = \int_T^0 e\frac{N_0\eta_0 e^{-\lambda t}\varepsilon}{M} = \frac{eN_0\eta_0\varepsilon}{M}\left(1-e^{-\lambda t}\right),$$

где e — выделение тепла на 1 распад;
N_0 — число Авогадро;
η_0 — содержание данного элемента в мантии (метеорите);
T — время, лет назад;
ε — относительное содержание рассматриваемого изотопа;
M — грамм-абсолютный вес.
Потеря тепла Землей за год принимается $9\cdot10^{27}$ *эрг*.

вещества мантии, составляет меньше 1% мощности мантии, тогда как мощность земной коры могла бы быть и больше, что определяется составом Земли [4]. Ниже мы увидим, что и дегазация вынесла на поверхность Земли в сумме не больше 10% легколетучей фракции мантии. Под легколетучей фракцией мантии я имею в виду пары, прежде всего воды, и газы, которые в результате дегазации, в частности, достигли поверхности планеты [7]. Но, как это сейчас увидим, это не единственный источник газов на Земле. Итак, прежде всего об источниках газов на нашей планете.

ИСТОЧНИКИ ГАЗОВ

На Земле имеется много источников газов, паров, происходили многие процессы, которые участвовали в образовании атмосферы. Вклад каждого отдельного источника паров и газов, как мы увидим, весьма различен, но не всегда может быть строго оценен с количественной стороны. Наибольший вклад паров и газов был внесен самим холодным космическим веществом (отвечающим по составу каменным метеоритам), из которого формировалась растущая планета. Однако это холодное метеоритное вещество в космическом вакууме сохранило главным образом те пары и газы, которые с метеоритным веществом давали прочные химические соединения. Поэтому, несмотря на высокую распространенность на Солнце, например H, He, C (CH_4 и др.), O_2 и пр. [см. 5], эти газы не удержались в свободном состоянии в силикатном веществе планеты. Появление этих и других газов, например инертных, на поверхности Земли связано с последующим разогреванием вещества Земли — процессами выплавления и дегазации мантии Земли. О возможном содержании в силикатном веществе Земли (в частности, в мантии) легколетучих соединений можно получить представление по их содержанию в каменных метеоритах (хондритах) [37,5]. Это сравнение, на наш взгляд, является совершенно закономерным.

Дальше я буду называть эту группу обычных (вульгарных) и инертных газов и паров (табл. 1) газами и парами космического происхождения, поскольку они были привнесены на нашу планету вместе и одновременно со всеми другими веществами, из которых сформировалась наша планета.

Другим источником газов являются радиоактивные процессы. Прежде всего радиоактивный распад U^{238}, U^{235}, Th^{232}, K^{40}, J^{129}, Sm^{247} и, возможно, других [1], которые генерируют, таким образом, He^4, Rn, Ar^{40}, Xe^{129} и некоторые другие газообразные вещества. Все они образуются в веществе мантии или земной коры и в атмосфере появляются также в результате дегазации вещества мантии и земной коры, как, например, He^4, Ar^{40} и др. Эту группу газов будем называть газами радиоактивного происхождения — радиогенными.

Следующие источники газов возникают на Земле в результате процессов деления урана и тория — спонтанного или на нейтронах. Спонтанное деление урана и тория идет, как известно, с определенной скоростью. Деление на нейтронах возникает вследствие того, что под влиянием α-излучателей — урана, тория, а также радия, полония и других — в подходящих природных условиях в породах, минералах образуется слабое нейтронное поле и идет реакция типа $U^{235} + n^{\circ} \rightarrow U^{236} \rightarrow$ деление.

Среди газообразных продуктов деления известны инертные газы — Xe, Kr, Ne, Ar. Однако многочисленные расчеты [2, 34, 35], выводы из которых мы разделяем, показывают, что за $4{,}5—5{,}0 \cdot 10^9$ лет процессы деления урана и тория не привнесли в атмосферу инертных газов больше чем 0,5% от содержания их в современной атмосфере.

---

[1] Имеется в виду радиоактивный распад вымерших трансурановых элементов, например Pu^{244}, Cm^{247} и других, а также изотопов Al^{26} и др.

Таблица 1

Содержание в хондритах элементов, участвующих в дегазации

Элемент	Возможная форма дегазации	Содержание, вес. %	Элемент	Возможная форма дегазации	Содержание, вес. %
B	$B(OH)_3$ и др.	$4 \cdot 10^{-5}$	Se	Se, H_2Se и др.	$1 \cdot 10^{-3}$
C	CH_4, CO, CO_2	$4 \cdot 10^{-2}$	Te	Te, H_2Te и др.	$5 \cdot 10^{-5}$
N	N_2, NH_3	$2 \cdot 10^{-3}$	Ne	Инертные газы разного происхождения	—
H_2O	H_2O, H_2, O_2	0,5			
F	HF	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$	Ar	То же	—
Cl	HCl	$7 \cdot 10^{-3}$	Kr	» »	—
Br	HBr	$5 \cdot 10^{-5}$	Xe	» »	$5 \cdot 10^{-10}$
J	HJ	$4 \cdot 10^{-6}$			
S	S, H_2S, SO_2 и др.	1,8 *			

* Имеется в виду и троилитовая фаза каменных метеоритов

Под влиянием α-излучений и появления нейтронов в породах и минералах текут также реакции типа (α, n) и (α, p) и другие, аналогичные — с Na, Mg, O_2 K и другими легкими ядрами — вследствие чего появляются, в частности, Ne^{21}, Ne^{22}, Ar^{38} и др. Наконец, тот же ядерный механизм в верхних слоях атмосферы под влиянием космического излучения вызывает образование газов He^3, T, He^4, C^{14} по реакциям $N^{14}(n, T)C^{12}$; $N^{14}(n, T)3He^4$; T через $T/2 = 12{,}4$ лет превращается в He^3.

Общий вклад газов, образующихся таким путем, еще меньше, чем вклад газов от спонтанного деления U и Th.

Количество C^{14}, находящегося в равновесии в атмосфере Земли, 80 *т*, а T ~ 1,8 *кг*[1]. He^3, T, C^{14} циркулируют главным образом на поверхности Земли, вступая в обменные изотопные реакции в пределах так называемого обменного бассейна. Однако некоторые газы, как мы увидим ниже, например, $C^{14}O_2$, He^3, T и некоторые изотопы неона, аргона образуются в атмосфере селективно, главным образом указанным выше путем. Всю эту группу газов, возникающих под влиянием деления урана и тория по реакции n, p и т. п. в породах, водах, атмосфере Земли, будем называть газами ядерного происхождения.

Далее можно выделить группу вулгарных газов, образующихся также в атмосфере из первичных продуктов дегазации мантии вследствие химических и биохимических реакций. Здесь имеется в виду прежде всего образование свободного кислорода путем фотосинтеза, свободного N_2 из NH_3, CO_2 при окислении CH_4, CO; H_2 при разложении H_2O и в результате других химических и биохимических процессов. Эту группу газов, играющую огромную роль в современной атмосфере, будем далее называть газами химического происхождения.

Наконец, возможно, существует привнос газов на пылевых космических частицах, метеоритах, падающих на Землю — это газы экзогенного происхождения. Определить их состав и массу в настоящее время невозможно.

Итак, из этого краткого обзора следует, во-первых, что наиболее эффективными первичными источниками газов, формировавшими основной состав атмосферы, были: а) пары и газы космического происхождения и б) газы радиогенного происхождения; во-вторых, что некоторые газы, например инертные, могут быть смешанного происхождения, т. е. появляются из нескольких различных источников.

[1] Без C^{14} и T, образующихся в результате атомных и водородных взрывов [см. 8].

Формирование газового состава атмосферы

Легколетучая фракция, выделяющаяся при выплавлении и дегазации мантии Земли, содержит космические, радиогенные и другие газы. Основную массу их составляет H_2O и не только потому, что распространенность H_2O при формировании вещества Земли была очень высокая, но и потому, что H_2O при дегазации мантии отделяется преимущественно. Это объясняется, еще и тем, что H_2O при прочих равных условиях больше поглощается силикатным расплавом, чем другие пары и газы, например CO_2, O_2, N_2. Эти газы, богатые H_2O, подвергаются фракционированию как в процессе дегазации на разных уровнях мантии, до выноса паров и газов на поверхность Земли, так и на поверхности Земли. К фракционированию легколетучей фракции вещества мантии до выноса ее на поверхность Земли обратимся несколько позже. На поверхности же Земли пары и газы этой легколетучей фракции разделяются. С одной стороны, это происходит благодаря конденсации воды при ее охлаждении, когда вместе с H_2O конденсируются и многие газы, растворяющиеся в воде, а именно: HCl, HF, HBr, HJ, $B(OH)_3$, $(NH_4)_2CO_3$, частично соединения серы, образующие таким путем океанический раствор (гидросферу). Образование океанической воды за счет выделения H_2O из глубоких недр Земли разделяется многими геологами [29].

Другая часть газов, не растворяющихся или слабо растворяющихся в воде, не конденсируется с H_2O, подобно всем инертным газам — He, Ar, Ne, Kr, Xe, N_2, а также CH_4 частично CO_2 и другим, и вследствие этого они сохраняются в газовой оболочке Земли. Некоторые из этих газов частично теряются с поверхности Земли — диссипируют. Но, как показали многочисленные расчеты [31] и экспериментальные данные по изотопному составу атмосферных газов, происходит потеря только легких газов, а именно: водорода (H, D и T) и гелия (He^3, He^4), к чему мы вернемся несколько позже. Наконец, со временем равновесие всех этих газов между океанической водой и атмосферой на поверхности Земли, особенно с образованием биосферы $3 \cdot 10^9$ лет тому назад, нарушается химическими и биологическими процессами [2], которые изменяют первоначальный состав атмосферы, так как появляется значительное количество свободного кислорода (в результате фотосинтеза). Это приводит к окислению $CH_4 \rightarrow CO_2$ $NH_3 \rightarrow N_2$, $S \rightarrow SO_4$ и т. п. и, в свою очередь, к связыванию и накоплению многих космических и других газов в виде твердых труднорастворимых соединений — $CaCO_3$, доломита, фторапатитов, нитратов, гипсов и ангидридов и т. п. в осадках земной коры. В результате в земной коре со временем накапливается и консервируется огромное количество бывших продуктов дегазации.

Мы имеем все основания полагать, что легколетучая фракция, т. е. продукты дегазации мантии, содержащие вулканические газы, по составу всегда была близка или тождественна составу газов, выбрасываемых и ныне вулканами, а также газов, сопровождающих интрузивную деятельность Земли, т. е. она содержала до 90—95% H_2O, а затем HF, HCl, CH_4, CO_2, S, H_2S и т. д. Однако сегодня эти дымы и газы вулканов выбрасываются в атмосферу, содержащую много свободного кислорода (оксисферу), чего не было по крайней мере $\sim 3 \cdot 10^9$ лет тому назад. Это искажает их состав и соответственно наши представления о характере тех газов, которые дегазировались мантией в прошлом. Но мы можем проверить с известным приближением состав этих газов путем сравнения отношений между количеством данного газа и количеством воды на поверхности Земли, т. е. в атмосфере и гидросфере Земли, с такими же отношениями для каменных метеоритов (хондритов). Состав же каменных метеоритов не мог сколько-нибудь заметно отличаться от состава Земли в целом [6]. Таким образом, мы можем проверить наши предположения.

Среднее содержание всех названных химических элементов в каменных метеоритах (хондритах) более или менее известно [1, 37]. Среднее количество H_2O в метеоритах принимаем $\sim 0{,}5\%$. Количество H_2O на поверхности Земли принято считать $1{,}5 \cdot 10^{24}$ *г*, вес атмосферы — $5 \cdot 10^{21}$ *г*, вес осадочных пород $\sim 2 \cdot 10^{24}$ *г* [1]. Содержание элементов в гидросфере, атмосфере и осадочных породах земной коры можно рассчитать из многочисленных данных [6]. Содержание N_2, Cl, Br на поверхности Земли всецело определяется их содержанием в гидросфере и атмосфере. Из этих данных рассчитано и отношение для фтора на поверхности Земли, хотя оно должно быть увеличено за счет фтора, частично фиксированного в осадках (фосфатами, CaF_2 и др.), что уточнило бы полученную цифру. Содержание углерода, йода и бора рассчитано не только по их концентрации в гидросфере и атмосфере, но и в осадочных породах, где законсервирована основная масса соединений этих элементов, дегазированных мантией. Это следует, в частности, из того правила, что осадочные породы богаче интрузивных пород по содержанию углерода, иода, бора по крайней мере на один порядок. Из табл. 2 видно, что отношение $\frac{\text{газы метеор.}}{H_2O \text{ метеор.}} : \frac{\text{газы пород Земли}}{H_2O \text{ пород Земли}}$, как правило, колеблется около 1, т. е. дает прекрасное совпадение состава летучих метеоритов и продуктов дегазации на Земле, что прямо указывает на характер газов, дегазированных мантией. Исключение составляет, как мы увидим ниже, сера, а также селен и теллур.

Таблица 2

Отношение газов к воде в метеоритах и легколетучей фракции

Элементы	Метеориты (хондриты)		Легколетучая фракция (атмосфера + гидросфера)	
	содержание, %	отношение газ/H_2O	содержание, *г*	отношение газ/H_2O
C	$4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{22}$ *	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
N	$2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3{,}75 \cdot 10^{21}$	$3 \cdot 10^{-3}$
F	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{18}$ *	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$
Cl	$7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{22}$	$1{,}9 \cdot 10^{-2}$
Br	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{20}$	$7 \cdot 10^{-5}$
J	$4 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{18}$ *	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
B	$4 \cdot 10^{-5}$ **	$9 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{20}$ *	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$

* Учтено содержание в осадках.
** Содержание бора в метеоритах уменьшено по сравнению с данными в нашей сводке [5].

Роль воды на поверхности Земли в разделении легколетучей фракции дегазации огромна. Это показывают и опыты по отгонке газов из каменных метеоритов, горных пород [2]. Большая часть газов отгоняется с H_2O, другая, например инертные газы, непосредственно не связана с поведением H_2O. Потеря их, по-видимому, связана главным образом с нагревом. Они теряются из породы путем диффузии через кристаллическую решетку либо, что вероятнее, потеря их связана с дефектами решетки и диффузией атомов вдоль дефектов, молекулярных трещин, по поверхности зерен. Особенно это касается крупных атомов Ar, N_2 и в значительной степени обусловлено

[1] Если бы можно было учесть глубокометаморфизированные породы, вес осадочных пород увеличился бы.
[2] См. «Геохимия», 1963, № 10.

степенью разрушения кристаллических решеток минералов, в междоузлии которых, вероятно, они находятся. Известно, что при температуре плавления происходит разрушение кристаллической решетки минералов. Поэтому можно представить следующую схему процессов:

I — газы, отгоняющиеся вместе с H_2O (при дегазации)	космические газы: а) H_2O, $N_2(NH_3)$ $C(CO, CO_2)$, HF, HCl, HBr, HJ, $B(OH)_3$ б) $S(H_2S, SO_2)$, Se, Te
II — газы, отгоняющиеся независимо от H_2O (имеет значение температура дегазации)	а) космические газы — Ne, Kr, Xe (He, Ar) б) радиогенные газы — He, Ar (Ne, Kr, Xe)
III — газы, образующиеся в атмосфере (вне процесса дегазации)	а) ядерные газы (образовавшиеся под воздействием космического излучения) T, He, $C^{14}(C^{14}O_2)$ б) химические газы — O_2, N_2, H_2

Большинство газов первой группы HCl, HBr, HJ, N_2 (и в виде NH_4), C (в виде CH_4, CO, CO_2), отгоняющиеся с H_2O, накапливаясь в гидросфере и атмосфере, полностью отторгаются от магмы и не обогащают изверженные горные породы земной коры. Но некоторые из них, а именно: соединения F, B, S, Se, Te, полностью не отторгаются и накапливаются частично в изверженных горных породах земной коры, образуя иногда мономинеральные породы, например в виде датолита, турмалина, аксинита в скарнах (с доломитом), сульфидные жилы с S, Se, Te и т. п. В изверженных породах фтор влияет на распределение многих элементов по фазам. Он накапливается при пневматолитическом процессе в апатите, в виде CaF_2, и в других минералах. Лишь очень небольшая часть серы вместе с селеном и теллуром, находящихся в мантии (как можно рассчитать, исходя из состава каменных метеоритов) достигает поверхности Земли. Главная же масса ее находится ниже уровня поверхности Земли и еще бóльшая — ниже уровня земной коры. Можно высказать предположение, что сера (а также селен и теллур) фиксирована в мантии в виде каких-то тугоплавких соединений (эвтектик) с металлическим железом, устойчивых при высоких температуре и давлении. После кратких замечаний о фракционировании газов в процессе дегазации нам предстоит напомнить о тех основных процессах, которые приводят к накоплению в атмосфере собственно газообразных веществ.

Углерод в вулканических газах встречается главным образом в виде CO_2, а затем CO, CH_4. Источником их является рассеянный в породах мантии углерод — графит. CO_2, CO, CH_4 возникают в результате взаимодействия H_2O и C породы при высоких температурах и давлениях, образуя подвижные главные и многие побочные равновесия:

Главные реакции

$$C_{(\text{графит})} + H_2O_{(\text{газ})} \rightarrow CO_{(\text{газ})} + H_{2(\text{газ})}$$

$$C_{(\text{графит})} + 2H_2O_{(\text{газ})} \rightarrow CO_{2(\text{газ})} + 2H_{2(\text{газ})}$$

Побочные реакции

$$C_{(\text{графит})} + CO_{2(\text{газ})} \rightarrow 2CO_{(\text{газ})}$$

$$CO_{2(\text{газ})} + H_{2(\text{газ})} \rightarrow CO_{(\text{газ})} + H_2O_{(\text{газ})}$$ и др. и, наконец,

$$C_{(\text{графит})} + 2H_{2(\text{газ})} \rightarrow CH_{4(\text{газ})}$$

Сдвиг равновесий в ту или другую сторону зависит от очень многих условий — концентраций H_2O, C, температуры, давления, каталитического действия пород и минералов. Не отвлекаясь детальным анализом термодинамических равновесий всех этих газов, можно сказать, что образование CH_4 преимущественно будет идти при наиболее низких параметрах температуры и давления. Таким образом, можно полагать, что при дегазации превалировали соединения CO_2, CO, CH_4. В дымах современных действующих вулканов содержание CH_4 обычно составляет около 3,0% к объему газов. Я остановился на этом вопросе несколько подробнее, потому что была выдвинута в свое время гипотеза [26] о дегазации в прошлом углерода преимущественно в виде CH_4 и существовании «метановой» атмосферы. Нахождение CH_4 в газах атмосферы в далеком прошлом, таким образом, не исключается вовсе, но его концентрация, вероятно, была близка к концентрации CH_4 в современных газах вулканов или даже выше (учтя поправку на возможное окисление CH_4 в вулканических газах в современной атмосфере), поскольку механизм ее образования и процесс дегазации мантии принципиально не изменился. Отсутствие заметных количеств свободного кислорода в прошлом в атмосфере (небольшие «следы» O_2 могли образоваться из CO_2 и H_2O фотохимическим путем в верхних слоях атмосферы, как это имеет место и сейчас), возможно, создавало условия сохранности CH_4 в ранней атмосфере какое-то время. Таким образом, первоначальный состав атмосферы, в частности по содержанию соединений углерода, был отличен от современной оксисферы. Вероятно также, что по мере образования устойчивой кислородной атмосферы CO_2 начала связываться в осадках. Огромное количество CO_2 законсервировано в виде карбонатов (см. табл. 9). Отложение карбонатов усиливается вслед за вулканическими эпохами. Термодинамическая направленность процессов на поверхности Земли приводит к образованию нерастворимых осадков $CaCO_3$. С появлением фотосинтезирующих организмов вся их деятельность целиком направлена по пути полного и интенсивного исчерпания CO_2 из атмосферы.

Несколько слов об азоте. Прежде всего хорошо известно нахождение NH_4Cl, особенно в поствулканических эксгаляциях вулканов. Лавы содержат 10^{-2}% и выше NH_3. Азот обнаруживается обычно в газах вулканов в количестве нескольких процентов. При экспериментальной дегазации изверженных горных пород, метеоритов азот освобождается на 80—100% в виде NH_3. Прямое определение в изверженных породах и метеоритах азота путем отгонки или химического извлечения также обнаруживает NH_3 (табл. 3).

Очевидно, что NH_3 образуется из водорода и азота в породах, когда происходит поглощение или выделение этих газов породами в результате

Таблица 3

Содержание N_2(NH_3) (аммиачного азота) в изверженных породах и метеоритах (10^{-3}%) *

Природный объект	По данным			Среднее содержание
	Стивенсона [33]	Влодца [41]	автора	
Метеориты (хондриты)	—	—	3,1 (6) *	3
Дуниты	1,1 (1)	—	1,2 (12)	1
Базальты.	2 (2)	3,5 (28)	4,8 (6)	3,5
Граниты	3,6 (8)	2,2 (36)	2,8 (9)	2,8

* В скобках дано число анализов («Геохимия», 1963, № 10, а также [33, 41]).

нагрева или химических реакций. Известно наблюдение, что чистые металлы, например титан, при нагревании в вакууме выделяют следы NH_3, а не H_2 и N_2 и т. п., т. е. NH_3 синтезируется при освобождении. Нами был поставлен опыт нагревания каменных метеоритов, дунитов и других под небольшим давлением смеси газов $N_2 + H_2$ при температуре 400 — 800°. В охлажденной породе было определено содержание NH_3 [1]. Оказалось, что из элементарных газов, поглощенных при остывании, отгоняется или химически извлекается не N_2 и H_2, а NH_3. Это значит, что NH_3 образуется в изверженных породах, метеоритах каталитическим путем при поглощении и при выделении из них N_2 и H_2. Причем азот в них находится в ионной форме. Таким образом, при дегазации в определенных температурных условиях азот частично выделялся в виде NH_4Cl и других солей аммония. В атмосфере NH_3 не оставался и растворялся в водах гидросферы (в океанической воде). Возможно, какое-то небольшое количество NH_3 при этом окислялось (фотохимически) до N_2, но собственно азотная атмосфера долгое время не могла образоваться. Она появилась одновременно с появлением фотосинтетического кислорода. Это привело к образованию азота атмосферы, и 10% этого азота вскоре оказалось связанным в осадках земной коры.

Кислород в атмосфере Земли образовывался в очень малых количествах (как показывают расчеты фотохимических реакций с CO_2, CO, H_2O в верхних слоях атмосферы) непрерывно. Но и эти очень малые количества O_2 тратились на окисление CH_4, CO, S, NH_3, Fe^{2+} и т. д. Лишь с появлением фотосинтетического кислорода все изменяется в атмосфере [2]. NH_3 частично потреблялся растениями или был окислен O_2; окислены были CH_4, CO и т. д.; S, H_2S кислородом фотосинтеза были превращены в сульфаты океанической воды. Был образован озоновый экран Земли. Изучение изотопной истории кислорода атмосферы показало, что кислород образуется в результате фотосинтетического разложения H_2O с освобождением свободного O_2. Затем изотопный состав этого кислорода «доводится» до изотопного состава кислорода атмосферы в результате биохимических процессов, потребляющих кислород,—дыхания, гниения, тления и т. п. При этом происходит преимущественное извлечение из кислорода фотосинтеза более легкого кислорода O^{16}. Вследствие этого кислород фотосинтеза (из H_2O) несколько «утяжеляется» и становится атмосферным [3].

Теперь об истории появления инертных газов в атмосфере Земли, содержание которых в ней очень мало́, если исключить Ar^{40}. Происхождение редких инертных газов связано с различными источниками, как это мы уже сказали, и относительное содержание этих газов в атмосфере очень невелико — меньше чем в метеоритах. Какие же источники этих газов и какие процессы являются основными при формировании атмосферы? (см. [16] и др.).

Происхождение общего состава инертных газов Земли объясняется, в конечном счете, либо механизмом потери главной массы инертных газов в допланетном облаке, либо захватом планетой, метеоритами какой-то части гипотетического газового облака, либо, наконец, многообразными ядерными превращениями, в широком смысле этого слова, в веществе планеты. Но, как мы увидим, в изотопном составе инертных газов, в частности и

---

[1] См. подробно об этом: «Геохимия», 1963, № 10. Эти опыты показывают, что при температурах, выше температуры диссоциации NH_3, азот летит вместе с парами H_2O и другими газами в виде элементарного азота (обычно в вулканических газах ~ 10% N_2), а при более низких температурах — в послевулканическую стадию в виде NH_4Cl и т. п., что и наблюдается в природе. Отношение N_2/NH_3 в продуктах дегазации мантии трудно оценить. Но, вероятно, главная масса дегазировалась в виде N_2 и какая-то часть (~ 20%) в виде NH_4Cl.

[2] Ежегодно в верхних слоях атмосферы может фотохимически из H_2O образоваться максимально, по подсчетам Кейпера, $2 \cdot 10^{12}$ *г* O_2. Фотосинтез же ежегодно дает $1{,}5 \cdot 10^{17}$ *г* O_2.

[3] А. П. Виноградов. Изотопы кислорода и фотосинтез. Тимирязевские чтения. Изд-во АН СССР, 1962.

атмосферных, наблюдаются изотопные аномалии. Их объяснение, которое может быть найдено только на основе обнаружения какого-либо селективного процесса, дает в руки ключ к пониманию источников и способов формирования атмосферы.

При образовании твердых тел в космическом вакууме при низких температурах в допланетную стадию и позже происходила потеря газов, в частности инертных, и особенно He, Ne и других легких газов, т. е. шел процесс их фракционирования. Фракционированию инертных легких газов от тяжелых способствовало различие в энергии сорбции инертных газов на твердом неупорядоченном материале (каким, например, являются FeS и другие включения в метеоритах), особенно на тонком дисперсном графите. По-видимому, это имеет место особенно в углистых метеоритах, где концентрация инертных газов часто значительно выше, чем в нормальных хондритах. Сорбция в вакууме при низких температурах, например на угле, для инертных газов не одинакова. Тяжелые газы — Kr, Xe — сорбируются при более высокой температуре, чем легкие, что и должно углублять фракционирование инертных газов и вести к относительному повышению их содержания в космических телах. Так, например, 50 *г* газа сорбируется в 100 *г* угля при давлении 0,02 — 0,04 *мм рт. ст.* и при следующей температуре (° K): Ne — 85; Ar — 152; Kr — 203; Xe — 267 [17].

Как мы увидим ниже, для ряда метеоритов обнаруживается не только повышение содержания всех инертных газов, но и относительно более высокое содержание в них тяжелых газов. Рассмотрим вначале поведение легких инертных газов — He^4, He^3. Что касается He^4, то в настоящее время в атмосфере содержится $7{,}24 \cdot 10^{-5}$ % по весу He^4, т. е. $3{,}6 \cdot 10^{15}$ *г* He^4, что, как мы увидим, чрезвычайно ма́ло по сравнению с тем количеством He^4, которое было образовано в породах Земли за $5 \cdot 10^9$ лет главным образом U^{235}, U^{238}, Th^{232}, а также Sm^{147} и другими α-излучателями [1], плюс какое-то незначительное количество космического He^4. Чтобы объяснить эту картину, необходимо сделать некоторое сравнение.

Для последующих расчетов примем: вес земной коры $3 \cdot 10^{25}$ *г*; граниты, составляющие по весу 1/3 земной коры, содержат: Th — $1{,}8 \cdot 10^{-3}$, U — $3{,}5 \cdot 10^{-4}$%; базальты, составляющие по весу 2/3 земной коры, содержат: Th — $3 \cdot 10^{-4}$, U — $5 \cdot 10^{-8}$%; вес мантии — $4 \cdot 10^{27}$ *г*; содержание Th — $3{,}8 \cdot 10^{-6}$, U = $1{,}5 \cdot 10^{-6}$%; за разное время были генерированы количества He^4, приведенные в табл. 4—6.

Таблица 4

Количества He^4, образованные при распаде U^{235} ($г \cdot 10^{19}$)

Время, млрд. лет назад	U^{235}			He^4		
	в земной коре	в мантии	в Земле *	в земной коре	в мантии	в Земле *
5	4,1409	5,5212	9,6622	0,4896	0,6527	1,1423
4,5	2,5495	3,3994	5,9489	0,2999	0,3999	0,6998
4	1,5604	2,0805	3,6409	0,1821	0,2428	0,4249
3	0,5941	0,7921	1,3862	0,0669	0,0893	0,1562
2	0,2247	0,2996	0,5243	0,0229	0,0306	0,0535
1	0,0850	0,1134	0,1984	0,0063	0,0084	0,0147
0	0,03227	0,0429	0,0751			

* Без учета ядра Земли.

[1] Помимо того, He^4 образуется в атмосфере под ударом α-частиц первичного космического излучения. Допускают, что на ранней стадии развития Земли в теплообразовании и образовании He^4 имели значение трансурановые элементы. Но их распространенность не могла быть высокой.

Таблица 5

Количества He^4, образованные при распаде U^{238} ($г \cdot 10^{19}$)

Время, млрд. лет назад	U^{238}			He^4		
	в земной коре	в мантии	в Земле *	в земной коре	в мантии	в Земле *
5	9,6497	12,8663	22,5160	0,6944	0,9258	1,6202
4,5	8,9338	11,9118	20,8456	0,6004	0,8006	1,4016
4	8,2722	11,0296	19,3018	0,5098	0,6797	1,1895
3	7,0917	9,4557	16,5475	0,3516	0,4688	0,8204
2	6,0795	8,1060	14,1855	0,2160	0,2879	0,5039
1	5,2115	6,9487	12,1602	0,0996	0,1329	0,2325
0	4,4678	5,9571	10,4249			

* Без учета ядра Земли.

Таблица 6

Количества He^4, образованные при распаде Th^{232} ($г \cdot 10^{19}$)

Время, млрд. лет назад	Th^{232}			He^4		
	в земной коре	в мантии	в Земле *	в земной коре	в мантии	в Земле *
5	30,82	19,52	50,33	0,7055	0,4469	1,1514
4,5	29,91	18,94	48,85	0,6114	0,3869	0,9983
4	29,31	18,57	47,88	0,5493	0,3486	0,8979
3	27,88	17,66	45,54	0,4014	0,2545	0,6559
2	26,52	16,80	43,32	0,2607	0,1655	0,4252
1	25,23	15,98	41,21	0,1272	0,0807	0,2079
0	24,00	15,20	39,20			

* Без учета ядра Земли.

Таким образом, за $4{,}5 \cdot 10^9$ лет в породах Земли накопилось бы $3{,}1 \cdot 10^{19}$ $г$ He^4. Если примем по аналогии с другими газами (см. ниже), что за то же время было потеряно в результате дегазации Землей в атмосферу 10% всего образовавшегося He^4, то это составит $3{,}9 \cdot 10^{18}$ $г$, т. е. это будет в тысячу раз больше, чем мы имеем сегодня He^4 в атмосфере. Но потеря таким путем происходит не только He^4, но и всех других более легких, чем He^4, газов — водородов (H, D, T). Поскольку мы хотели вернуться к этому вопросу, то скажем несколько слов об этом эффекте. Легкие атомы, достигнув верхних слоев атмосферы (экзосферы) — критического уровня при высоких температурах, где вероятность столкновения между атомами близка к нулю,— будут теряться (диссипировать). Расчет [31] показал, что только H, D, T, He^3 и He^4 преодолевают гравитационное поле Земли в этих условиях и теряются нашей планетой. Напомним, что водород образуется в небольших количествах в результате химических, биохимических и фотохимических (в атмосфере) реакций. Причем H^1 диссипирует быстрее чем D, He^3 — быстрее чем He^4. Это подтверждается, между прочим, отношением H^1/D^2 в атмосфере, равным 4500, в то время как для Земли нормальное отношение 6000 [15], что прямо указывает на преимущественную потерю H^1. Таким образом, равновесие направлено в сторону непрерывной потери водородов из атмосферы с относительно большой скоростью.

Основным источником в атмосфере третьего изотопа водорода — трития — являются реакции $N^{14}(n, T)C^{12}$; $N^{14}(n, T)3He$; $Li^6(n, \alpha)T$ и т. п. с даль-

нейшим превращением $T^3 \rightarrow He^3$. Содержание $T(He^3)$ в атмосфере в $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ раз меньше He^4. Современные наблюдения показывают, что образование трития в атмосфере со скоростью, равной $1{,}0 \pm 0{,}3$ *ат/см² ·сек*, объясняет происхождение основной массы He^3 в атмосфере [40] и не требует привлечения неземных источников $T(He^3)$, хотя $T(He^3)$ наблюдался в некотором количестве в некоторых минералах, очевидно в результате ядерных реакций [10, 40]. Время жизни He^3 в атмосфере $1{,}4 \cdot 10^6$ лет. Потеря He^4 составляет около $3 \cdot 10^{19}$ *г* и время жизни He^4 в атмосфере $\sim 6 \cdot 10^7$ лет.

Другой нейтральный газ — аргон — также почти весь радиогенного происхождения; он составляет значительный пай в атмосфере — 1,288% по весу (0,934% по объему). Аргон имеет изотопы Ar^{40}, Ar^{38}, Ar^{36}; Ar^{40} образуется по реакции $K^{40} \rightarrow E \rightarrow Ar^{40}$. Поэтому вначале полагали, что в результате разрушения содержащих калий горных пород земной коры, выветривания в атмосферу уходит Ar^{40}. Кстати сказать, при выветривании, по-видимому, теряется только 20% аргона от его содержания в изверженной породе (сравните, например, содержание Ar^{40} в глинах). Однако этот взгляд вскоре был оставлен [18, 25, 27, 36], и можно, безусловно, считать, что радиогенный Ar^{40} появляется в атмосфере в результате дегазации мантии и земной коры. Несмотря на то что известен ряд расчетов о скорости накопления Ar^{40} в атмосфере в результате распада K^{40}, я позволю себе привести некоторые численные данные (табл. 7).

Таблица 7

Количества Ar^{40}, образованные при распаде K^{40} ($г \cdot 10^{18}$)

Время, млрд. лет назад	K^{40}			Ar^{40}		
	в земной коре	в мантии	в Земле *	в земной коре	в мантии	в Земле *
5	93,84	693,60	787,44	87,27	645,05	732,32
4,5	72,99	539,47	612,45	66,42	490,92	557,33
4	54,74	404,60	459,34	48,17	356,05	404,22
3	32,84	242,76	275,60	26,27	194,21	220,48
2	19,32	142,80	162,12	12,75	94,25	107,00
1	11,13	82,29	93,42	4,56	33,74	38,30
0	6,57	48,55	55,12			

* Без учета ядра Земли.

Примем, что в мантии первоначально было $\sim 0{,}085\%$ K, как в метеоритах. В гранитах (см. [6]) K — 3,0%; в базальтах — 0,82%. Калий содержит 0,0119% K^{40}; $T/2$ $K^{40} = 1{,}3 \cdot 10^9$; доля реакции $K^{40} \rightarrow E \rightarrow Ar^{40}$ составляет 12,0%. В настоящее время в атмосфере $6{,}1 \cdot 10^{19}$ *г* Ar ($0{,}013 \times 5 \cdot 10^{21}$).

Из табл. 7 видно, что за $5 \cdot 10^9$ лет было генерировано $7{,}32 \cdot 10^{20}$ *г* Ar^{40} [1], а в атмосферу было дегазировано $\sim 10\%$ этого аргона. В атмосфере находятся другие изотопы аргона — Ar^{36} 0,337% и Ar^{38} 0,063% (по объему) и отношение $Ar^{36}/Ar^{38} = 5{,}35$, тогда как в метеоритах (хондритах) $Ar^{36}/Ar^{38} = 2$, а в углистых метеоритах это отношение равно 5 (как в атмосфере).

Экспериментально установлено, что при бомбардировке, например, протонами высоких энергий Fe, Cu и других наибольший выход имеет всегда изотоп Ar^{38}, что ближе к линии стабильности по сравнению с другими изотопами, а не Ar^{36}, как это видно из состава аргона атмосферы и метеоритов [7, 9, 21]. Эта аномалия еще не нашла полного объяснения.

[1] Правильнее считать $6{,}93 \cdot 10^{20}$ *г*, так как земная кора в это время не существовала.

К тому же в атмосфере Ar^{38} относительно больше, чем в метеоритах; в атмосфере отношение $Ar^{36} : Ar^{38} : Ar^{40} = 10 : 1{,}8 : 3000$, а в метеоритах $Ar^{36} : Ar^{38} : Ar^{40} = 1 : 1 : 3000$. Любая потеря аргона ($Ar^{36}$ и Ar^{38}) должна была бы идти без фракционирования, да и отношение Ar^{36}/Ar^{38}, как правило, в метеоритах мало изменяется (в разных типах метеоритов) и близко к 1. Поэтому эту аномалию — высокое содержание по сравнению с Ar^{38} — пытались объяснить радиогенными процессами на Земле. Хорошо известно накопление аргона в некоторых радиоактивных минералах [18, 39]. Полагают, что реакции типа $K^{39}(n, \alpha)Cl^{36} \rightarrow \beta \rightarrow Ar^{36}$ или $Cl^{35}(n, \gamma)Cl^{36} \rightarrow \beta$, Ar^{36} могли идти в породах и таким образом радиогенный Ar^{36} мог попадать в атмосферу [1]. Но удивительно, что отношение Ar^{36}/Si в каменных метеоритах постоянно. Ar^{38}, по-видимому, в основном исключительно космического происхождения [2].

Формирование изотопного состава неона в атмосфере наименее ясно. В метеоритах (хондритах и железных) относительно больше Ne^{21} и Ne^{22} при отношении $Ne^{20} : Ne^{21} = 1 : 1$, тогда как в атмосфере резко преобладает Ne^{20} и отношение $Ne^{20} : Ne^{21} : Ne^{22} = 1 : 0{,}002 : 0{,}1$, при очень малом содержании Ne^{21}. Интересно, что в некоторых углистых и других метеоритах Мигеи, Мокой, Маррей, Пантер, Капета, Старое Песьяное [11, 22, 19, 32, 39] отношение изотопов неона приближается к атмосферному, например в метеорите Старое Песьяное, где, как мы видели, и отношение Ar^{36}/Ar^{38} такое же, как в атмосфере. Совпадение не случайное, но пока необъяснимое. В углистых хондритах по сравнению с нормальными хондритами относительно He^4 растет несколько содержание неона (Ричардтон, Маррей и др.). Вероятно, высокое содержание Ne^{21} и Ne^{22} в метеоритах связано с реакцией скалывания под влиянием космического излучения, что находится в частичной зависимости и от состава метеоритов [3].

Обнаружено, что некоторые радиоактивные минералы имеют более высокое содержание Ne^{21} и Ne^{22} по отношению к Ne^{20}, чем в атмосфере. Поэтому я считаю, что реакции типа $(\alpha, n)(\alpha, p)$, например, $O^{18}(\alpha, p)F^{21} \rightarrow \beta \rightarrow Ne^{21}$ или $Mg^{24}(n, \alpha)Ne^{21}$ и т. п., вносят свой вклад в состав атмосферы. Однако этот процесс значительно менее интенсивен, чем аналогичные процессы глубокого скалывания в метеоритах. Так, например, индуцирование Ne^{21} путем α-реакций не могло создать за все время жизни Земли и 1% от его содержания в атмосфере.

Несколько слов о природе тяжелых инертных газов — об изотопах криптона и ксенона в атмосфере. Отношение Kr/Xe в атмосфере равно 8 (по весу). В метеоритах это отношение неизвестно. Наиболее распространенные изотопы криптона — четные. По-видимому (по ограниченному числу данных — см. [13]), это имеет место и в газах метеоритов. У криптона, таким образом, не обнаружены аномалии изотопов. Можно считать, что весь криптон атмосферы — космического происхождения. Пай радиогенных процессов в смысле образования криптона на Земле ничтожно мал.

Значительно сложнее вопрос о формировании изотопного состава ксенона в атмосфере. Основная аномалия состоит в том, что нечетные изотопы Xe^{129}, Xe^{130} наиболее распространены. В составе ксенона вообще преобладают тяжелые изотопы.

По сравнению с нормальными хондритами в углистых (например, Ричардтон) или энстатитовых метеоритах (Индарх, Маррей) замечается некоторое обогащение газов ксеноном по сравнению с He^4. Интересно, что метеорит Абее, будучи облучен частицами высоких энергий, дал высокий выход Xe^{129}, но не Xe^{131}. Рейнольдс [28] полагает, что Xe^{129} образуется из

[1] Относительно высокое содержание Ar^{36} в метеоритах в значительной степени объясняется этой реакцией.

[2] Хотя на Земле известны процессы, где образуется Ar^{38} [18].

[3] В железных метеоритах отношение между изотопами неона равно 1. Содержание Ne^{21}, вероятно, зависит от содержания магния и др.

J^{129} ($T/2 = 1{,}7 \cdot 10^7$ *л*). Если с этим согласиться, то мы придем к ряду ограничений в представлениях о времени нуклеогенеза и т. п. Вместе с тем хорошо известно деление урана и тория, как спонтанное, так и на нейтронах, в минералах и породах Земли, и было найдено повышенное содержание ксенона в этих радиоактивных минералах. Но изотопный состав образующегося при этом ксенона значительно отличен от изотопного состава ксенона атмосферы. Многократные расчеты показали, что преобладающее среди этих процессов спонтанное деление урана и тория не могло внести за $5 \cdot 10^9$ лет, как и мы считали, более 0,5% ксенона от его современного содержания в атмосфере (это касается прежде всего изотопов Xe^{129}, Xe^{131}, Xe^{132} [5, 42, 43] (табл. 8).

Происхождение изотопов ксенона недостаточно выяснено. Что касается аномально высокого содержания Xe^{129} и Xe^{131}, то отношение Xe^{129}/Xe^{131} в нормальных хондритах такое же, как в атмосфере (соответственно 1 и 1,5). Только в энстатитовых хондритах отношение $Xe^{129}/Xe^{131} = 6{,}4$. В углистых метеоритах (Старое Песьяное, Капета и др.), в которых содержание ксенона вместе с He, Ne и Ar иногда превышает в 1000 раз их содержание в нормальных хондритах, отношение изотопов Xe^{129}/Xe^{131} не изменяется (отвечая вместе с тем атмосферному) и, как исключение, содержание Xe^{129} бывает еще выше (Абее, Индарх и др.) [1, 13, 20, 30, 43].

Нужно сказать, что, исходя из гипотезы об образовании Xe^{129} и других, в результате деления урана были попытки определения в метеоритах эквивалентного изотопа бария [22, 36]. Однако методы определения оказались недостаточно точными. Наконец допускали, что распространенность не «экранированного» Xe^{129} является нормальной, если представить, что Te^{128} и Te^{130} в процессе нуклеогенеза «экранировали» оба изотопа Xe^{129} и Xe^{131}. Мне незачем повторять, что инертные газы космического, радиогенного, ядерного происхождения, также как и вульгарные газы, в результате дегазации были вынесены на поверхность планеты.

О ХАРАКТЕРЕ ДЕГАЗАЦИИ

Итак, главная масса паров и газов в атмосфере Земли прошла через дегазацию легколетучей фракции мантии. Причем, как видно из табл. 9, за $5 \cdot 10^9$ лет жизни Земли дегазация вынесла на поверхность Земли в общем каждого газа или пара только $\sim 10\%$ его возможного содержания в мантии. Масса выплавленного материала, земная кора, в свою очередь, составляет еще меньше — 1% ($\sim 0{,}7\%$) мощности мантии. Эта неполнота выплавления и дегазации легкоплавкого и легколетучего материала мантией объясняет существование процессов выплавления и дегазации на Земле до наших дней. Основная масса газов, вынесенных в атмосферу Земли, по происхождению — космические или радиогенные. Другие газы, например частично инертные газы,— ядерного происхождения. Они и особенно некоторые их изотопы представляют исключительный интерес в качестве ключа для понимания истории образования атмосферы, но их масса составляет очень малую долю газовой оболочки. В глубинах Земли, например в областях верхней мантии, газы растворены в легкоплавкой фазе и, по-видимому, образуют одну фазу с силикатным расплавом. Вторая — газовая или паровая фаза возникает позже.

Вторая фаза, содержащая в надкритическом состоянии пары, газы и другие вещества очень агрессивного характера по отношению к породам, вероятно, возникает вблизи подкоровой области. Далее эта агрессивная фаза проникает в вещество коры, где H_2O позже дает пар, и, наконец, на поверхности Земли конденсируется. От поведения H_2O зависит распределение по вертикальному разрезу многих легколетучих веществ. Можно было экспериментально показать этот процесс на метеоритном веществе или горных породах путем их зонного плавления. Я не могу

Объект или процесс	Изотопы ксенона					
	124	126	128	129	130	131
Атмосфера	0,096	0,090	1,919	26,44	4,08	21,18
Спонтанное деление U^{238} *	—	—	—	—	—	3,3
Деление U^{235} на нейтронах *	—	—	—	4,9	—	13,0
Хондриты **						
Ричардтон	0,13	0,11	2,00	34,33	3,82	19,32
Маррей	0,13	0,11	2,17	27,53	4,25	21,41

* См. [23, 24, 38]. ** См. [28, 42].

останавливаться на этих экспериментах, тем более, что они достаточно нами описаны (см. [4, 7] и др.). Я хотел сделать лишь одно, как мне кажется, принципиальное замечание о характере самого процесса выплавления и дегазации мантии.

Благодаря тому что генераторы тепла (радиоактивные элементы) рассеяны были по всей массе вещества Земли (ныне мантии), разогревание холодной массы вещества Земли первоначально произошло геологически мгновенно. Главный пай радиогенного тепла, как можно считать [3], принадлежал K^{40}. Под действием радиогенного и гравитационного тепла в короткое время в планете развился процесс выплавления и дегазации материала земной коры. Кстати сказать, в земную кору было вынесено за всю историю Земли 12—15% K, 42—45% U и 60% Th от их содержания в Земле.

Что же этот процесс — в частности, именно дегазация — протекал и далее непрерывно, по линейному закону или по какому-то более сложному, апериодическому, нелинейному закону? Какова макрокинетика этого процесса? Мне кажется, что можно найти термодинамические основания, подкрепляющие представления об апериодичном, нелинейном характере этого процесса.

Во-первых, процесс поддерживался двумя основными источниками тепла — гравитационным и радиогенным, которые генерировали это тепло по разным законам. Далее, образование тепла радиоактивными элементами в свою очередь имеет свой, нелинейный характер. Теплопроводность пород мантии, а соответственно и распределение тепла, зависит, в частности, от температуры этих пород. Известно, например, что теплопроводность дунитов (вещество верхней мантии) при нагреве их от 0 до 200° понижается с $12{,}4 \cdot 10^{-3}$ *кал·см*$^{-1}$*·сек*$^{-1}$*·град*$^{-1}$ до $8{,}1 \cdot 10^{-3}$ *кал·см*$^{-1}$*·сек*$^{-1}$*·град*$^{-1}$, т. е. в 1,5 раза [14].

Эти закономерные процессы нарушались к тому же тепло-массо-переносом при выплавлении и дегазации из мантий вещества земной коры. Я не хотел бы формально изображать этот процесс и в связи с этим ограничусь здесь одним примером.

Допустим, как мы уже говорили выше, что теплопроводность пород мантии уменьшается с повышением температуры этих пород. Поэтому разогревание радиогенным теплом приведет к росту температуры мантии, малой теплопроводности и, следовательно, малой потери тепла излучением. В результате произойдет выплавление и дегазация легкоплавкой и легколетучей фракции мантии с выносом вещества на поверхность Земли. Вследствие этого тепло-массо-переноса тепло легко будет теряться с поверхности

Таблица 8

ксенона и криптона (в %)

Изотопы ксенона			Изотопы криптона					
132	134	136	78	80	82	83	84	86
26,89	10,44	8,87	0,354	2,278	11,56	11,56	56,90	17,37
23,3	33,0	40,4	—	—	—	2,96	11,06	85,98
20,7	32,6	28,8	—	—	—	16,0	29,0	55,0
23,56	9,13	7,60	—	Состав существенно не отличается от атмосферного				
26,09	9,94	8,37	—					

Земли (например, через H_2O). Произойдет понижение температуры мантии, а следовательно, и повышение ее теплопроводности, что поведет к охлаждению вещества мантии. Совершился цикл тепловых превращений. А затем этот тепловой процесс с какой-то интенсивностью повторяется вновь и вновь. Ни продолжительности этих циклов, т. е. темпа дегазации газов и паров, ни их масштаба пока рассчитать мы не можем, хотя с ними связано изменение мощности[1] атмосферы и эволюция состава атмосферы. Однако оценки этого времени в значительной мере носили бы произвольный характер.

Таблица 9

Дегазация за $5 \cdot 10^9$ лет

Компоненты	Содержание в мантии, *г*	Общее содержание в атмосфере и гидросфере, *г*	Потеряно мантией при дегазации, %
H_2O	$2 \cdot 10^{25}$	$1{,}5 \cdot 10^{24}$	7,5
Na	$8 \cdot 10^{22}$	$3{,}8 \cdot 10^{21}$	5,0
C	$1{,}6 \cdot 10^{24}$	$2{,}2 \cdot 10^{22}$	1,5
Cl	$2{,}8 \cdot 10^{23}$	$2{,}6 \cdot 10^{22}$	9,5
S	$7{,}2 \cdot 10^{25}$ *	$7{,}4 \cdot 10^{21}$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$
Ar	$7 \cdot 10^{20}$	$6{,}5 \cdot 10^{19}$	9,5
He^4	$3 \cdot 10^{19}$	$3{,}6 \cdot 10^{15}$	—

* Принято содержание серы в метеоритах 1,8% (вместе с троилитовой фазой).

Естественно полагать, что наиболее интенсивным процесс дегазации был в начале жизни планеты. Но в истории эволюции нашей планеты имели место события, которые совершенно преобразовали атмосферу, изменили солевой состав океана, лик Земли. Это связано всецело с появлением стабильных количеств кислорода в результате фотосинтеза. В результате появилась масса кислорода, которого ранее в таком количестве не было. CO, CH_4, NH_3 исчезли из атмосферы и гидросферы в результате окисления. Образовался озоновый экран. Увеличилось содержание N_2 в атмосфере за

[1] При малой мощности атмосферы усиливалось бы космическое облучение, которое привело бы к образованию высокомолекулярных органических веществ. Это не безразлично для понимания возникновения жизни.

счет окисления NH_3. CO_2 из атмосферы начала извлекаться вследствие ее потребления растениями. Изменился состав морской воды, во-первых, из-за изменения карбонат-бикарбонатного буфера и, во-вторых, в океане образовались сульфаты вследствие окисления S, H_2S и других соединений. Образовалась биосфера, и в эволюции Земли произошел крупный переворот. По сумме всех геохимических и биологических данных этот процесс произошел где-то на грани $3 \cdot 10^9$ лет тому назад. Причем, по-видимому, в геологическом понимании событий — очень быстро. Дело в том, что в настоящее время весь O_2 атмосферы полностью оборачивается в 5000 лет. Мы должны сделать некоторые поправки на экспансию организмов, особенно морского фитопланктона, и т. п. Но это в геологическом смысле слова — мгновенный процесс.

Кратко подводя итог всему изложенному, можно сказать, что состав атмосферы непрерывно, но медленно изменялся и в известной мере регулировался не только процессом дегазации, но и теми физическими и химическими силами, которые действовали на поверхности Земли, например изменением температуры (остыванием) поверхности. Можно совершенно схематически представить основные этапы в эволюции состава атмосферы (табл. 10).

Таблица 10

Схема основных этапов эволюции атмосферы

Температура поверхности Земли, °С	Состав атмосферы	
	главные компоненты	второстепенные компоненты
100	H_2O	N_2, NH_3, $B(OH)_3$, CO, CO_2, CH_4, HCl, HF, инертные газы и др.
100	N_2	CO_2, CO, CH_4, O_2, инертные газы
10—20	O_2, N_2	Ar, CO_2 и др.

Таким образом, мы можем разделить историю атмосферы на три фазы— древнюю (пары воды), переходную (азотная атмосфера) и современную (оксисферу).

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

Литература

1. А. П. Виноградов. Геохимия изотопов.— Вестн. АН СССР, 1954, № 5.
2. А. П. Виноградов. Возникновение биосферы.— Труды Междунар. симпозиума «Возникновение жизни на земле». М., 1957, Изд-во АН СССР, 1959.
3. А. П. Виноградов. Химическая эволюция Земли. Чтение им. В. И. Вернадского, I. Изд-во АН СССР, 1959.
4. А. П. Виноградов. О происхождении вещества земной коры.— Геохимия, 1961, № 1.
5. А. П. Виноградов. Атомные распространенности химических элементов Солнца и каменных метеоритов.— Геохимия, 1962, № 4.
6. А. П. Виноградов. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.
7. А. П. Виноградов. Происхождение оболочек Земли.— Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 11.
8. А. П. Виноградов, А. Л. Девирц, Э. И. Добкина. Увеличение содержания радиоуглерода в результате ядерных взрывов.— Докл. АН СССР, 1961, 137, № 3.

9. А. П. Виноградов, И. К. Задорожный, К. Г. Кнорре. Об аргоне в метеоритах.— Метеоритика, 1960, вып. XVIII.
10. А. П. Виноградов, И. К. Задорожный, К. П. Флоренский. Содержание инертных газов в Сихотэ-Алинском железном метеорите.— Геохимия, 1957, № 6.
11. Э. К. Герлинг, Л. К. Левский. О происхождении инертных газов в каменных метеоритах.— Докл. АН СССР, 1956, 110, № 5.
12. В. Г. Хлопин, Э. К. Герлинг. Новые данные о геохимии инертных или благородных газов.— Докл. АН СССР, 1948, 61.
13. E. Anders. Meteorite age.— Rev. Modern Physics, 1962, 34, N 2, 287.
14. F. Birch, H. Clark. The thermal conductivity of rocks and its dependence upon temperature and composition.— Amer. J. Sci., 1940, 238, 629.
15. G. Boato. The isotopic composition of H and C in the carbonaceous meteorites.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 6, 209.
16. H. Brown. Rare gases and the formation of the Earth's atmosphere. The Atmospheres of the Earth and Planets. Chicago, 1952.
17. K. F. Chackett, D. G. Tuck. Trans. Faraday Soc., 1957, 53, 1652.
18. P. E. Damon, J. L. Kulp. Inert gases and the evolution of the atmosphere.— Geochim. et cosmochim. acta, 1958, 13, 280.
19. P. Eberhardt A. Ne in some stone meteorites.— Z. Naturforsch., 1961, 16a, 236.
20. R. A. Fish, G. G. Goles. Ambient Xe. A key to the history of meteorites.— Nature, 1962, 196, N 4849.
21. T. Kirsten, D. Krankowsky, J. Zähringer. Edelgase und Kalium-Bestimmungen an einer grösseren Zahl von Steinmeteoriten.
22. D. Krummenacher, C. M. Merrihue, R. O. Pepin, J. H. Reynolds. Meteoritic Kr and Ba versus the general isotopic anomalies in meteoritic Xe.— Geochim. et cosmochim. acta, 1962, 26, 231.
23. C. M. Merrihue. Excess Xe^{129} in chondrites from the Bruderheim meteorites.— J. Geophys. Res., 1962.
24. C. M. Merrihue, R. O. Pepin, J. H. Reynolds. Rare gases in the chondrites Pantar.— J. Geophys. Res., 1962.
25. A. Polanski. Geochemia izotopon. Warszawa, 1961.
26. J. H. Y. Poole. The evolution of the atmosphere.— Scient. Proc. Roy. Dublin Soc., 1941, 22, 345.
27. K. Rankama. A calculation of the amount of weathered rock.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 5.
28. J. H. Reynolds. Isotope composition of primordial Xe.— Phys. Rev., 1960, 4, 351.
29. W. W. Rubey. On the history of the oceans.— Bull. Geol. Soc. America, 1951, 62.
30. P. Singer. Bestätigung des abnormal hohen Gehaltes an Xe^{129}, Richardton.— Z. Natuforsch., 1960, 15a, 748.
31. L. J. Spitzer. Atmospheres of the Earth and Planets, 1947.
32. H. Stauffer. Primordial Ar and Ne in carbonaceous chondrites and weilites.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, 24, 70.
33. J. J. Stevenson. Chemical state of the nitrogen rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1962, 26, 797.
34. H. E. Suess. Häufigkeit der Edelgase auf der Erde und den Kosmos.— J. Geol., 1949, 58, 600.
35. K. K. Turekian. The terrestrial economy of He and Ar.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, 17, 37.
36. Umemoto.— J. Geophys Res., 1962, 67, 375.
37. H. Urey, H. Craig. Th[illegible]position of the stone meteorites and the origin of the meteorites.— Geochim. [illegible]osmochim. acta, 4, N 1/2, 1953.
38. R. K. Wanless, H. G. Thode. The fission yields of isotopes of xenon and krypton in the neutron fission of U^{235} and U^{238}.— Canad. J. Phys., 1955, 33, N 9, 541.
39. G. W. Wetherill. Variations of the isotopic abundance of Ne and Ar extracted from radioactive minerals.— Phys. Rev., 1954, 96, N 3, 679.
40. A. T. Wilson, G. J. Ferguson. Origin of terrestrial T.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, 18, 273.
41. F. Wlotzka. Untersuchungen zur Geochemie des Stickstoffs.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, 24, 106.
42. M. G. Young, H. G. Thode. Absolute yields of the Xe and Kr isotopes U^{238} spontaneous fission.— Canad. J. Phys., 1960, 38, N 1.
43. J. Zähringer, W. Gentner. Zum Xe^{129} in dem Meteorites Abee.— Z. Naturforsch., 1960, 15a.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II

1964

Э. Садецки-Кардош (Венгрия)

СТРУКТУРЫ ПОРОД И ИЗМЕНЕНИЕ РЕЖИМА ЛЕТУЧИХ В ХОДЕ ЭВОЛЮЦИИ ЗЕМЛИ

Я хотел бы выступить на празднования юбилея Вернадского — основателя современной геохимии, исследователя истории химических элементов в природе — с некоторыми данными, относящимися к земной истории летучих элементов.

Используя лишь обычные минералогические и химические методы исследования, трудно разобраться в общей картине поведения летучих в эндогенных породах. Анализ химических и минералогических составов предоставляет ценные сведения относительно летучих, участвующих в процессах при низкой и умеренной температурах. Однако эти сведения менее пригодны для оценки изменения режима летучих при высоких температурах, так как не существует кристаллических решеток с большими количествами летучих, устойчивых при высоких температурах.

Однако структуры изверженных пород в значительной степени зависят от количества и поведения летучих даже при высоких температурах. При падении температуры они длительное время в значительной степени сохраняют свои особенности. Некоторые структурные реликты хорошо сохраняются даже в породах, претерпевших умеренный метаморфизм. Таким образом, структуры эндогенных пород представляют большой интерес при оценке содержания летучих в магмах.

Количественный анализ структур изверженных пород, зависящих от многих факторов, долгое время представлялся безнадежно сложной проблемой. Экспериментальное воспроизведение магматических структур отчасти невозможно из-за требуемого для этого большого интервала времени. Однако уже сейчас можно подойти к решению этой проблемы путем правильного определения и классификации главных факторов и путем корреляции наблюдений, расчетов и экспериментов. На этой первой стадии следовало бы показать возможности, пути и значение такого анализа, а все количественные данные рассматривать только как грубые оценки. Особенно необходимо провести экспериментальное определение интервалов плавления многокомпонентных систем, содержащих различные «соизмеримые» количества летучих. Первоначальная температура магмы в настоящей работе принимается во всех случаях равной 1200°. (В этом предположении в скрытой форме отражено влияние многих факторов: например, изменения скорости течения или площади распространения лавовых потоков могут быть скорректированы изменением начальной температуры.)

Эта проблема исследовалась автором в течение многих лет с различных точек зрения. Соотношения размеров различных комагматических минералов, возможность и методы количественных исследований струк-

тур изверженных горных пород, проблемы затвердевания магмы в связи со структурами пород — все это было предметом структурных исследований. На этой основе, наконец, стала возможной прямая корреляция структур пород детально исследованных магматических тел с соответствующими кривыми охлаждения. Результаты этих работ и суммированы ниже.

Сначала рассмотрим структурные диаграммы, используемые при нашей работе. Эти диаграммы выражают «кумулятивно» распределение размеров зерен (их длинных осей, по микроскопическим данным), представленное отдельно для всех минеральных видов или вместе (рис. 1).

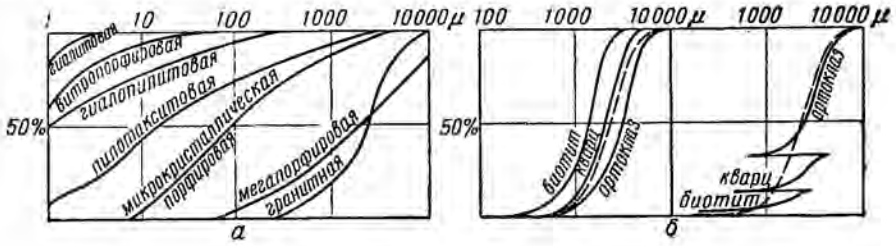


Рис. 1. Распределение размеров зерен:

а — основных типов структур магматических горных пород (по длинным осям); *б* — одного гранита с полным минералогическим анализом (полная петрографическая диаграма) в двух изображениях: слева — отдельно для минералов и породы, справа — суммирование этих кривых для породы в целом

Таким же образом могут быть охарактеризованы короткие оси для структур с видимыми порфировыми кристаллами и с предпочтительными размерами двух основных сечений [1]. Этим методом можно показать все имеющие решающее значение характерные особенности структур. Таким образом, полные структурные диаграммы дают точную количественную минералогическую характеристику пород.

На основе теплопроводности были рассчитаны кривые охлаждения для различных масс при различных расстояниях от контакта в глубь интрузивного тела; при этом принимались различные значения перепада температур магмы и окружающей среды. В качестве модели была взята андезитовая магма при начальной температуре 1200° и вмещающая порода — глинистый сланец.

Некоторые основные результаты суммированы на рис. 2. Показано, что кривые охлаждения для небольших магматических тел (например, маломощных даек) лежат в области более низких температур и имеют более крутой наклон, чем в случае больших масс. С увеличением массы скорость охлаждения становится более постоянной, а кривая охлаждения более ровной. Для даек видимая масса магмы, определяемая по их мощности, часто меньше реальной, рассчитываемой с учетом всей массы, прошедшей через дайку.

С увеличением начальной температуры окружающей среды, т. е. с увеличением глубины, точки перегиба на кривых перемещаются по направлению к более высоким температурам и меньшим интервалам времени. При одинаковом расстоянии от контакта кривые для меньших магматических тел и более высоких температур окружающей среды подобны кривым более крупных тел в контакте с породами, находящимися при более низких температурах: увеличение магматической массы вдвое эквивалентно возрастанию температуры окружающей среды приблизительно на 200°.

[1] Однако представление диаграмм для коротких осей обычно излишне, так как существуют постоянные соотношения между длинными и короткими осями отдельно для вкрапленников и микролитов.

Влияние расстояния от контакта значительно только для ранних стадий охлаждения. Нужно различать истинное первоначальное и кажущееся конечное расстояние от контакта.

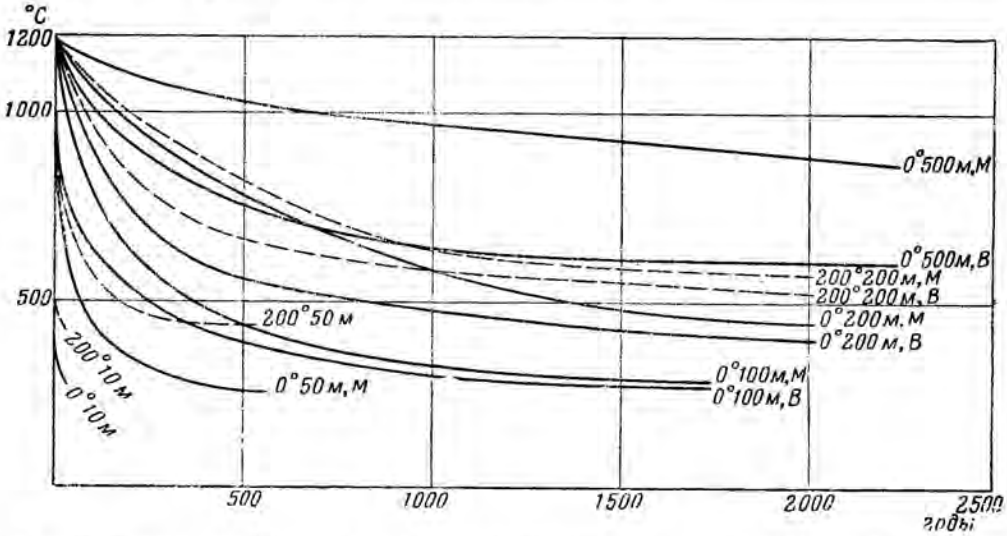


Рис. 2. Кривые охлаждения для различных магматических масс (диаметр в *м*), расстояний от контакта (*М* — средняя и *В* — приконтактовая части) и первоначальной температуры вмещающих пород

Таким образом были рассчитаны кривые охлаждения для различных геологически хорошо изученных магматических тел и определены соответствующие кривые распределения размеров зерен. На рис. 3 показаны некоторые кривые распределения размеров зерен и соответствующие им кривые охлаждения. На рис. 4 приведены некоторые характерные кривые распределения размеров зерен для различных магматических тел (лавовых потоков, даек, лакколитов).

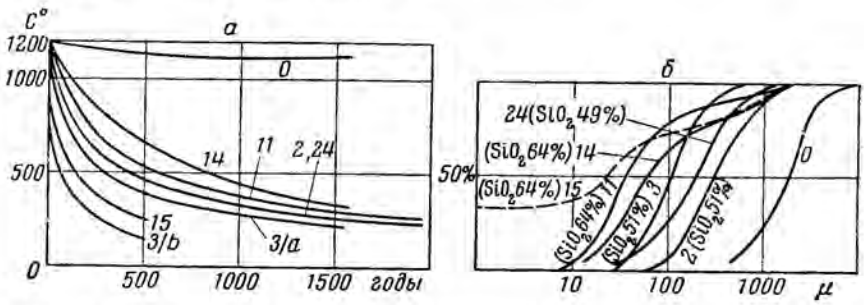


Рис. 3. Согласованные кривые охлаждения (*а*) и распределения размеров зерен (*б*) для пород с различным содержанием SiO_2 (порядковые номера кривых на рис. 3 и 4 одинаковые)

Но распределение размеров зерен изменяется также в зависимости от химического состава магмы. Путем сравнения кривых для химически различных магматических тел или кривых для химически отличных частей одного и того же тела были количественно оценены основные эффекты, вызванные изменением состава от риодацитового до базальтового. Было найдено, что при уменьшении содержания SiO_2 на 1% значение медианы распределения размеров зерен возрастает приблизительно на 0,07 порядка (в логарифмическом масштабе). Увеличение содержания H_2O или

CO_2 на 1% приводит к увеличению этого значения приблизительно на 0,14 и 0,10 порядка соответственно (рис. 5). Увеличение размеров зерен, обусловленное щелочами, еще не определено количественно. Влияние других главных химических компонентов в этом отношении, по-видимому, очень незначительно.

Эти соотношения позволяют приблизительно определять глубину формирования интрузии, если грубо известен геотермический градиент. Кроме того, они делают возможным приближенное определение содержания летучих в магме, если известны другие факторы.

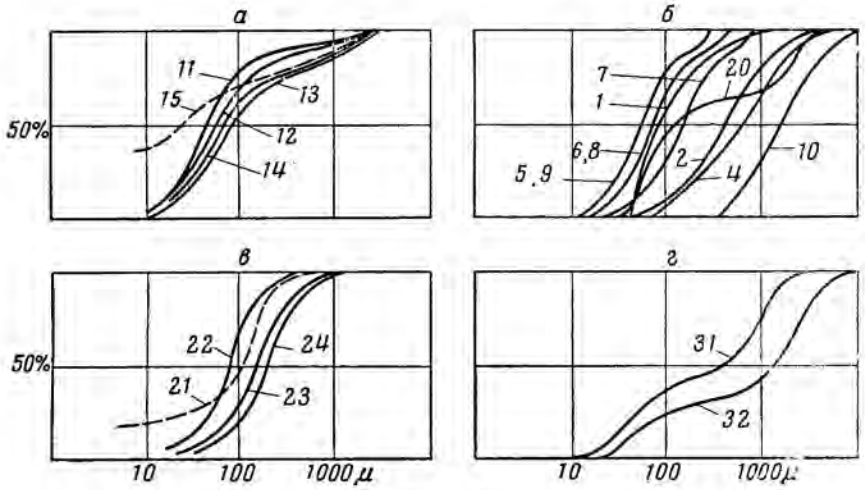


Рис. 4. Кривые распределения размеров зерен

а—риодацитовой лакколит и дайка, Чоди-хедь, Диназуг, Венгрия; размеры лакколита 800×800×150 *м*, глубина интрузии 350 *м*, содержание SiO_2 64—65%; номера кривых: *11* — H_2O 3,2%, расстояние от контакта лакколита 0—5 *м*; *12* —H_2O 3,2%, расстояние от контакта лакколита 6—11 *м*; *13* — H_2O 3,2%, расстояние от контакта лакколита 18—23 *м*; *14* — H_2O 2,3%, расстояние от контакта лакколита 139—144 *м*; *15*— H_2O 3%, центральная часть дайки мощностью 30 *м*

б — карбонатный андезитовый лакколит и дайка Айнач-хедь и Бороштянтето, Матра, Венгрия; размеры лакколита 1000×800×150 *м*, глубина интрузии 500 *м*, содержание SiO_2 50—52%; номера кривых: *1* — H_2O 8%, CO_2 5%, расстояние от кровли лакколита 11 *м*; *2* — H_2O 4%, CO_2 4%, расстояние от кровли лакколита 36 *м*; *4* — H_2O 9%, CO_2 4%, расстояние от кровли лакколита 76 *м*; *5* — H_2O 7%, CO_2 2%, дайка мощностью 12 *м*, расстояние от контакта 1 *м*; *6* — H_2O 8%, CO_2 1%, дайка мощностью 12 *м*, расстояние от контакта 3 *м*; *7* — H_2O 6%, CO_2 5%, дайка мощностью 12 *м*, расстояние от контакта 5 *м*; *8*—H_2O 6%, CO_2 5%, дайка мощностью 12 *м*, расстояние от контакта 6 *м*; *9*—H_2O 6%, CO_2 2%; дайка мощностью 12 *м*, на 16 *м* ниже угольного пласта; *10* — H_2O 8%, CO_2 10%; окончание дайки мощностью 2 *м* в угольном пласте; *20* — H_2O 5%, CO_2 1%, дайка мощностью 20 *м*, расстояние от контакта 10 *м*

в—плагиоклазовый платобазальт, Кабхедь, Венгрия; размеры магматического тела, 100 × ×27000 × 3000 *м*, SiO_2 49%, H_2O 0,5%; номера кривых: *21* — 20 *м* ниже первоначальной поверхности; *22* — 35 *м* ниже первоначальной поверхности; *23* — 48 *м* ниже первоначальной поверхности; *24* — 58 *м* ниже первоначальной поверхности;

г—поток трахибазальта 1949 г.-южный склон Этны; ширина 18 *м*, глубина 4—5 *м*, SiO_2 48%, K_2O+ Na_2O ~ 5—6%, H_2O 0,1%; номера кривых, *31* — 0,7 *м* ниже поверхности; *32* — 3,5 *м* ниже поверхности

Однако эти соотношения теряют ценность в случае: 1) если магма очень жидкая (например, основная), так как при этом сильно возрастает возможность гравитационной кристаллизационной дифференциации; 2) если размер зерен изменен вторичными метасоматическими или метаморфическими процессами. Метасоматические изменения приводят к нарушению закономерных соотношений размеров зерен различных породообразующих минералов. Для многих гранит-порфиров, всех гипо- и метамагматитов характерен такой метасоматоз. В результате метаморфизма остаются

только реликты минералов, имевших крупные размеры зерен, в пределах их неизмененных участков.

В свете этих структурных исследований представляется, что содержание летучих компонентов в магме очень изменчиво. Сильно расходящиеся оценки (0—20%), суммированные недавно Ингерсоном [8], отражают главным образом различные реально существующие магматические типы, а не являются ошибочными или противоречивыми. Были выделены наиболее очевидные магматические типы: ортомагмы, первоначально бедные летучими; гипомагмы, обогатившиеся летучими на более высоких уровнях; гипотетические гидромагмы, первоначально содержавшие значительные количества летучих; метамагматические породы, повышенное содержание летучих в которых обусловлено более поздними процессами. В последующем изложении под «первичным» содержанием летучих автор понимает только то их количество, которое магма имеет в момент своего анатектического образования из пород.

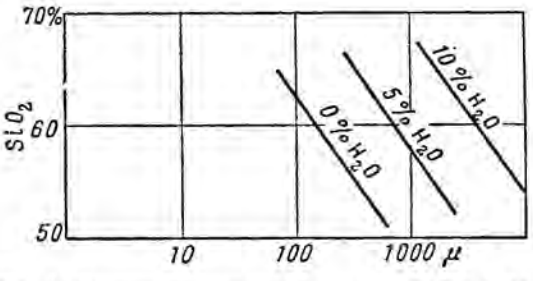


Рис. 5. Смещение медианы размеров зерен в зависимости от содержания SiO_2 и H_2O для субщелочных лав (от риодацитов до базальтов)

Было найдено, что первичное содержание летучих в сиалических анатектических магмах не превышает 2 вес.%. Это следует также из того, что анатексис происходит главным образом в породах гранулитовой и амфиболитовой минеральных фаций, содержащих в большинстве случаев около 0,5% летучих. Однако очень грубозернистые магматические породы типа ромбен-порфиров, лаурдалитов, некоторых нордмаркитов и т. д. грабена Осло с фенокристами около 20—40 *мм* в диаметре являются продуктами кристаллизации магм с содержанием H_2O, превышающим 5—8%.

Того же порядка низкие значения содержания летучих найдены, по структурным данным, для нормальных интрузивных симатических (габброидных) пород. О содержании летучих в симатических базальтовых породах можно судить также по их шлаковой структуре. Шлаки главным образом встречаются в ограниченной зоне, в пределах приблизительно 0,5—2 *м* ниже первоначальной поверхности лавы. Они являются продуктом лавы, пересыщенной летучими, накопившимися и сохранившимися в расплаве под охлажденной и поэтому вязкой коркой. Степень пересыщения можно оценить по объему пор: 20 об.% пор соответствует 0,4 вес.% воды при температуре 1200° и давлении 10 *атм*. Так как, по данным Хитарова с сотрудниками [3], базальтовый расплав растворяет около 2,5 вес.% воды на поверхности и это значение мало зависит от температуры, пересыщение вулканических шлаков обусловлено уменьшением массы расплавленной фазы в процессе кристаллизации, а не понижением температуры. Таким образом, содержание воды в шлаковой лаве равно 2,9%, а среднее содержание летучих в лаве менее 2,5%.

Из этих данных можно рассчитать также первичное содержание летучих в основании магматической колонны. Равенство свободных энергий и парциальных давлений летучих, характеризующее равновесие в магматической колонне, может быть достигнуто только в том случае, если содержание летучих резко убывает с увеличением глубины. Расчеты и диаграммы Кеннеди [9] ясно демонстрируют эти соотношения. Поэтому, хотя растворимость воды увеличивается с возрастанием давления (и глубины), как показано Хитаровым [3], магматическая колонна может

содержать на глубине меньше летучих компонентов по сравнению с поверхностью, а среднее содержание летучих в колонне будет менее 2%. Однако в процессах интенсивной вулканической деятельности равновесие может сильно нарушаться: газы скапливаются в верхних частях магматической колонны и вызывают резкое повышение давления и извержения.

Первичное содержание воды в мантии можно оценить, например, по продуктам начального ультраосновного магматизма геосинклиналей. Большое количество этих интрузивных пород серпентинизировано и высокое содержание воды в них обязано главным образом процессу положительной трансвапоризации из вмещающих пород, насыщенных водой. Однако встречаются также и «сухие» перидотитовые породы, структурные признаки которых, по-видимому, не указывают на высокое первичное содержание воды.

На основании других соображений А. П. Виноградов [1] нашел, что количество H_2O в мантии равно $2{,}1 \cdot 10^{25}$ *г*. Так как масса мантии оценивается в $4 \cdot 10^{27}$ *г*, это значение соответствует 0,5 вес.%. Принимая очень вероятную точку зрения Виноградова и его сотрудников, что вода магмы представляет собой продукт окисления водорода, метана и аммиака вблизи поверхности [1], можно считать, что содержание водорода в глубинной магме составляет около $^1/_9$ содержания воды.

Приведенные выше данные позволяют оценить общее содержание водорода в настоящее время в Земле, экстраполируя данные на ядро согласно моделям Гольдшмидта — Таммана, Лодочникова—Рамзея и Куна—Риттмана. Следующие значения, выраженные в вес. % относительно всей массы Земли, дают представление о содержании водорода:

Атмосфера — гидросфера — сиалическая кора	0,0054
Мантия	0,11—0,22
Ядро	0,5—4,5
Общее содержание . . .	0,61—4,72

Все эти выводы о содержании летучих в породах относятся к более молодому геологическому времени. Петрографические особенности самых древних известных эндогенных пород, для которых установлен возраст порядка 3500 млн. лет (по данным советских, английских и американских определений абсолютного возраста), не отличаются заметно от особенностей соответствующих более молодых пород. Немногочисленные структурные данные, известные нам, по-видимому, указывают на приблизительное постоянство эндогенных процессов формирования пород, по крайней мере в течение последних 3500 млн. лет. Если не предполагать больших отличий этих процессов в более древнее время, то можно утверждать, что содержание летучих в магме и, таким образом, во всей Земле, не должно было заметно отличаться от современного.

Исследование структур пород приводит к некоторым замечательным следствиям, касающимся самого древнего периода (до 3500 млн. лет тому назад). Работы Виноградова и его сотрудников [1] по применению метода «зонного плавления» пролили свет на процессы формирования базальтового слоя коры: его можно интерпретировать как продукт селективного плавления мантии.

Но как образовались сиалические платформы коры? В большинстве случаев их считают продуктом гравитационной кристаллизационной дифференциации (ГКД) вещества мантии или базальтового слоя.

Однако наши структурные исследования изверженных пород показывают, что значение ГКД в петрологии сильно переоценено. Только в ус-

[1] Имеется в виду окисление водорода, метана и аммиака, поступающих при дегазации из мантии.— *Прим. ред.*

ловиях очень жидкой щелочной базальтовой лавы, главным образом в приконтактовых участках можно найти примеры значительной ГКД в пределах незначительных расстояний. Такие примеры ГКД молодой лавы Этны приведены на рис. 4. В обычных базальтовых потоках (например, Кабхедь, западная Венгрия, рис. 4,*в*) мощностью около 100 *м* химический эффект ГКД не превышает максимум 2% содержания SiO_2. Даже в классических ярких примерах ГКД — в крупных лополитах и лополитоподобных телах, таких, как Бушвельдский и Скаергаардский массивы, описанных Уокером, Уэйджером [13] и их сотрудниками, доказанное максимальное различие, вызванное ГКД, не превышает в случае SiO_2 10 вес. %, хотя этому и способствует большая длительность процесса дифференциации, приводящая к появлению различий химического состава даже у одних и тех же минеральных видов.

Разделение гранитных и норитовых пород в этих лополитах и риолитов и базальтов в вулканах типа Геклы может быть результатом более сложных процессов. В случае лополитов эта дифференциация представляет, по-видимому, нормальную последовательность интрузивной деятельности, связанной с системой глубинных разломов, достигающих симатического слоя. Селективная миграция компонентов с низкими ионными потенциалами (например, летучих и щелочей) в направлении зон пониженного давления приводит к пересыщению летучими прежде всего базальтового слоя, который, согласно данным Хитарова [3], растворяет меньшие количества воды, чем сиалический расплав. Активизация магмы обусловлена подъемной силой свободных, т. е. превысивших концентрацию насыщения, летучих.

В периодически действующих вулканах (например, типа Геклы) кислые, даже риолитовые извержения часто предшествуют основным. Летучие и щелочные компоненты с низкими ионными потенциалами, отделяющиеся частично из глубинных частей магмы путем ионного переноса и частично в результате селективной мобилизации из вмещающих пород в процессе положительной трансвапоризации, очевидно, накапливаются главным образом на значительно более высоких уровнях в каналах. Они могут образовать даже отдельные зоны, например, в поперечной системе разломов. (В третичном вулканическом поясе Карпат андезиты наблюдаются главным образом вдоль основных продольных сбросов, параллельных общему простиранию структуры, а риолиты — вдоль поперечных, как показано Малеевым и Панто.)

Эти кислые извержения не представляют так называемую «кислую остаточную магму». Гипотеза извержения такого «кислого остатка» кажется вообще неприемлемой: кислая часть магмы обычно наиболее легкая и поэтому является относительно ранним продуктом извержения. Извержения так называемых «кислых остаточных расплавов» могут представлять в основном вещество, мобилизованное из вмещающих пород интрузивных каналов и систем разломов; подобные извержения становятся преобладающими в результате максимального прогрева вмещающих пород в конце интрузивного цикла.

Поэтому предполагают, что разделение кислой и основной магмы обычно контролируется не гравитационным осаждением ранних тяжелых кристаллов, а подъемом подвижных компонентов с низкими ионными потенциалами, чему способствует выжимание. Такое разделение можно даже непосредственно наблюдать, например, в некоторых вертикально полосчатых андезитах.

Богатая летучими кислая часть становится нерастворимой в бедной летучими основной порции. Эта богатая летучими кислая порция расплава вследствие своей большей текучести выжимается быстрее и отделяется от основной с образованием ритмической флюидальной структуры.

Невозможность отделения в большом масштабе риолитового расплава из базальтовой магмы путем ГКД — даже в результате фракционной кристаллизации — можно доказать также теоретически. 1. Вязкость магмы увеличивается с глубиной (давлением). Таким образом, гравитационное осаждение кристаллов в глубинных магматических камерах в значительной степени затруднено. 2. Из основной массы базальтового расплава образуются плагиоклаз + пироксен + магнетит и только небольшое количество минералов риолитов (щелочные полевые шпаты и кварц). Чистая пироксен-плагиоклазовая двухкомпонентная система приводит даже к эвтектике. 3. Основная часть базальтовой магмы должна быть уже почти полностью закристаллизованной и, таким образом, не способной к интенсивной миграции в то время, когда от нее отделяется незначительное количество богатого щелочами остатка. 4. То, что изливающиеся на поверхность базальтовые лавы почти полностью жидкие, доказывает отсутствие в магматической камере далеко зашедшей кристаллизации. Наоборот, эта камера является местом анатектического плавления.

Вывод: нельзя допустить большую роль ГКД на глубине.

Таким образом, образование сиалических платформ нуждается в ином объяснении. До сих пор думали, что для выделения сиалических континентальных щитов требуется высокотемпературная стадия целиком расплавленной Земли. Но высокая температура способствует диссипации — быстрой потере газов. Высокая температура всей Земли привела бы к образованию главным образом «сухих» вязких кислых расплавов, миграция которых была бы очень затруднена. Формирование сиалических плит требует высокого содержания летучих и, следовательно, низких температур в противоположность только что изложенной точке зрения.

Согласно всем хорошо обоснованным геогенетическим теориям нужно также допустить более высокое содержание летучих в самый ранний период истории Земли. Независимо от того, примем ли мы солнечное или холодное происхождение, необходимо предположить, что первичное вещество было богато водородом и гелием. Однако петрологические следствия высокого начального содержания летучих в Земле до сих пор внимательно не рассматривались. Следовательно, необходимо критическое рассмотрение геогенетических моделей, принимающих во внимание громадную роль летучих в исходном веществе Земли.

Прежде всего геогенетические модели, «богатые летучими», характеризовались изменениями температуры, массы и объема в зависимости от времени (рис. 6), выведенными из расчетов Аллана и Джекобса. К расчетам распределения температуры необходимо сделать некоторые дополнения согласно первоначально неучитываемому эндотермическому эффекту диссипации, экзотермическому эффекту короткоживущих радиоактивных элементов и тепловому эффекту отделения «пневматосферы». Время дифференциации коры принято 4500 млн. лет (по Гоутермансу).

Нужно рассмотреть три группы таких моделей богатой летучими Земли.

1. Высокотемпературные модели, предполагающие солнечное происхождение планеты (Эйкен, Ван Беммелен, Кун, Риттманн и др.)—это модели, характеризующиеся сжатием Земли. Согласно расчетам Келвина, охлаждение первозданного высокотемпературного шара, не содержащего радиоактивные элементы, происходит быстро, за период порядка 30 млн. лет. Так как диссипация возрастает с увеличением температуры, то для этих моделей характерны интенсивная ранняя диссипация и соответствующее быстрое охлаждение. Это приводит к предположению о Земле, в значительной степени лишенной летучих и дифференцированной уже в самые ранние этапы, еще до 4500 млн. лет назад, с ранним завершением разделения коры и мантии (рис. 6,*а*). Некоторые петрологические следствия этой модели уже обсуждались отдельными авторами. При образовании конти-

нентальных плит предполагалась большая роль главным образом ГКД. Эти модели несовместимы с изложенными выше выводами, касающимися ГКД.

2. Модель расширяющейся Земли. Можно различать две основные группы вариантов:

а) варианты с неясно определенным (приблизительно постоянным) химическим составом и постоянной гравитацией (Джоли, Бэйли, Виллис, Кирш, отчасти Гильгенберг), которые не являются моделями с большим содержанием летучих и поэтому не рассматриваются нами здесь;

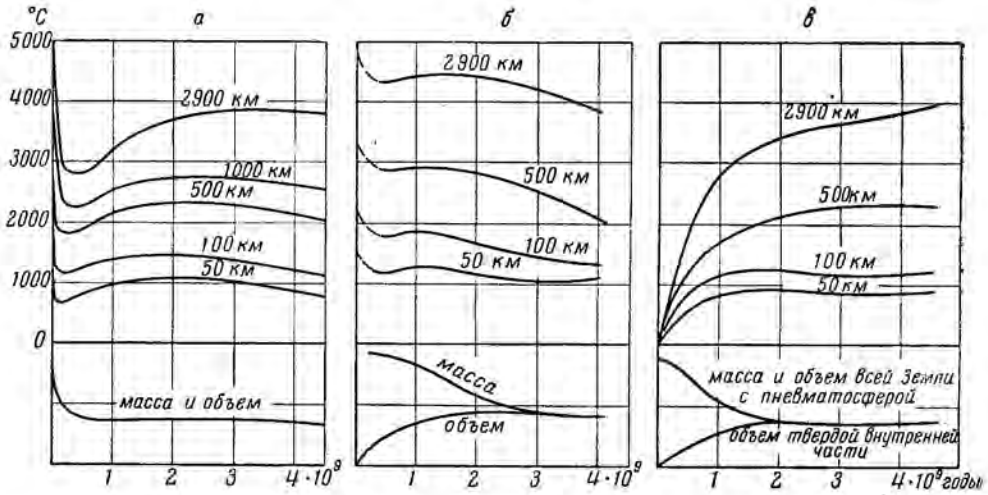


Рис. 6. Изменение температуры, массы и объема в зависимости от времени для некоторых геогенетических моделей

а — горячая модель с неизменной гравитационной постоянной и постоянным содержанием летучих; *б* — модель с уменьшающейся гравитационной постоянной; *в* — модель «расширения — сжатия»

б) варианты с очень большой первоначальной гравитационной постоянной (Дирак, Джильберт, Фишер, Эдьед, Дик, Роде). В первое время первичный химический состав для этих моделей не конкретизировался, но Эдьед тщательно исследовал вариант солнечного происхождения и, следовательно, допустил исходный состав с большим содержанием летучих. Для этих вариантов нужно предположить значительно более высокое, чем в настоящее время, давление в глубинах в первые сотни миллионов лет. В соответствии с этими моделями будут сильно задержаны диссипация газов и, таким образом, охлаждение Земли, а следовательно, и дифференциация коры и мантии. Поэтому они приводят к позднему возникновению «новейших» процессов образования пород и являются самыми горячими из рассматриваемых моделей (рис. 6, *б*). Они нуждаются еще в строгом обсуждении с петрологической точки зрения. В любом случае петрологические следствия этих вариантов с двумя переменными: уменьшающейся гравитационной постоянной и уменьшающимся содержанием летучих — особенно трудно оценить. Сложное влияние этих до сих пор не проанализированных факторов и синхронных с ними очень высоких значений температуры и давления остается еще нерешенной проблемой. Некоторые соображения по этому поводу приведены ниже.

3. Модели внесолнечного холодного происхождения с постоянной гравитацией (Шмидт, Вайцзеккер, Кейпер, Латимер, Браун, Юри, Рингвуд) предполагают магматическую дифференциацию сиаля и симы; следовательно, они требуют

возрастания температуры по крайней мере до точки плавления симатических пород — 1400°. Однако поскольку показано, что заметная гравитационная дифференциация в расплавленной фазе невероятна, эти модели также нуждаются в дальнейшей ревизии. Другую трудность для этой модели представляет, по-видимому, объяснение быстрого подъема температуры в течение менее 1000 млн. лет — времени, необходимого для того, чтобы процессы формирования пород были подобны современным. Новые результаты Герлинга, которые предполагают возраст Земли порядка 6000 млн. лет, более совместимы с этими моделями.

Для всех этих групп геогенетических моделей важное значение имеет предложенный Виноградовым механизм выплавления базальтового слоя из мантии путем селективного плавления.

Образование кислых сиалических континентальных плит требует, однако, еще объяснения, которое и выполнено автором в специальной статье. Это объяснение (рис. 6, *в*) основано на предположении главным образом о низкотемпературном выделении сиаля в результате сублимации из летучих, выделяемых глубокими недрами. В этой модели космическая пыль образует внутреннюю часть твердой Земли в процессе непосредственного уплотнения. (Такие уплотненные породы, образовавшиеся при низкой температуре из холодной пыли без плавления, можно назвать «солидитами».) Летучие, выжимаемые из этой пыли, образуют мощную «пневматосферу» вокруг солидитов. Эта «пневматосфера», однако, не идентична атмосферам Куна и Риттмана, она несравнимо больше и оказывает значительно более высокое давление на твердое ядро. Сиалическая кора образовалась при медленном возрастании температуры в результате сублимации кислых компонентов, селективно растворяемых из пыли[1] летучими. Сублимированные кислые компоненты медленно оседают, тогда как летучие постепенно удаляются в космическое пространство. Радиоактивные элементы, образующие относительно подвижные изотропизированные тепловые центры с повышающейся энтропией, концентрируются и отлагаются вместе с этими растворенными кислыми компонентами. Эти породы первичной коры могут быть названы, таким образом, «сублимитами». Они гидратируются в более глубоких частях пневматосферы. Этот низкотемпературный процесс потери летучих (диссипация) является значительно более медленным, чем в горячих моделях (рис. 6, *б*), но более быстрым, чем в модели с уменьшающейся гравитационной постоянной, в соответствии с тем, что диссипации не препятствует высокое первоначальное давление.

В этой модели диссипация и связанное с ней сжатие еще большой легкой Земли, особенно ее пневматосферы, приводит к сложным длительно продолжающимся растягивающим и отчасти расширяющим структурным движениям. Последовательно расширяются сначала зародыши примитивной коры, затем примитивная мантия и, наконец, первичное ядро и внутреннее ядро и даже уже ныне несуществующее само внутреннее ядро. Процесс расширения, описанный в статье (находящейся в печати), очень сложен и обусловлен следующими причинами: а) полиморфными превращениями, б) вырождением атомов, в) увеличением температуры (тепловое расширение) и г) метаморфизмом при понижении давления.

По мере повышения температуры протосиаль метаморфизуется под действием этого увеличения температуры, значительно более высокого, чем в настоящее время давления и продолжающегося выделения газов. Таким образом, сублимиты превращаются прежде всего в породы, подобные гидротермалитам и пневматолитам. Дальнейшее повышение температуры на несколько сот градусов может привести к появлению особого типа магматических пород в результате извержений уже, кроме большого

[1] Т. е. первичного пылевидного вещества.— *Прим. ред.*

количества летучих, и силикатных расплавов [1]. Из-за большого давления пневматосферы и ее восстановительной природы сейчас трудно представить некоторые характерные особенности этих «археогидромагматитов». Они могут часто переходить во флюидную «гидромагму», т. е. в высокотемпературный богатый летучими раствор, содержащий относительно высокие количества растворенных веществ, главным образом щелочных силикатов. Сублимация и повторная флюидизация сменяются постепенно процессами анатексиса и переплавления. Археогидромагматиты переходят затем в продукты селективного плавления мантии. Селективное выплавление и гравитационная миграция вверх базальтовых и, возможно, несколько более легких кислых продуктов плавления является уже более поздним и медленным процессом, чем образование продуктов типа гидротермалитов, пневматолитов и археогидромагматитов, так как расплав, особенно при высоких давлениях на больших глубинах, довольно вязкий. При дальнейшем подъеме температуры археогидромагматиты превращаются в дегидромагматиты и затем метаморфиты. Радиоактивный «протосиаль» ускоряет увеличение температуры пневматосферы, способствуя тем самым диссипации летучих и уменьшению массы и о б щ е г о объема Земли. Пневматосфера стала подобной современной атмосфере приблизительно 3500 млн. лет назад, ко времени образования самых древних известных нам пород.

Таким образом, эта новая модель является синтезом моделей сжимающейся и расширяющейся Земли. Она предполагает расширение твердой внутренней части одновременно со сжатием пневматосферы. Ее можно определить, следовательно, как м о д е л ь р а с ш и р я ю щ е й с я — с ж и м а ю щ е й с я З е м л и.

Расширение твердой части Земли объясняет особенности крупных структурных элементов Земли, например: Восточно-Африканские и другие грабены, параллельность атлантических и других береговых линий, отсутствие сиаля в океанических областях (по схеме земного шара Гильгенберга [7]) [2], даже эволюцию океанических хребтов и их вулканизм. Главное «доказательство» старых контракционных теорий — развитие складчатых гор — было объяснено еще до появления теорий расширяющейся Земли гипотезой Рейера об образовании складок при скольжении («gleitfaltung») и ее различными вариантами. Эти объяснения складчатости приобрели теперь новый смысл в различных моделях расширения.

Слабой стороной моделей расширяющейся Земли, включая и нашу модель расширения — сжатия, является вопрос об источнике сил, вызывающих расширение. Генерация тепла, по Джоли, составляет лишь незначительную часть энергии, необходимой для образования земного шара Гильгенберга. Предположение Дирака, тщательно исследованное Джильбертом и принятое Фишером, Эдьедом [6] и Диком [5], согласно которому гравитационная постоянная была значительно выше в начале расширения Вселенной, еще очень гипотетично и нуждается в геологических доказательствах.

Но большое количество летучих в самые ранние стадии оказывало, очевидно, значительное давление на первичную планету. Тогда возникает следующий вопрос: было ли давление ранних летучих еще до диссипации достаточным для сжатия планеты в земной шар Гильгенберга или для этого необходимо более высокое значение гравитационной постоянной? Определение давления, к экспериментальному воспроизведению которого

---

[1] Это предположение согласуется с мнением Любимовой, пришедшей в результате расчетов, посвященных термической истории Земли, к выводу, что до $3 \cdot 10^9$ лет тому назад магматизм не существовал.

[2] Земной шар Гильгенберга представляет собой примитивную сжатую Землю, целиком покрытую непрерывным слоем континентальных плит, которые позже раскалываются на отдельные части при расширении планеты.

мы, вероятно, еще и не приблизились, кажется трудной проблемой. Все же приблизительное решение возможно на основе соотношений плотность — давление — глубина в самой Земле.

Проблема была графически решена с помощью двух диаграмм: одной, показывающей соотношение поверхность — объем — радиус шара, и другой, показывающей соотношение глубина — плотность — давление в современной Земле с некоторой экстраполяцией на давления, превышающие земные (рис. 7). По этим данным рассчитывалось давление, необходимое для сжатия современной твердой Земли до объема шара Гильгенберга, и затем масса первичной пневматосферы, требуемой для такого давления. Были рассчитаны возможные предельные значения и наиболее соответствующие этим пределам варианты. (Детали расчетов см. в нашей статье, находящейся в печати). Наиболее вероятные полученные значения следующие.

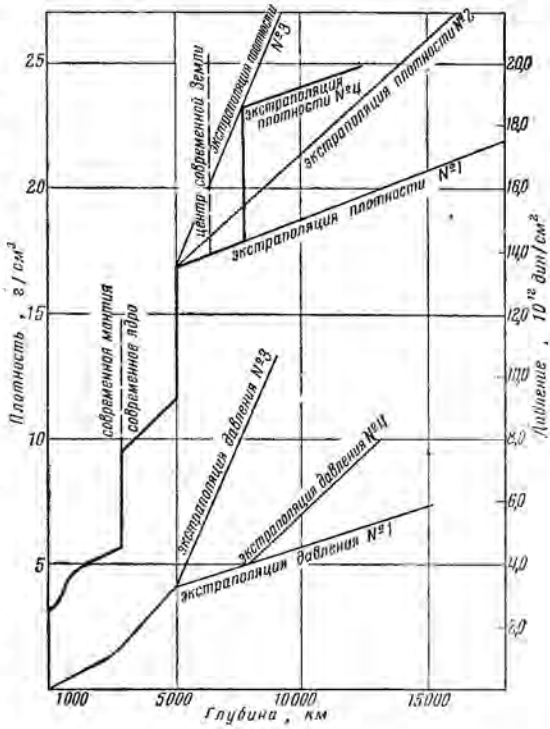


Рис. 7. Соотношение давление — глубина — плотность в Земле с некоторой экстраполяцией

Поверхность земного шара Гильгенберга — 39% от современной; радиус его 4000 *км* ± 180 *км*; средняя плотность 20,3 — 21,9 *г/см*³; давление необходимое для сжатия современной Земли до этих размеров, т. е. давление пневматосферы на поверхности твердой внутренней части примитивной Земли, 3,8 — 3,9·10¹² *дин/см*²; общая масса этой пневматосферы 40 000 — 48 000·10¹⁸ *т*; общая масса примитивной Земли (твердая внутренняя часть + пневматосфера) — в 7,8—9,1 раз больше современной; общее содержание летучих в примитивной Земле 89—98%.

Этот состав с 89—98% летучих и 2—11% нелетучих, позже в основной своей части образовавших остаточную современную твердую массу Земли, соответствует так называемому космическому веществу, содержащему 60% H, 30% He и 10% остальных элементов. Это соответствие является дополнительным аргументом в пользу новой модели. Эти результаты могут частично контролироваться теоретическими астрофизическими расчетами распределения давления в газовых массах, например по формуле Лана — Эмдена.

С помощью таких расчетов и некоторых геохронологических данных, в особенности полученных Аренсом, Гастилом, Герлингом, Гоутермансом, Роновым, Полкановым, Семененко, Виноградовым и Вильсоном, можно рассмотреть, согласно новой модели, некоторые основные особенности эволюции Земли. Изменения массы всей Земли и ее внутренней твердой части показаны на рис. 8.

Рассчитанное давление, необходимое для образования земного шара Гильгенберга, можно совместить с уменьшающейся гравитационной по-

стоянной, если допустить в то же время уменьшение содержания летучих. Согласно этим расчетам, в случае первичного количества летучих, достаточно высокого для образования шара Гильгенберга, высокое значение гравитационной постоянной на ранних стадиях должно привести к примитивной планете, которая будет значительно более сжатой, чем планета по Гильгенбергу. Существование такого примитивного состояния не может быть в настоящее время исключено.

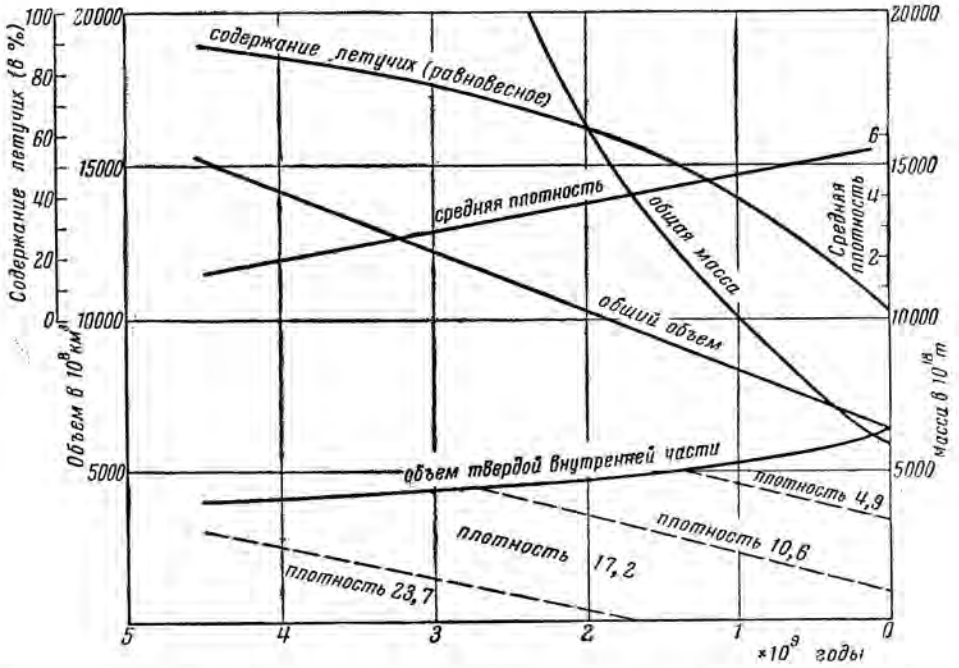


Рис. 8. Изменение объема, массы и плотности как функции геологического времени для модели «расширяющейся — сжимающейся» Земли

К вопросу о постоянстве или переменности гравитации можно подойти на основе специальных структурно-петрографических исследований самых древних известных пород. Процессы, контролируемые законом Стокса, не годятся для этих целей, так как с увеличением g в формуле Стокса увеличивается также и вязкость. Направление изменений метаморфитов с температурой и давлением кажется более подходящим. Температура твердой Земли в период образования самых древних известных пород увеличивается для модели расширяющейся — сжимающейся Земли, но уменьшается в процессе расширения для модели с уменьшающейся гравитационной постоянной. Таким образом, следуя модели расширения — сжатия, древнейшие метаморфические породы должны нести следы частично прогрессивного метаморфизма при повышенных температурах, но пониженном давлении и частично ретроградного метаморфизма, обусловленного грандиозной эрозией за последующее время. Однако согласно расширению по модели «уменьшающейся гравитационной постоянной» самые древние метаморфические породы должны показывать только признаки ретроградного метаморфизма при пониженных температурах и давлении.

Эти две модели также по-разному трактуют распределение давления с глубиной. Скорость роста давления с возрастанием глубины выше для случая с усиливающимся гравитационным полем в начальный период,

чем при постоянном поле. Следовательно, изменение давления в структурных единицах самых древних пород будет слабым, если гравитационная постоянная не изменяется, и более быстрым в обратном случае.

Для этих двух моделей можно предположить и различное содержание летучих в мантии. Интенсивная потеря летучих (диссипация) Землей начинается позже, если гравитационная постоянная была вначале выше. Содержание летучих в мантии в этом случае также должно быть выше, чем для модели с постоянным гравитационным полем.

С этой точки зрения необходимо структурное исследование самых древних пород. Структурная петрография представляет собой в этом смысле геохимический и исторический геологический метод.

Венгерская Академия наук, Будапешт

Литература

1. А. П. Виноградов. Происхождение оболочек Земли.— Вестн. АН СССР, 1962, № 9.
2. Н. И. Хитаров. Вопросы формирования гидротермальных растворов.—Труды Лабор. вулканологии АН СССР, 1960, № 19.
3. Н. И. Хитаров, Е. Б. Лебедев, Е. В. Ренгартен, Р. В. Арсеньева. Сравнительная характеристика растворимости воды в базальтовом и гранитном расплавах.— Геохимия, 1959, № 5.
4. R. A. Daly. Bushveld igneous complex of the Transvaal.— Bull. Geol. Soc. America, 1928, 39, 703.
5. R. H. Dicke. Principle of equivalence and the weak interactions.— Rev. Mod. Phys., 1957, 29, 335.
6. L. Egyed. A new theory on the natural constitution of the Earth and its geological-geophysical consequences.— Acta Geol., 1956, 4, 43.
7. O. C. Hilgenberg. Vom wachsenden Erdball. Berlin, 1933.
8. E. Ingerson. The water content of primitive granitic magma.— Amer. Mineralogist, 1950, 35, 806.
9. G. C. Kennedy. Some aspects of the role of water in rock melts.— Geol. Soc. America, Spec. Paper, 1955, 62, 489.
10. E. Szádeczky-Kardoss. Vorläufiges über den Kristallinitätsgrad der Eruptivgesteine und seine Beziehungen zur Erzverteilung.— Mitt. Berg. und Hüttenmänn. Abt. Sopron, 1941, 13, 251.
11. E. Szádeczky-Kardoss. Über Struktur und Klassifikation der Eruptivgesteine.— Ann. Hist. Nat. Hung., 1944, 37, 60.
12. E. Szádeczky-Kardoss, L. Pesthy. Ein Verfahren zur exakten Auswerfung der Magmatittexturen.— Acta Geol., 1961, 7, 39.
13. L. R. Wager, W. A. Deer. The petrology of the Skaergaard intrusion, Kangerdlugssuaq, East Greenland.— Medd. Grönland, 1939, 105, 1.
14. F. Walker. Differentiation of the Palisade diabases, New Jersey.— Bull. Geol. Soc. America, 1940, 51, 1059.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Н. И. Хитаров

ОСОБЕННОСТИ ГЛУБОКИХ ЗОН ЗЕМНОЙ КОРЫ ПО НЕКОТОРЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Материальное содержание континентальной части земной коры, в особенности в верхних участках, весьма неоднородно. С одной стороны, это осадочные отложения, накопленные за различные отрезки геологического времени. С другой,— многочисленные и разнообразные магматические и метаморфические образования. Эта неоднородность сказывается и на геофизических показаниях. Скорости распространения сейсмических волн здесь изменяются в широком интервале.

Осадки, постепенно погружаясь, метаморфизуются, переплавляются и вместе с материалом первичных глубинных магматических масс создают вещество земной коры. С глубиной отмечаются более выдержанные геофизические характеристики, указывающие на существование более однородных по своей природе участков. Большое значение в этом относительном выравнивании физических, да и химических свойств должен играть процесс переплавления.

Полное перерождение осадочных толщ путем переплавления находится в зависимости от геологической истории развития различных участков коры. Ею определяются условия захоронения как самих осадков, так и связанной с ними воды. Вода и особенности развития с глубиной теплового режима играют при этом существенную роль.

Наглядным подтверждением этому может служить диаграмма, иллюстрирующая на основании экспериментальных данных [5] изменение температуры начала плавления песчано-сланцевых образований в зависимости от давления. Изученная средняя проба этих образований с содержанием воды 3,2% по химическому составу близка к гранодиориту.

На диаграмме (рис. 1) по вертикали показаны глубины (давления нагрузки), по горизонтали — температуры. Кривая характеризует зависимость начала плавления от давления.

Рост давления с погружением осадков заметно влияет на снижение температуры начала плавления, но лишь до некоторого уровня, определяемого содержанием воды в материале. В рассматриваемом примере влияние давления при содержании воды в исходной породе, равном 3%, существенно сказывается на снижении температуры начала плавления до глубины порядка 37—40 *км* (при нагрузке примерно в 10 000 *ат*). Ход изменения температуры примерно составляет 0,06° на 1 *атм*. В условиях погружения появившаяся жидкая фаза при нарушении герметичности может быть выжата в ослабленные прилегающие участки. Состав этих плавов должен быть преимущественно кислым и богат щелочами, а остаток—более основным и тугоплавким [3, 4].

При наличии достаточного количества воды, когда $P_{H_2O} = 3000$ *атм*, весь материал пробы расплавляется при 700° (рис. 1, темный прямоугольник), а при содержании воды в самой пробе, равном 3,2%, расплавление при 700° (и то не полное) может начаться только при давлении нагрузки 7000 *атм*. То есть в первом случае начало плавления может пройти на глубине порядка 11 *км*, а во втором при недостатке воды этот процесс будет протекать на глубине около 25 *км*.

Влияние содержания воды в захороняемой породе на наступление процесса плавления подчеркивает большое значение геологической истории отдельных регионов.

Условия захоронения осадка определяют возможную глубину, на которую вместе с осадком могут быть погружены различные формы связанной с ним воды. В спокойных условиях погружения, на участках с низким геотермическим градиентом содержащие воду осадки, перекрытые водоупорными отложениями, могут уйти на значительную глубину и быть закупоренными давлением перекрывающей толщи. В тектонически неспокойном регионе ход захоронения осадка, а следовательно, и воды, будет иным. Вариаций в особенностях геологической истории отдельных регионов много, и картина захоронения обычно сложна.

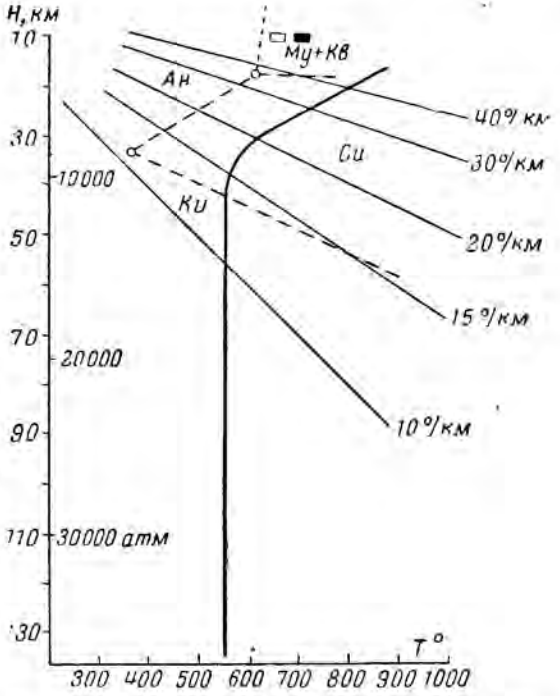


Рис. 1. Кривая начала плавления песчано-сланцевых образований (жирная линия). Пунктир — границы полей развития: андалузита (*Ан*), кианита (*Ки*), силлиманита (*Си*) и муллита с кварцем (*Му* + *Кв*). Прямоугольники — результаты опытов с $P_{H_2O} = 3000$ *атм* (светлый — проба без признаков оплавления, темный — проба расплавлена)

Это обстоятельство должно вести к пестрой картине колебаний температуры начала плавления не только осадочных толщ, но и вмещенных в них различных эффузивных и интрузивных масс в участках с низким температурным градиентом, в особенности в верхних частях земной коры. Эта же особенность должна была бы обусловить на глубине и пестроту геофизических показаний. Однако начиная с некоторой глубины, разной в различных районах, геофизическими исследованиями отмечается граница Конрада, разделяющая кору как бы на два слоя и указывающая на существование на глубине ее залегания относительно выдержанных физических характеристик среды.

Последнее можно представить, если допустить, что на определенных уровнях в большом масштабе происходит переплавление, устраняющее материальную неоднородность верхних частей земной коры. Но в таком случае для переплавления тугоплавких компонентов, например базальтовых масс, потребовались бы высокие температуры. И если зона Конрада обнаруживается хотя бы на глубине 15 *км* при мощности коры в 35—40 *км*, то геотермический градиент должен быть порядка 60 *град/км* для создания на этой глубине однородной зоны за счет переплавления.

Такой градиент весьма редок, и если он существует, то материал по крайней мере верхнего слоя должен находиться в виде расплава и геофизические измерения, по-видимому, должны были бы отметить жидкую фазу. При этом неоднородность тепловых условий в коре должна влиять на расположение границы Конрада, поэтому глубина ее размещения, так же как и протяженность по простиранию, не должны быть выдержанными.

Если геофизическими данными существование двух слоев в коре отбивается однозначно, то в таком случае или их появление — результат особенностей термических условий начального периода геологической истории Земли (высокое тепловое состояние), или расчленение на два слоя имело место в условиях зарождающегося плавления, с прохождением диффузионной миграции веществ за геологическое время в почти твердой среде, когда, по сути дела, преимущественное развитие получают явления перекристаллизации. Последнее представляется мало вероятным.

Как показывает кривая температур начала плавления песчано-сланцевого материала, в участках низких значений геотермического градиента (6—10 *град/км*) и при погружении осадков, отделивших или не отделивших воду с легкоплавкой частью до наступления процесса полного плавления, отдельные массы таких измененных осадков могут далее погружаться без существенного изменения на глубины до 80—100 *км*, т. е. заметно ниже обычного уровня границы Мохоровичича. Химический состав при этом останется тот же, могут иметь место лишь фазовые превращения. В таких участках могут возникать как бы прогибы по границе Мохо. К наиболее крупномасштабным проявлениям подобного рода, может быть, следует отнести геофизические указания на существование «корней» под многими горными сооружениями.

При таком предположении о генезисе «корней» придется допустить, что интенсивность теплового потока в земной коре пестра и распределена неравномерно. В отдельных участках при этом геотермический градиент довольно низкий, и температура плавления тугоплавких компонентов на глубинах до 80—100 *км* не достигается.

На существование относительно низких градиентов указывают данные по системе Al_2O_3 — SiO_2. Распространенная в метаморфических образованиях ассоциация андалузита и силлиманита при отсутствии муллита подчеркивает вероятность существования в коре этой особенности теплового режима. Недавно полученные данные по положению тройных точек в системе Al_2O_3 — SiO_2 определяют возможность совместного нахождения силлиманита, андалузита и муллита с кварцем при $T=600°$ и $P=4500$ *атм* [6].

Отсутствие муллита, следовательно, должно говорить о том, что геотермический градиент на уровнях глубже 15—18 *км* не должен превышать 30 *град/км*. Скорее всего геотермический градиент ближе к тому, который дает аналогично развитая в естественных условиях ассоциация кианит — силлиманит. Этот парагенезис говорит о том, что для глубин порядка 35 *км* (что отвечает давлению примерно 9000 *атм*) и глубже, в местах нахождения этой ассоциации минералов, господствующий геотермический градиент может быть не больше 12—15 *град/км*.

В районах действующего вулканизма (Камчатка, Гавайи) геофизические исследования отмечают наличие очагов жидкой магмы на глубинах 50—70 *км*. Для базальтового состава магмы на этой глубине температура плавления будет примерно равна 1250—1300° [8] и геотермический градиент при этом в локальных условиях будет равен 20—25 *град/км*.

Отсутствие указаний на расплавленный материал в соседних невулканических областях говорит о распространенности градиентов ниже 20 *град/км*.

Таким образом, по экспериментальным данным, намечается, что в континентальной коре наиболее вероятные геотермические градиенты — ниже 20 *град/км*, скорее всего 12—15 *град/км*, судя по фазовой границе кианит — силлиманит.

К последним значениям близки расчетные данные Верхугена [1] и Любимовой [2]. Верхуген считает, что на глубине 100 *км* температура может доходить до 1400° (температура плавления базальта), а Любимова на этой же глубине на основании расчета допускает температуру 1250°.

Конечно, оценка на глубину теплового режима, исходя из простого рассмотрения процорционального нарастания температуры по градиенту, является упрощенной, приближенной, но с учетом достоверности других подходов она вполне допустима и равноценна. В качестве одной из причин, которая в локальных условиях может вызывать местный подъем температуры, следует привести следующую, связанную с эволюцией магматического расплава.

Анализ последних экспериментальных данных [7] по растворимости воды в альбитовом расплаве при температуре 1200° и различных давлениях до 5000 *атм* показал, что для системы вода — расплав альбита устанавливается смена знака разности мольных объемов воды и расплава (рис. 2). В связи с этим должна иметь место смена знака и в значениях ΔH^{I-II} (скрытой теплоты парообразования). Тогда, следовательно, в тепловом режиме магмы, связанном с равновесным отделением летучей части, следует выделить две зоны.

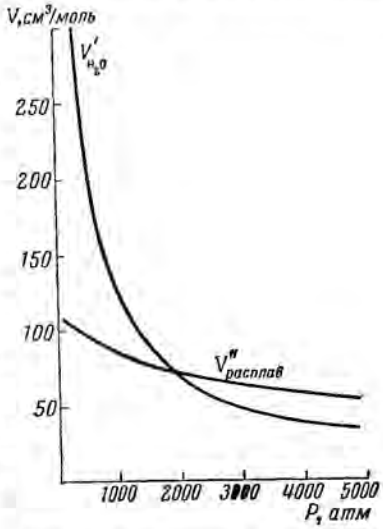


Рис. 2. Изменения мольных объемов воды и расплава альбита в зависимости от давления при $T=$ $=1200°$

В первом приближении при подъеме магмы до уровня в 10—20 *км* от поверхности Земли отделение летучей части будет сопровождаться разогревом расплава и отделяющейся летучей части. На более высоких горизонтах будет иметь место обратное явление — охлаждение.

Эта весьма существенная закономерность в какой-то мере прежде всего должна быть присуща и кислому—гранитному— расплаву. Особенно это должно относиться к кислым расплавам, возникающим за счет осадочного материала, способного обеспечить относительно значительное содержание воды в исходной переплавленной массе.

Отделение летучего компонента в результате тектонических нарушений на определенных уровнях может вести к значительным местным перегревам.

Так как вода должна играть большую роль в тепловом балансе магмы и тепловом режиме вмещающих пород, изменение знака теплоты отделения летучей части водно-альбитового раплава представляет существенный геохимический интерес и требует особого рассмотрения.

Подводя итог сказанному, на основании соотношения между геологическими, геофизическими и экспериментальными данными, можно прийти к следующим заключениям.

1. В устранении материальной неоднородности континентальной коры существенная роль принадлежит процессу переплавления.

2. Наиболее вероятные значения геотермического градиента в этой части коры не превышают 12—15 *град/км*.

3. Возникновение поверхности раздела Конрада, указывающее на существование на глубине относительно однородных по своей природе зон, скорее всего следует связывать с особыми термическими условиями (повышенными) в начальный период геологической истории коры.

4. В локальных участках коры допустимы на определенных уровнях значительные разогревания за счет процесса отделения летучей части от магматического расплава.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

Литература

1. И. Верхуген. Температура в недрах земли.— В сб.: «Физика и химия Земли» ИЛ, 1958.
2. Е. А. Любимова. О температурном градиенте в верхних слоях Земли и возможности объяснения слоя пониженных скоростей.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1959, № 1.
3. Н. И. Хитаров, Р. В. Арсеньева, Е. Б. Лебедев. Опыты по оплавлению гранита в присутствии воды.— Геохимия, 1957, № 5.
4. Н. И. Хитаров. Вопросы петрогенеза в свете экспериментальных данных.— Геохимия, 1958, № 6.
5. Н. И. Хитаров, В. А. Пугин. Зависимость температуры начала оплавления песчано-сланцевых образований от давления.— Геохимия, 1962, № 4.
6. Н. И. Хитаров, В. А. Пугин, Чжао-бин, А. Б. Слуцкий. Соотношения между андалузитом, кианитом и силлиманитом в условиях умеренных температур и давлений.— Геохимия, 1963, № 3.
7. Н. И. Хитаров, А. А. Кадик, Е. Б. Лебедев. Оценка теплового эффекта отделения воды от расплава кислого состава по данным системы альбит — вода.— Геохимия, 1963, № 7.
8. H. S. Yoder, C. E. Tilley. Origin of basalt magmas.— J. Petrology, 1962, 3, N 3.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Г. С. Горшков

ЯВЛЕНИЯ ВУЛКАНИЗМА И ВЕРХНЯЯ МАНТИЯ

Около 30 лет тому назад, в 1936 г., в сборнике, посвященном пятидесятилетию научной и педагогической деятельности Владимира Ивановича Вернадского, академик А. Н. Заварицкий изложил основы своего петрохимического метода изучения химизма горных пород [11] [1]. Главное преимущество метода Заварицкого перед другими методами петрохимических пересчетов заключается в том, что он позволяет на плоской диаграмме графически, т. е. в весьма наглядной форме, выражать результаты любого числа анализов самых разнообразных серий пород. Отсылая за подробностями метода к указанной работе Заварицкого, напомним лишь, что результаты пересчетов наносятся на диаграмму в виде векторов, положение начальных точек которых, а также их длина и направление выражают все основные особенности химизма горных пород. На этих диаграммах по направлению снизу вверх увеличивается кислотность, а слева направо — щелочность. Серии комагматических пород выражаются на диаграммах Заварицкого роями векторов, вытягивающимися в виде более или менее узких полос из нижней левой части диаграммы (поле основных пород) с тем или иным наклоном вправо вверх (в сторону кислых дифференциатов или к щелочным породам). Если через соответствующий рой по усредненным значениям начальных точек векторов провести линию, то эта линия будет представлять вариационную кривую соответствующей серии пород. Направление вариационных кривых отображает характер дифференциации магм.

Петрохимический метод оказался одним из мощных инструментов исследования горных пород, и его возможности были использованы во многих региональных петрографических работах. Настоящее сообщение является попыткой обобщения петрохимических особенностей вулканических горных пород в масштабах всего земного шара. Автор произвел большое число петрохимических пересчетов химических анализов пород из всех районов современной вулканической деятельности, а также из основных районов распространения траппов. Были также использованы результаты пересчетов А. Н. Заварицкого [12, 13, 14].

Чтобы упростить изложение, мы будем рассматривать только «основную характеристику» — $a : c : b : s$, т. е. не векторы, а лишь их начальные точки, причем только на одной правой части диаграммы (проекция A, S, B), где выявляется более наглядная картина изменений. Конечно, результаты пересчетов в этом случае сильно схематизируются, а сам метод несколько обедняется, но в таком «сокращенном» варианте яснее выступают наиболее общие закономерности.

[1] Позже А. Н. Заварицкий [13] посвятил своему методу обширный труд — «Введение в петрохимию».

На рис. 1 представлена сводная диаграмма вариационных кривых земных лав, по А. Н. Заварицкому, на проекции *A*, *S*, *B*.

Из рассмотрения этой диаграммы отчетливо видно, что все вариационные кривые могут быть объединены в две группы, различающиеся наклоном к координатным осям. Действительно, вариационные кривые известково-щелочных пород (*3—5*) расположены приблизительно параллельно вариационным кривым щелочных пород внутриконтинентальных вулканов (*6—8*). Сходное направление вариационных кривых говорит о том, что процессы дифференциации лав вулканов островных дуг и внутриконтинентальных вулканов носят сходный характер. Более того, при рассмотрении петрохимических особенностей лав вкрест простирания островной дуги (по направлению от океана в сторону континента) обнаруживается постепенная смена крайне известковых лав более щелочными, а затем и крайне щелочными. Для примера на рис. 2 приведена петрохимическая диаграмма лав Камчатки и Восточной Азии. Лавы вулканов восточного побережья Камчатки занимают крайне левое положение, затем следуют лавы Центральной Камчатской депрессии, еще правее — лавы Срединного хребта Камчатки. Еще ближе к правому краю диаграммы (уже в поле щелочных пород) располагаются вулканические породы внутриконтинентальных вулканов Восточной Азии. Наиболее полный непрерывный переход от известково-щелочных до крайне щелочных пород наблюдается в направлении от океана к материку при прослеживании из района Южной Японии через Корею до Северо-Восточного Китая. Такую же смену можно проследить и на континенте Северной Америки.

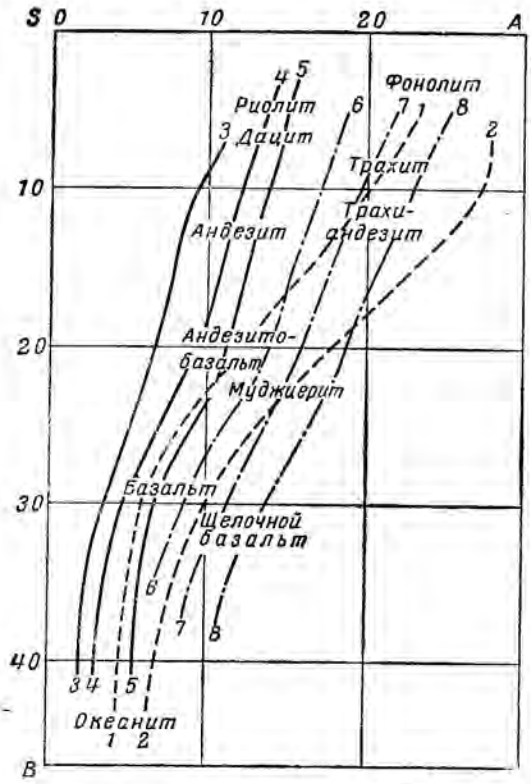


Рис. 1. Сводная диаграмма вариационных кривых земных лав по А. Н. Заварицкому

1 и *2* — вариационные кривые для лав внутриокеанических островов, *3—5* — вариационные кривые известково-щелочных лав островных дуг, *6—8* — кривые лав внутриконтинентальных вулканов. Порядковые номера на рис. 1 соответствуют определенным петрохимическим типам: *1* — тип Гавайи, *2* — тип Таити, *3* — тип Пеле, *4* — тип Лассен-Пик, *5* — тип Иеллоустон (все по Бурри), *6* — промежуточный тип, отделяющий известково-щелочные породы от чисто щелочных — тип Этны, по Заварицкому; *7* — тип Марос-Хайвуд, по Бурри, *8* — крайне щелочные континентальные лавы

Увеличение щелочности происходит не только в пространстве, но и с течением геологического времени. К. Н. Паффенгольц показал, что в Армении и в прилегающих областях Малого Кавказа от мезозоя до четвертичного времени произошло небольшое, но вполне явственное увеличение щелочности эффузивных пород (в пределах известково-щелочных типов); согласно А. Н. Заварицкому [14], такие же особенности подмечены для палеозойских эффузивов Урала и Казахстана. Еще более сильное

увеличение щелочности можно наблюдать на северо-востоке Азии, где древние лавы, соответствующие геосинклинальной стадии развития (или стадии островных дуг), известково-щелочные, а молодые лавы континентальной стадии — щелочные [18].

Такие же соотношения наблюдаются в Карпатах и в других областях завершенной складчатости.

Таким образом, из петрохимических и геологических данных следует, что известково-щелочные лавы островных дуг и щелочные лавы континентальных вулканов образуют единый класс родственных пород. Первоначальной магмой этого класса является известково-щелочная; в ходе геологического времени, по мере развития и завершения процессов складчатости, щелочность увеличивается. Этот класс горных пород можно назвать континентальным по преимущественному развитию их во внутренних частях континентов и в переходной зоне от океана к континенту.

Вариационные кривые лав большинства внутриокеанических вулканов (рис. 1, *1* и *2*) также параллельны друг другу, но их направление заметно отличается от направления вариационных кривых континентального класса пород, особенно в верхней части диаграммы, т. е. в более кислых дифференциатах. На рис. 3 для примера приведена диаграмма лав острова Таити. Характер наклона вариационных кривых океанического класса пород указывает на более быстрый темп увеличения щелочности в ходе дифференциации по сравнению с породами континентального класса.

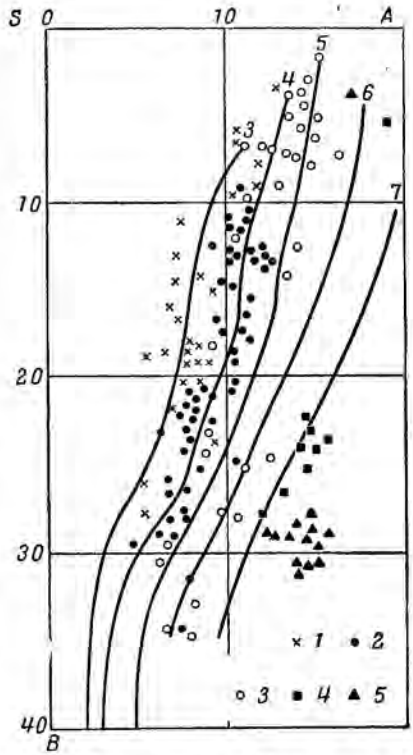


Рис. 2. Диаграмма лав Камчатки и Восточной Азии

1 — Восточной Камчатки; *2* — Центральной Камчатской депрессии; *3* — Срединного хребта Камчатки; *4* — Уюн-Холдонги (Северо-Восточный Китай); *5* — Балаган-Тас (Северо-Восточная Азия). Номера вариационных линий те же, что и на рис. 1.

Петрохимическая диаграмма, построенная по значениям, взятым у Ф. Тернера и Дж. Ферхугена [17], показывает (рис. 4), что на Гавайских островах в ходе геологического времени также происходит смена относительно менее щелочных пород океанического класса более щелочными породами того же класса. Таким образом, в океаническом классе, как и в континентальном, в ходе геологического времени может происходить увеличение щелочности пород.

В последнее время некоторые авторы высказывали мнение, что лавы, лежащие в основании гавайских вулканов, принадлежат к толеитовой серии пород, аналогичной континентальным толеитовым базальтам. Однако несмотря на близкий химический состав, гавайские породы имеют свои химические особенности (в частности, значительно большее содержание магния) и отличный минеральный состав (постоянное присутствие оливина). Базальты, называемые на Гавайях толеитовыми, и обычные оливиновые базальты встречаются на одних и тех же вулканах, между ними имеются переходные разности, и нередко эти породы чередуются [38]. По нашему мнению, все породы Гавайских островов принадлежат к одному

(океаническому) классу, а название «толеитовые базальты» для гавайских пород носит чисто формальный характер и по сути неверно.

В связи с этим следует подчеркнуть, что сходные по химическому составу начальные магмы континентального и океанического классов дают резко различные ряды дифференциации [1]. Таким образом, щелочные породы внутриконтинентальных и внутриокеанических вулканов, имеющие часто близкий химический и минеральный состав, являются продуктами совершенно различных рядов дифференциации и не должны рассматриваться как породы единого класса. Для иллюстрации высказанного положения можно сравнить рис. 3 (океанический класс) и рис. 2 (континентальный класс).

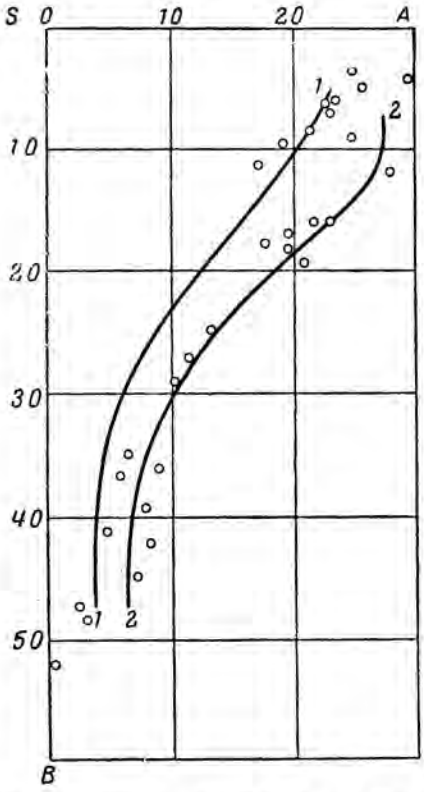


Рис. 3. Диаграмма лав о-ва Таити (океанический класс). Номера вариационных линий те же, что и на рис. 1

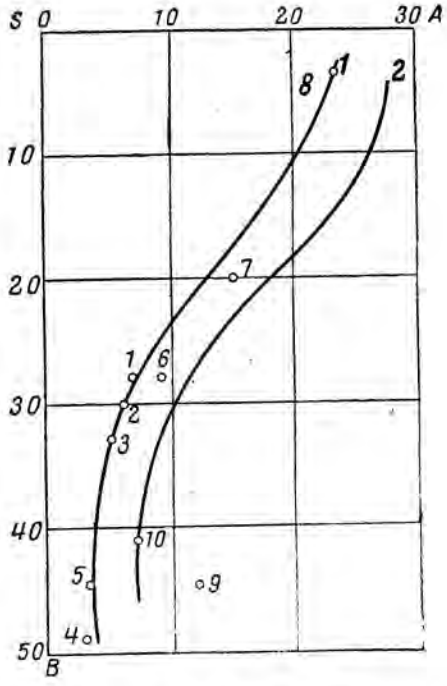


Рис. 4. Диаграмма лав Гавайских островов

Анализы *1—4* — I фаза вулканизма, анализы *5—8* — II фаза, анализы *9—10* — III фаза. Номера вариационных линий те же, что и на рис. 1.

Указанные два класса пород — океанический и континентальный — во многих случаях пространственно приурочены к соответствующему типу строения земной коры (океаническому или континентальному). На первый взгляд, было бы естественно связывать эти два класса пород прямо с различным типом земной коры, т. е. с влиянием земной коры на характер вулканических пород. Однако более тщательное изучение пространственного распространения различных петрохимических типов горных пород приводит к иным выводам.

[1] Как показал Т. Барт [1], при относительно небольшом изменении состава первичного базальтового расплава процесс кристаллизации идет различными путями: в сторону риолитов в одном случае и в сторону нефелиновых щелочных пород — в другом.

Распространение известково-щелочных типов континентального класса пород не зависит от мощности, а часто и от типа строения земной коры. В качестве примера можно привести вулканы Курильской островной дуги. Глубинное сейсмическое зондирование в районе Курильских островов обнаружило, что центральная и южная части Курильского архипелага подстилаются тонкой корой промежуточного строения, а северное окончание, примыкающее к Камчатке, имеет обычную мощную кору континентального типа [2]. В то же время петрохимические особенности лав, в общем, одинаковы, вдоль всей дуги [7]. Более того, целый ряд островных дуг западной и юго-западной части Тихого океана располагается среди океанической коры. К западу (т. е. ближе к материку) от системы островных дуг Бонин-Марианских островов расположена глубоководная Филиппинская котловина, а за ней — вторая система островных дуг — острова Рюкю и Филиппинские. Между этими двумя системами дуг — в Филиппинской котловине — земная кора имеет океаническое строение. Подобные же соотношения имеются в области западной части Алеутской дуги и Берингова моря. На петрохимии вулканических пород это не сказывается, и все лавы Бонин-Марианской и Алеутской дуг принадлежат к нормальной известково-щелочной серии.

Все островные дуги северо-западной части и восточной половины «Тихоокеанского огненного кольца» ограничены со стороны океана глубоководными впадинами, от которых в сторону континента падают фокальные поверхности глубокофокусных землетрясений. Но некоторые дуги юго-западной части Тихого океана (именно там, где впервые была выделена «андезитовая линия») отличаются удивительной особенностью: дуги Ново-Британских и Соломоновых островов ограничены глубоководными впадинами со стороны континента Австралии, а фокальные поверхности падают в сторону океана. Однако и эта необычная особенность не отражается на характере вулканизма, и лавы здесь представлены также обычной известково-щелочной серией. Кора океанического типа ограничивает с обеих сторон также островные дуги Тонга—Кермадек, Восточно-Меланезийскую (острова Санта-Крус), Ново-Гебридскую, где соотношения глубоководной впадины и фокальной плоскости глубокофокусных землетрясений такие же, как и у дуги Соломоновых островов. Возникновение островных дуг на участках, удаленных от континентов на тысячи километров, фактически прямо на океанической структуре земной коры является очень интересным и крайне важным фактом. Развитие такого рода структур может сформировать участки земной коры континентального типа среди океанической коры. Кроме того, в процессе частичного заполнения котловин, подобных Филиппинскому или Берингову морю, возможно сохранение реликтов коры океанического типа среди участков коры континентального типа. Действительно, между Филиппинскими островами и материком Азии имеется целый ряд котловин с корой океанического типа; океаническая кора известна в Японском море. Целый ряд впадин с океанической корой тянется от Средиземного моря до Южного Каспия.

Многие геологи и петрологи считают, что породы известково-щелочной серии возникают путем контаминации магмы, соответствующей по составу оливиновому базальту, сиалическим материалом на пути магмы к поверхности Земли. Развитие пород этой серии в островных дугах Бонин-Марианской, Алеутской, Соломоновой, Тонга—Кермадек и др., где сиаль отсутствует, с полной очевидностью опровергает эту старую, но весьма распространенную точку зрения. Появление известково-щелочных лав в условиях земной коры океанического типа не позволяет приписывать сколь-нибудь существенную роль процессу ассимиляции сиаля при формировании пород этой серии. Вулканы сами поставляют андезитовый сиаль.

Конечно, мы далеки от мысли вообще отрицать возможность контаминации вулканических пород. Но по крайней мере в некоторых случаях ассимиляция чуждого материала отчетливо отражается на петрохимических диаграммах, изменяя обычный ход вариационных кривых. А. Н. Заварицкий [13] опубликовал вариационную диаграмму лав Соммы и Везувия. Как известно из геологических данных, на небольшой глубине (3—5 *км*) под Везувием залегают триасовые и меловые доломиты и известняки. В результате ассимиляции магмой карбонатных пород под Везувием выработался неглубоко залегающий вторичный магматический очаг, а состав магмы (и соответственно изливающихся лав) сравнительно быстро увеличивает щелочность, причем наклон вариационных кривых этих лав имеет не континентальный, а «океанический характер» (рис. 5). Возможно, что и в некоторых других случаях, когда на континенте проявляется «океанический характер» вариационных кривых, это отображает ассимиляцию карбонатных пород. В этом направлении необходимы дальнейшие целеустремленные петрохимические и геологические исследования. О других возможностях нахождения океанического класса пород на континентах будет упомянуто ниже.

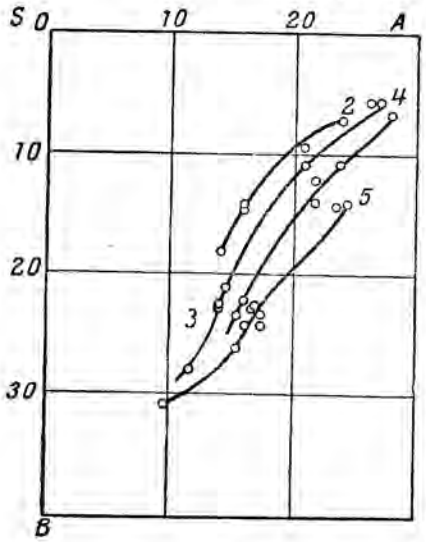


Рис. 5. Диаграмма пород Соммы и Везувия

2 — продукты древней Соммы; *3* — продукты доисторических извержений молодой Соммы; *4* — продукты исторической молодой Соммы; *5* — породы Везувия.

Как правило, современные вулканические породы на континентах принадлежат к континентальным щелочным типам. При этом местная геологическая и тектоническая обстановка не отражается на петрохимии пород. Петрохимические особенности связаны со структурами только планетарного характера. Так, например, современные внутриконтинентальные вулканы Уюн-Холдонги (синийская платформа), вулканы Тибета (область палеозойской складчатости) или вулканы Северо-Восточной Азии (палеомезозойская складчатая область), расположенные в самой различной геологической и тектонической обстановке, изливают лавы, достаточно близкие в петрохимическом отношении. Общность петрохимии обусловлена только общностью их внутриконтинентального положения. Можно добавить, что эти лавы очень близки к лавам континентальных вулканов Западной Европы (например, Овернь или Эйфель) или Северной Америки (область Хайвуд), удаленным друг от друга на многие тысячи километров, но резко отличаются от сравнительно близко расположенных вулканов островных дуг Восточной Азии (см. рис. 10).

Интересная особенность отличает вулканы, расположенные на океаническом хребте. Одним из результатов МГГ было открытие глобального океанического хребта, протягивающегося без перерыва из Северной Атлантики через Индийский и Тихий океаны к берегам Калифорнии. (Атлантическая часть этого хребта была известна уже давно под названием Срединного Атлантического хребта или вала.) В осевой части этого хребта или на его склонах местами возвышаются отдельные острова или группы островов с современной или недавней вулканической деятельностью. Лавы вулканов океанического хребта в петрохимическом отношении частью принадлежат к континентальному классу, частью занимают неко-

торое промежуточное положение между континентальным и океаническим классами.

К известково-щелочным типам континентального класса относятся третичные и современные лавы Исландии[1] (рис. 6). Лавы других островов океанического хребта принадлежат к слабощелочным или щелочным представителям континентального класса. На рис. 7 дана диаграмма лав островов Тристан-да-Кунья в Атлантическом, Сен-Поль в Индийском

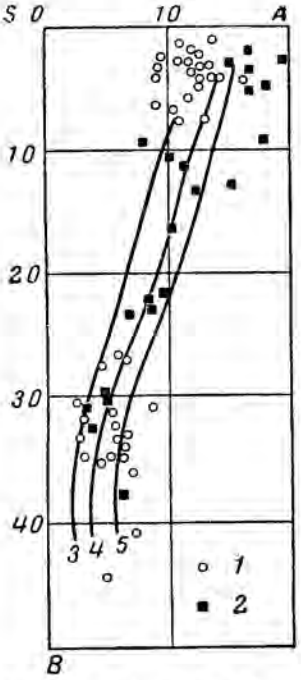


Рис. 6. Диаграмма лав Исландии

1 — третичные лавы; *2* — четвертичные лавы. Номера вариационных линий те же, что и на рис. 1

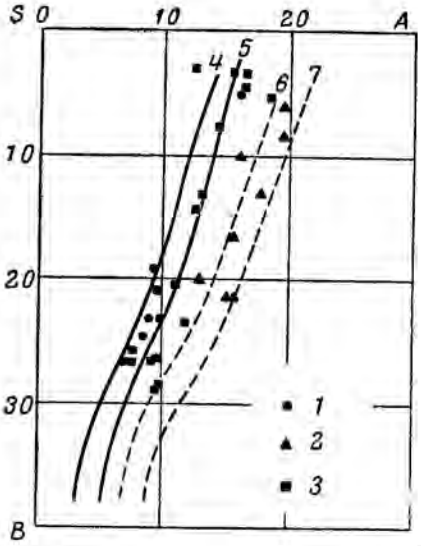


Рис. 7. Диаграмма лав некоторых островов океанического хребта

1 —о-ва Св. Павла (Индийский океан); *2*—о-ва Тристан-да-Кунья; *3* — о-ва Пасхи. Номера вариационных линий те же, что и на рис. 1

и Пасхи в Тихом океанах. Принадлежность их к континентальному классу не вызывает сомнений. Лавы некоторых островов образуют вариационные кривые, отличающиеся как от океанических, так и от континентальных кривых, но все же приближающиеся гораздо теснее к континентальному классу, нежели к океаническому. К этому типу принадлежат вулканы Азорских островов и острова Вознесения в Атлантическом океане (рис. 8 и 9).

Появление на океаническом хребте пород, близких к континентальному типу или даже континентального типа, а иногда и известково-щелочных серий в какой-то мере сближает эту структуру с островными дугами (рис. 10). Вряд ли это случайное, чисто внешнее сходство. Обе эти структуры имеют и другие сходные черты: повышенный тепловой поток, повышенную сейсмическую активность, а совсем недавно было установлено, что и под океаническим хребтом, и под островными дугами непосредственно ниже границы Мохоровичича сейсмические скорости заметно

[1] Следует отметить отсутствие «гранитного слоя» в структуре земной коры под Исландией.

ниже (7,5—7,8 *км/сек*), чем под прилегающими частями океана или под материками (8,1 — 8,3 *км/сек*). Зона пониженных скоростей простирается в глубину на несколько десятков километров.

Наконец, несколько слов о траппах. Иногда траппы сопоставляют с лавами океанических плато. Петрохимический анализ траппов подтвердил, что все они принадлежат к известково-щелочной или слабощелочной серии континентального класса пород и не имеют никакого сходства с океаническими лавами.

Рис. 10 иллюстрирует основные черты распространения различных классов вулканических пород в связи с основными структурами Земли.

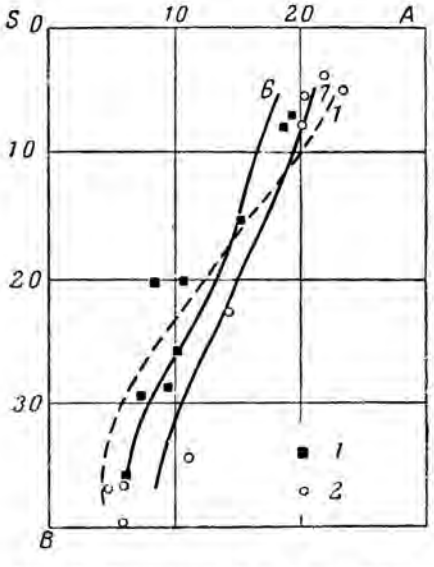


Рис. 8. Диаграмма лав Азорских островов

1 — центральной группы островов; *2* — восточной группы островов. Номера вариационных линий те же, что и на рис. 1

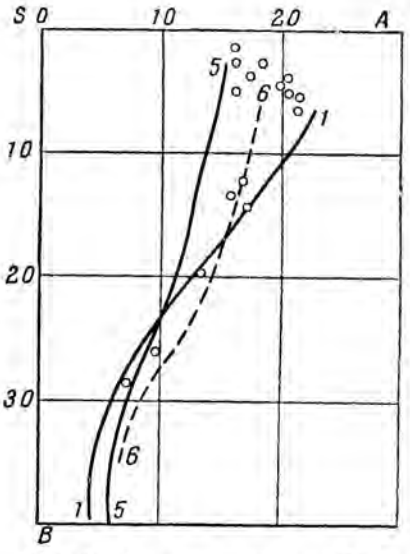


Рис. 9. Диаграмма лав о-ва Вознесения

Номера вариационных линий те же, что и на рис. 1

Основной вывод, к которому мы приходим в итоге рассмотрения петрохимии вулканических пород, заключается в том, что очаги питания вулканов расположены ниже границы земной коры, т. е. в верхней мантии, где геологические и тектонические особенности земной коры не отражаются на составе первичных магм. Вывод о связи вулканизма с верхней мантией был сделан также на основании прямых геофизических наблюдений [5—6]. Было установлено, что магматический очаг Ключевского вулкана расположен в интервале глубин 50—70 *км*. К близким результатам (40—60 *км*) пришли вулканологи и на Гавайских островах [24]. Возможно, что вулканические очаги располагаются на глубинах до зоны Гутенберга, т. е. до глубины около 150—200 *км*. Второй существенный вывод — роль ассимиляции чуждого материала на пути магмы вверх. как правило, очень ограничена. Все различия пород обусловлены свойствами самой магмы и в первую очередь ее первичным составом. Ведущим фактором разнообразия пород в пределах одного вулканического центра является дифференциация магмы в вулканическом канале.

Следовательно, состав вулканических пород можно рассматривать как некоторую производную от состава верхней мантии и, в известной мере, как индикатор процессов, происходящих в верхней мантии. Кажется вполне очевидным, что перестройка типа строения земной коры и характер

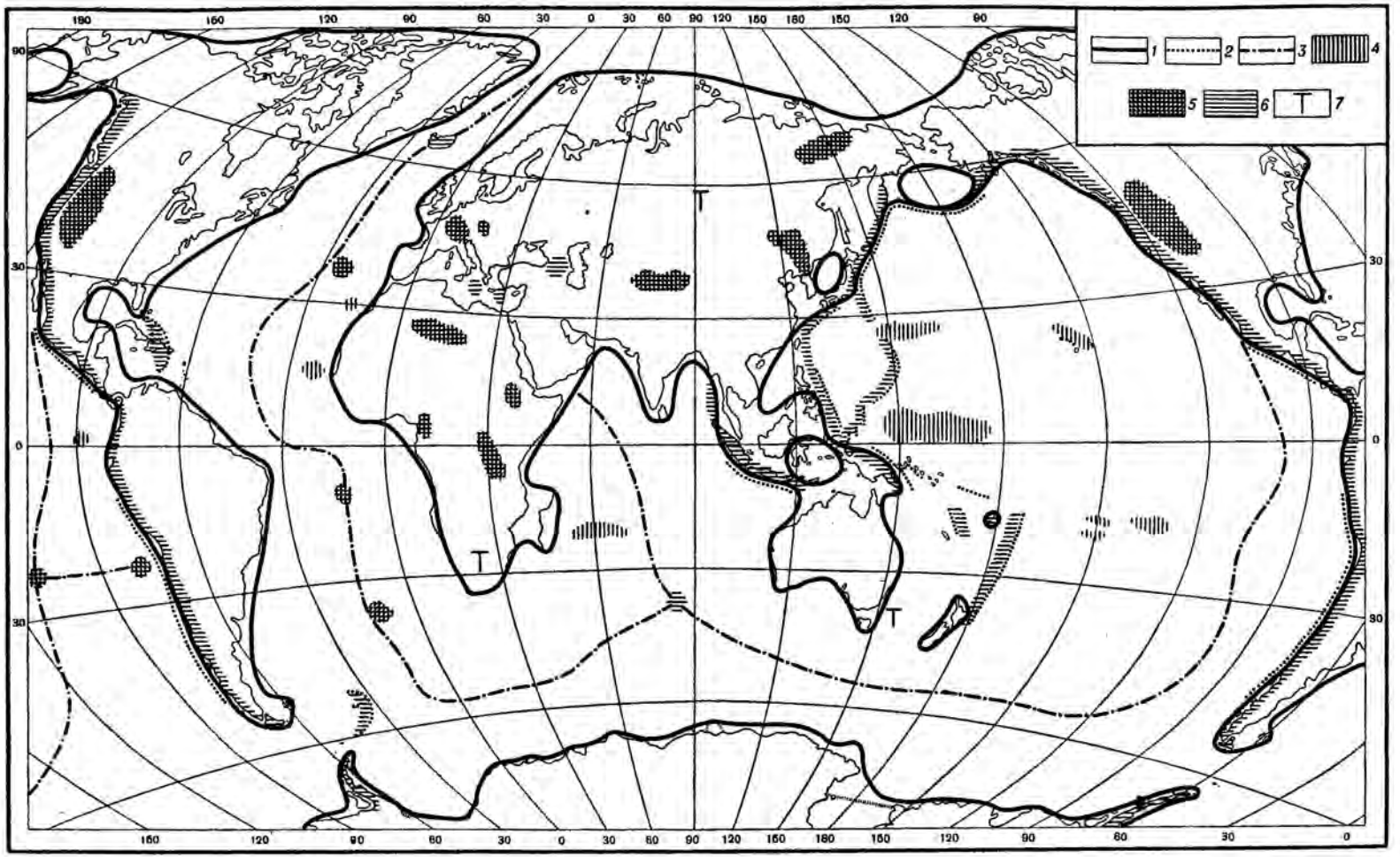


Рис. 10. Схема распространения пород различных классов

1 — граница океанической и континентальной земной коры; *2* — глубоководные впадины; *3* — океанический хребет; *4* — океанический класс пород; *5* — щелочные континентальные типы; *6* — известково-щелочные типы; *7* — траппы

вулканизма связаны парагенетически и вызываются общими процессами, происходящими в мантии. Причем вулканизм оказывается очень чутким указателем этих процессов, который как бы обгоняет процесс перестройки коры. Например, в юго-западной части Тихого океана появление лав известково-щелочных типов свидетельствует о мощных процессах дифференциации мантии, хотя перестройка коры здесь еще не заметна.

С этой точки зрения, было бы очень интересно для какой-либо конкретной области проследить изменения петрохимии вулканических пород во времени, так сказать «историческую петрохимию», в которой, как в летописи, должна отразиться история процессов, протекавших в верхней мантии. В этом направлении пока почти ничего не сделано. Основная трудность такого анализа вызывается последующими процессами изменения более древних пород, которые делают петрохимический анализ невозможным или крайне недостоверным. Выше уже отмечалось увеличение щелочности и переход во времени от известково-щелочных к щелочным континентальным сериям; этот процесс как будто свидетельствует в пользу становления континентального типа земной коры. Достоверные примеры «консервации» океанических типов среди континентальных нам пока не известны, но находка таких «реликтов» вполне возможна. Современный «реликт» пород океанического типа отмечен нами между дугами Марианских и Бонинских островов — на острове Иво-джима [8, 27]. Можно предположить пока чисто гипотетический случай проявления вулканизма океанического типа на «островах» океанической коры (и следовательно, мантии) среди континентальной коры, например в глубоких частях Средиземного моря.

Совершенно неясно, как будет изменяться петрохимия вулканических пород в случае базификации («океанизации») коры. Было бы естественно ожидать в этом случае смену континентального класса пород океаническим. Однако решение всех этих сложных вопросов требует специальных геофизических, геологических и петрохимических исследований.

В последние годы вопросам петрохимии вулканических пород много внимания уделяется в Японии [28, 29, 30 и др.]. Японские авторы также отмечают постепенное увеличение щелочности от Тихого океана к Японскому морю. Очень интересные работы опубликованы профессором Куно [31, 32]. По его представлениям, имеются три серии пород: толеитовая, высокоглиноземистая и щелочная, которые генерируются на различной глубине в верхней мантии (до 700 *км*). Толеитовая и щелочная серии, согласно Куно, встречаются и на океанах и на материках, а высокоглиноземистая — только в области островных дуг; в результате контаминации любой серии может возникнуть новая — известково-щелочная или гиперстеновая.

В представлениях Куно и представлениях автора настоящей статьи имеется ряд сходных позиций и ряд определенных различий (иногда чисто терминологических). Наша известково-щелочная серия является более широкой единицей, нежели у Куно, и включает его толеитовую и высокоглиноземистую серии. Можно сказать, что эти серии Куно относятся к нашей известково-щелочной серии, как виды к роду. Серии Куно частично соответствуют некоторым нашим типам. Существенным различием является то, что щелочные породы континентов и океанов у нас делятся на различные классы, а у Куно они объединены. Главное сходство обеих концепций заключается в том, что источником магм считается область верхней мантии.

В заключение остановимся на главных выводах.

1. Очаги питания вулканов лежат за пределами земной коры — в области верхней мантии. По всей вероятности, состав мантии под океанами и под континентами несколько различен и два класса пород отображают это различие.

2. Роль ассимиляции чуждого материала на пути магмы к поверхности, в общем, очень ограничена.

3. Появление известково-щелочной серии, очевидно, свидетельствует о мощных процессах дифференциации вещества оболочки Земли, подобных процессам «зонной плавки». Вероятно, в глубинах Земли под островными дугами и под океаническим хребтом идут в какой-то мере сходные процессы, хотя масштаб их совершенно различен. Появление траппов можно интерпретировать как возобновление дифференциации вещества оболочки в условиях стабилизированного континентального режима земной коры.

4. Вулканизм и тектонику нельзя рассматривать как генетически связанные явления. Оба эти явления парагенетически обусловлены и вызваны одной общей причиной — процессами, происходящими в верхней мантии Земли.

Таким образом, петрохимия вулканических пород отображает процессы, идущие в верхней мантии, и вулканизм может рассматриваться как индикатор этих процессов и как индикатор состава верхней мантии.

Институт вулканологии АН СССР

Литература

1. Т. Барт. Теоретическая петрология. ИЛ, 1956.
2. П. С. Вейцман, Е. И. Гальперин, С. М. Зверев, И. П. Косьминская, Р. М. Кракшина, Г. Г. Михота, Ю. В. Тулина. Некоторые результаты изучения строения земной коры в области Курильской островной дуги и прилегающих участков Тихого океана по данным глубинного сейсмического зондирования.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 1.
3. Г. М. Гапеева. О четвертичном вулканизме Куэнь-Луня и северо-западного Тибета. В сб.: «Вопросы геологии Азии», т. 2. Изд-во АН СССР, 1955.
4. Геология и петрография траповых формаций. ИЛ, 1950.
5. Г. С. Горшков. О глубине магматического очага Ключевского вулкана.— Докл. АН СССР, 1956, 106, № 4.
6. Г. С. Горшков. Некоторые вопросы теории вулканологии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 11.
7. Г. С. Горшков. Четвертичный вулканизм и петрохимия современных лав Курильских островов.— Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр. Проблема 13. Изд-во АН СССР, 1960.
8. Г. С. Горшков. Глобальные особенности петрохимии вулканических пород и основные структуры Земли.— Труды Лабор. вулканологии АН СССР, 1963, вып. 25.
9. Г. С. Горшков. Петрохимия вулканических пород в связи с формированием островных дуг. В сб.: «Общие вопросы геологии и металлогении Тихоокеанского рудного пояса». Изд-во АН СССР, 1963.
10. Р. М. Деменицкая. Основные черты строения коры Земли по геофизическим данным.— Труды Ин-та геол. Арктики, 1961, 115.
11. А. Н. Заварицкий. Об изучении химизма горных пород с помощью диаграмм. В сб.: «Академику В. И. Вернадскому к пятидесятилетию научной и педагогической деятельности», т. 2. Изд-во АН СССР, 1936.
12. А. Н. Заварицкий. Лавы вулканов в окрестностях Мэргеня.— Докл. АН СССР, 1936, 1, № 9.
13. А. Н. Заварицкий. Введение в петрохимию изверженных горных пород. Изд-во АН СССР, 1944. Изд. 2, 1950.
14. А. Н. Заварицкий. Особенности задач и метод петрохимии.— Бюлл. МОИП, новая серия, отд. геол., 1945, 20, № 3—4.
15. С. И. Набоко. Четвертичный и современный вулканизм Камчатки и петрохимические особенности лав. Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр. Проблема 13. Изд-во АН СССР, 1960.
16. В. С. Соболев. Петрология траппов Сибирской платформы.— Труды Арктич. Ин-та, 1936, 43.
17. Ф. Тернер. Дж. Ферхуген. Петрология изверженных и метаморфических пород. ИЛ, 1962.
18. Е. К. Устиев. Позднечетвертичный вулканизм Южно-Анюйского хребта и Восточно-Азиатская вулканическая провинция.— Труды Лабор. вулканологии, 1958, вып. 13.
19. M. C. Bandy. Geology and petrology of Easter Island.— Bull. Geol. Soc. America, 1937, 48.

20. C. R. Burri. Chemismus und provinziale Verhaltnisse der jungeruptiven Gesteine des pazifischen Ozeans und seiner Umrandung.— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1926, 6, H. 1.
21. Catalogue of the active volcanoes of the World. Pt 1—14, Internat. Assoc. Volc. Napoli, 1951—1962.
22. Chemical composition of volcanic rocks in Japan. Tokyo, 1962.
23. Deutsche Südpolar-Expedition 1901—1903. 2, H. 2—7. Berlin.
24. J. P. Eaton. Crustal structure and volcanism in Hawaii. The crust of the Pacific Basin.— Amer. Geophys. Union, Geophys. Monogr., N 6, 1962.
25. P. Esenwein. Zur Petrographie der Azores.— Z. Vulkanol., 1929, 12, H. 2—3.
26. G. S. Gorschkov. Petrochemistry of volcanic rocks in relation to the formation of island arcs.— Ann. geofis., 1961, 14, N 2.
27. G. S. Gorshkov. Petrochemical features of volcanism in relation to the types of the Earth's crust. The crust of the Pacific Basin. — Amer. Geophys. Union, Geophys. Monogr., N 6, 1962.
28. T. Ishikawa, Y. Katsui. Some consideration on the relation between the chemical character and the geographical position of the volcanic zones in Japan.— J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. ser. 4, 1959, 10, N 1.
29. Y. Katsui. Petrochemistry of the Quaternary volcanic rocks of Hokkaido and surrounding areas.— J. Fac. Sci. Hokkaido Univ., 1961, 11, N 1.
30. Y. Kawano, K. Yagi, K. Aoki. Petrography and petrochemistry of the volcanic rocks of Quaternary volcanoes of Northeastern Japan.— Sci. Rept. Tohoku Univ., ser. 3, 1961, 7, N 1.
31. H. Kuno. Origin of Cenozoic petrographic provinces of Japan and surrounding areas.— Bull. Volcanol., ser. 2, 1959, 20.
32. H. Kuno. High-alumina basalt.— J. Petrology, 1960, 1, N 2.
33. A. Lacroix. La constitution lithologique des îles volcaniques de la Polynésie Australe.— Acad. Sci., Paris, Mem. 59, 1928.
34. A. Lacroix. Nouvelles observations sur les laves des îles Marquises et de l'île Tubuai (Polynésie Australe).— C. R. Acad. Sci., 1928_2, 187, N 7.
35. G. A. Macdonald. Petrography of Iwo Jima.— Bull. Geol. Soc. America, 1948, 59.
36. G. A. Macdonald. Hawaiian petrographic province.— Bull. Geol. Soc. America, 1949, 60.
37. G. A. Macdonald. Dissimilarity of continental and oceanic rock types.— J. Petrology, 1960, 1.
38. G. A. Macdonald, T. Katsura. Relationship of petrographic suites in Hawaii — The crust of the Pacific Basin. — Amer. Geophys. Union, Geophys. Monogr., 1962, N 6.
39. Report on the geological collections made during the voyage of the «Quest» on the Shachelton-Rowett Expedition to the South Atlantic and Weddell Sea in 1921—1922. Brit. Museum, London, 1930.
40. A. F. Richards. Geology, volcanology and bathymetry of Isla San Benedicto, Mexico. Unpubl. thesis, Univ. California, 1957.
41. C. Richardson. Petrology of Galapagos Islands. Bernice P.— Bull. Bishop Museum, 110, Honolulu, 1933.
42. W. C. Smith, L. J. Chubb. The petrography of the Austral or Tubuai Islands (Southern Pacific).— Quart. J. Geol. Soc. London, 1927, 83.
43. H. Tanakadate. Volcanoes in the Mariana Islands in the Japanese Mandated South Seas.— Bull. Volcanol., ser. 2, 1940, 6.
44. T. Tomita. On the chemical composition of the Cenozoic alkaline suite of the Circum — Japan Sea region.— J. Shanghai Sci.— Inst., sect. 2, 1935, 1.
45. K. Tsuboi. Petrographical investigations of some volcanic rocks from the South Sea Islands, Palau, Yap, and Saipan.— Japan. J. Geol. Geogr., 1932, 9, N 3—4.
46. B. Willis, H. S. Washington. San Felix and San Ambrosio: their geology and petrology.— Bull. Geol. Soc. America, 1924, 35.
47. K. Yagi. Petrochemistry of the alkalic rocks of the Ponape Island, Western Pacific Ocean. Internat. Geol. Congr., XXI Sess., Pt 13, Copenhagen, 1960.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

А. А. Ярошевский

ПРИНЦИП ЗОННОЙ ПЛАВКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ РЕШЕНИИ НЕКОТОРЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ВОПРОСОВ

Обращаясь к простейшим, предельным в этом отношении физико-химическим моделям геохимических процессов, можно говорить о соответствующих им элементарных процессах разделения вещества в природе. По характеру термодинамических факторов дифференциации они могут быть трех типов: обусловленные разными значениями температуры, давления (в зависимости от положения в гравитационном поле) и разными химическими свойствами различных частей системы. Первые два фактора вызывают дифференциацию гомогенных систем. Возникновение градиента состава в этих системах является следствием стремления системы к равновесному или стационарному состоянию в условиях градиентов давления или температуры. Третий фактор проявляется в гетерогенных системах и связан с сосуществованием фаз с различным содержанием тех или иных компонентов. Эти фазовые равновесия оказываются наиболее эффективными и приводят к резкому изменению состава на расстоянии, которое в принципе может быть сколь угодно малым.

Применительно к магматическим системам наиболее изученными и отчасти поэтому наиболее привлекательными для объяснения природных явлений оказались равновесия, связанные с кристаллизацией. Кристаллизация в природе имеет общее значение, и именно поэтому сам принцип кристаллизационной дифференциации не вызывает сомнения. Однако пользуясь словами Ф. Ю. Левинсона-Лессинга [32, стр. 437], можно сказать, что «вопрос сводится к тому, как перейти от микродифференциации внутри одной породы к макродифференциации исходной магмы на раздельные породы». Необходимы дополнительные условия, чтобы процесс кристаллизационной дифференциации приобрел петрогенетическое значение. Такими условиями можно считать следующие: механическое разделение кристаллов и жидкости, направленная кристаллизация и сочетание направленной кристаллизации с одновременным плавлением, осуществляемое по принципу зонной плавки. Первые два условия многократно освещались в литературе [2, 7, 29, 30, 39, 40, 51, 53, 54, 63—65 и многие другие работы], но принцип зонной плавки, позволяющий по-новому трактовать ряд вопросов, связанных с кристаллизационной дифференциацией, имеет смысл рассмотреть подробнее.

Если в столбике вещества расплавить узкую зону (рис. 1) и затем перемещать нагреватель вдоль столбика, то по мере движения нагревателя все вещество столбика последовательно пройдет стадию плавления и кристаллизации. Механизм этого проплавления заключается в перемещении зоны расплава таким образом, что впереди зоны вещество будет целиком плавиться, а в тыловой части кристаллизоваться и все компо-

ненты в соответствии со своими термодинамическими (кристаллохимическими) свойствами распределятся между расплавом и вновь образующимися кристаллами с коэффициентом распределения [1], отличающимся в общем случае от единицы. В результате жидкость, по мере движения, проплавляя постепенно все вещество столбика, будет обогащаться компонентами, понижающими температуру плавления кристаллизующейся фазы (с $K_{распр} < 1$) (рис. 2). На рисунке можно видеть, что в кристаллизующейся фазе сначала концентрация этого компонента повышается, затем, после достижения в жидкости концентрации, равной $C_0/K_{распр}$, остается постоянной и равной C_0, а в конце, уже при направленной кристаллизации последней порции расплава, снова повышается. Относительная величина этих участков зависит от $K_{распр}$, ширины расплавленной зоны l и длины столбика L. При значениях $K_{распр} \ll 1$ или при $l \simeq {}^1/_2 L$ и больше второй участок может отсутствовать, и распределение компонента вдоль столбика будет мало отличаться от распределения, возникающего в результате направленной кристаллизации. При повторении процесса состав жидкости в первой расплавленной зоне будет иной (C_1, рис. 2), чем при первом прохождении (C_0). Соответственно изменится состав кристаллизующейся фазы (рис. 2, кривая $2_{тв}$). Многократное повторение прохождения расплавленной зоны приведет к существенному разделению смеси с накоплением в начале столбика компонентов с $K_{распр} > 1$ и в конце с $K_{распр} < 1$ (рис. 3). Приведенные на рисунках кривые, заимствованные у Пфанна [41], построены при следующих допущениях: диффузия в твердой фазе считается незначительной, состав жидкости в каждый момент принимается постоянным по всему объему, $K_{распр}$ не зависит от состава.

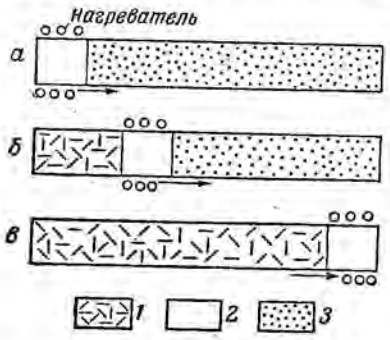


Рис. 1. Схематическое изображение зонной плавки

а, б, в — последовательные стадии одного прохождения; *1* — закристаллизованная часть столбика; *2* — расплавленная зона, *3* — исходный материал. Стрелкой на всех рисунках показано направление движения расплавленной зоны

На возможную аналогию с механизмом зонной плавки некоторых природных радиальных процессов разделения обратил внимание академик А. П. Виноградов [10, 11, 14]. В рамках этих представлений схема сводится к допущению появления отдельных очагов расплава и последующего перемещения их в радиальном направлении по принципу зонной плавки. Состав первоначально возникающего расплава не отличается от состава исходного материала. Но последующее перемещение расплава по этому механизму (т. е. с плавлением на фронте очага и кристаллизацией в тыловой части) сопровождается дифференциацией. При этом в процесс разделения вовлекаются массы вещества, значительно превышающие относительно небольшую массу расплава, которая в результате последовательного проплавления все новых и новых порций исходного материала постепенно меняет свой состав от начального, идентичного исходному веществу, до конечного, резко с ним контрастирующего, обогащенного компонентами, понижающими температуру ликвидуса расплава. Таким образом, в процессе плавления, последующей кристаллизации и связанной с этим дифференциации участвует весь материал, подверга-

[1] Коэффициент распределения $K_{распр}$ равен отношению концентрации компонента в твердой фазе и его концентрации в жидкости. На рисунках он для краткости обозначен $K_р$.

ющийся разделению; в последней порции расплава накапливаются легкоплавкие компоненты, извлеченные из всего объема вещества. Предел этого «извлечения» определяется значениями коэффициента распределения компонентов между кристаллизующимися фазами и расплавом. Однако многократное повторение процесса в конечном счете может привести к значительному увеличению эффекта (сравните рис. 2 и 3, *б*). Пример расчета поведения Na_2O в таком процессе выплавления базальтового расплава из перидотита приведен на рис. 4.

Как было показано, причиной эволюции состава расплава в процессе зонной плавки является разная концентрация компонентов в жидкой и вновь кристаллизующейся твердой фазах. Кристаллизация последней в

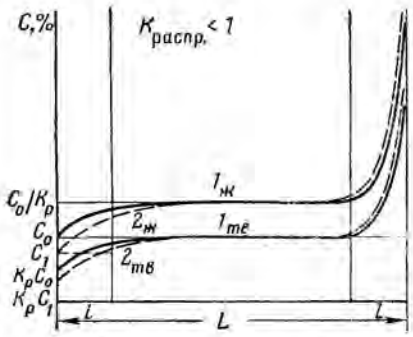


Рис. 2. Распределение примеси по столбику при $K_р < 1$

C_0 — начальное распределение примеси; C_1 — концентрация примеси в расплавленной зоне в начале второго прохождения; $K_р$ — коэффициент распределения примеси; $1_ж$ — концентрация примеси в расплавленной зоне во время первого прохождения; $2_ж$ — то же во время второго прохождения; $1_{тв}$ — распределение примеси по столбику после первого прохождения; $2_{тв}$ — то же после второго прохождения; L — длина столбика; l — ширина расплавленной зоны

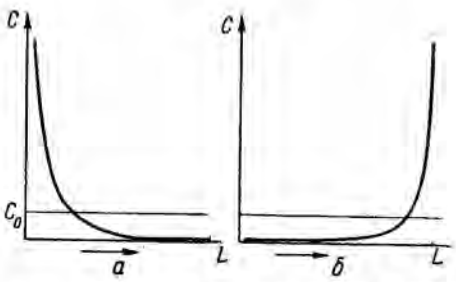


Рис. 3. Конечное распределение примесей вдоль столбика для $K_р > 1$ (*а*) и $K_р < 1$ (*б*) при бесконечно большом числе прохождений. Обозначения те же, что и на рис. 2

тыловой части расплавленной зоны приводит к изменению состава расплава в слое, непосредственно примыкающем к растущим кристаллам (повышение концентрации компонентов с $K_{распр} < 1$ и уменьшение — с $K_{распр} > 1$). Возникающая неоднородность состава расплава вызывает диффузионное и конвекционное перемешивание всего объема жидкости. Перенос вещества в пределах расплавленной зоны, осуществляемый этими диффузионными и конвекционными потоками, является в конечном итоге механизмом переноса вещества во всей системе, подвергающейся разделению в целом.

Для изложенной модели выплавления характерно тесное сочетание процесса появления расплава (рождения магмы) и его дифференциации. Эти два явления — две обязательные стороны единого процесса зонной плавки. Такой же характерной для этой модели является непрерывная эволюция состава расплава (магмы) в ходе процесса. Как показал А. П. Виноградов [10, стр. 5] «эта модель фракционной кристаллизации привела нас в известной степени к представлениям о „безграничности" магмы», к представлениям о принципиально переменном составе магмы, возникающей при плавлении первичного однородного вещества. В каждый момент времени, на каждом этапе процесса существующий расплав (магма) является продуктом дифференциации (вещества, прошедшего стадию плавления — кристаллизации) и в то же время исходным материалом в дальнейшей эволюции.

Аналогичный характер поведения химических элементов в процессе зонной плавки силикатной фракции хондритов (частично показанный экспериментально, частично предсказываемый теоретически) и в процессах химической эволюции Земли позволил А. П. Виноградову обосновать представления о дегазации и выплавлении по механизму зонной плавки летучих и легкоплавких компонентов из материала мантии с концентрацией их в наружных оболочках Земли [10—14]. Возникающие в этих радиальных процессах выплавления расплавы, непрерывно изменяющиеся по составу и на разных этапах эволюции находящие пути проникновения к поверхности планеты, логично рассматривать теми «глубинными источниками», которые постулировались многими геологами для объяснения

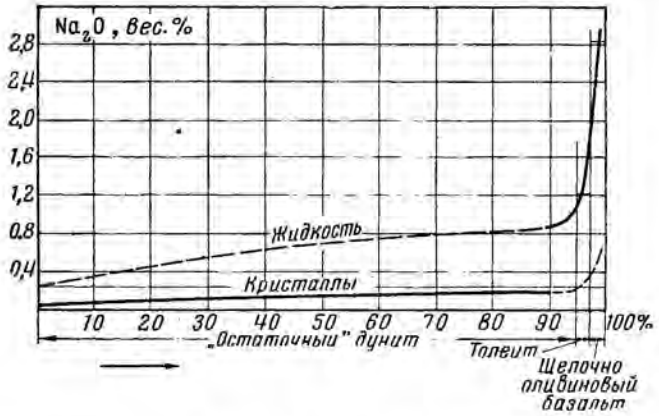


Рис. 4. Изменение концентрации Na_2O в расплаве (магме) и твердой породе в гипотетическом процессе выплавления по механизму зонной плавки щелочно-оливинового и толеитового базальтов из перидотита. Значения средних содержаний Na_2O взяты из работы [55]: толеиты Японии — 1,21%, щелочно-оливиновые базальты Гавайских о-вов — 2,82%, перидотитовые включения в базальтах — 0,21%. Содержание Na_2O в «остаточном» дуните принято 0,10%. Показаны приблизительная доля и место в последовательном ряду твердого «остатка» и выплавленной фазы. Кривые рассчитаны для одного прохождения расплавленной зоны при произвольно выбранных значениях $K_{распр} = 0{,}2$ и ширины зоны l (мощности расплавленного участка), равной $0{,}1\ L$ (длины столбика, мощности перидотитовой оболочки)

закономерностей эволюции серий интрузивных и вулканических пород крупных структурных единиц земной коры и отдельных вулканических очагов. Имеет смысл лишний раз подчеркнуть давно очевидную параллельность изменения состава пород в этих сериях и в процессе кристаллизационной дифференциации [7, 25, 46].

Относительно физических условий проявления механизма зонной плавки в Земле можно делать лишь некоторые предположения. По-видимому, невозможно представить способ перемещения в пределах земной оболочки максимума температуры (превышающего температуру плавления исходного материала) или минимума давления (достаточного для расплавления вещества при данной температуре), необходимого для полной аналогии с описанным выше принципом. Однако существует некоторая комбинация условий, при которой возможно перемещение расплавленной зоны вверх при простом нагревании участка до температуры, превышающей температуру плавления вещества на данной глубине. Если в рассматриваемой области оболочки изменение температуры расплава с глубиной, близкое изменению с глубиной температуры плавления вещества, превысит значение температурного градиента, при котором $\partial\rho/\partial h \geqslant 0$ (ρ — плотность расплава, h — глубина, отсчитываемая от некоторого

уровня вниз), то начнется конвекционное перемешивание расплава. Конвекционное перемешивание в этом случае приведет к интенсивному переносу тепла из более нагретых нижних участков расплава вверх и тем самым к охлаждению нижних зон расплава и перегреву верхних. В результате начнется кристаллизация расплава на нижней границе (и перемещение ее вверх) и проплавление вмещающих пород кровли расплавленного очага (и перемещение верхней границы также вверх). Таким образом, в этих условиях должно осуществляться перемещение всего расплавленного участка вверх, сопровождаемое плавлением на фронте зоны и кристаллизацией в тыловой части, что необходимо и достаточно для того, чтобы считать такой процесс полностью аналогичным зонной плавке [1]. Перемещению расплава вверх, в область с более низкой температурой, способствует также концентрация в расплаве по мере его движения легкоплавких компонентов и соответственное понижение температуры ликвидуса системы.

Применение зонной плавки в экспериментальных условиях позволяет моделировать процесс кристаллизационной дифференциации. Нами эти исследования проводились на установке, изготовленной в мастерских ГЕОХИ АН СССР [10; 13 (рис. 12)]. Полученные результаты не позволяют сделать количественную их обработку и в лучшем случае они указывают лишь на тенденции в поведении рассматриваемых элементов-примесей при кристаллизации соответствующих фаз. Поэтому мы приводим ниже данные скорее в качестве иллюстрации возможностей метода, чем как несомненное доказательство высказанных заключений.

При обсуждении поведения отдельных элементов в процессах кристаллизационной дифференциации необходимо знать коэффициенты распределения примесей между кристаллами и жидкостью данного состава, что неоднократно рассматривалось в геохимической литературе [27, 42—44, 45, 57, 62, 67]. Однако соответствующие данные для силикатных систем практически полностью отсутствуют. Зонная плавка позволяет оценивать эти коэффициенты для простых систем с одной кристаллизующейся фазой по экспериментально полученному после опыта распределению примесей вдоль столбика. С этой целью нами изучалось поведение Ni^{2+} при кристаллизации $MgSiO_3$, Sr при кристаллизации $CaMgSi_2O_6$ и $CaAl_2Si_2O_8$ и Sc^{3+} при кристаллизации $CaMgSi_2O_6$ [2].

Полученные данные приведены на рис. 5, *а*, *б*, *в*. Предполагаемые схемы изоморфизма: $Ni^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$; $Sr^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$; $2Sc^{3+} \rightarrow 3Mg^{2+}$. Поведение стронция при кристаллизации кальциевых соединений в наших опытах указывает на то, что он (пользуясь терминологией Гольдшмидта) д о п у с к а е т с я в минералы кальция ($K_{распр} < 1$), что укладывается в правила изоморфизма Гольдшмидта и не противоречит некоторым экспериментальным данным [50] и наблюдениям в природе [47, 67]. Результаты опытов с никелем показывают, что он з а х в а т ы в а е т с я при кристаллизации магниевого пироксена ($K_{распр} > 1$). Это не соответствует элементарным правилам изоморфизма [60] и противоречит экспериментальным данным Рингвуда [61], полученным для системы Ng_2SiO_4 — Ni_2SiO_4 (хотя имеют-

---

[1] Уже после сдачи настоящей работы в Издательство В. А. Магницкий в сообщении на семинаре в Институте физики Земли АН СССР 4 декабря 1963 г. указал, что требуемые условия с необходимостью возникают в пределах верхней мантии, для которой изменение с глубиной температуры плавления вещества, слагающего оболочку, приблизительно на порядок больше адиабатического градиента, являющегося верхним пределом устойчивости расплава к конвекционному перемешиванию.

[2] Исходные смеси готовились из чистых (марки «ч. д. а» и «ч.») реактивов: SiO_2, CaO (прокаленная), $MgCO_3$, Al_2O_3, NiO, $SrCO_3$ и Sc_2O_3. Тщательно перемешанные и предварительно сплавленные смеси в количестве 10 *г* в виде порошка загружались в молибденовую лодочку длиной 8—10 *см* и подвергались зонному плавлению. Ширина зоны — 15 *мм*, скорость движения — 8 *мм/час*. Полученный после опыта столбик распиливался на части, и материал поступал на спектральный количественный анализ.

ся и противоположные данные [21]). Однако наши данные не противоречат закономерностям изменения отношения Ni/Mg в сериях изверженных горных пород [20, 34, 35, 45, 66, 67] и отдельных минералов [67].

Изоморфизм скандия и магния, являясь гетеровалентным, представляет более сложный случай, к которому не применимы простые правила Гольдшмидта: скандий имеет и больший размер (R_i = 0,83Å) и больший заряд (3) по сравнению с магнием (R_i = 0,74 Å и заряд 2) [1]. Энергетические правила Ферсмана предсказывают захват скандия минералами магния



Рис. 5. Распределение компонентов вдоль столбика в результате зонной плавки некоторых искусственных смесей (по экспериментальным данным):

а — $MgSiO_3$ + 0,03 вес.% Ni; концентрация никеля приведена в значениях почернения (Δ*s*) относительно внутреннего стандарта (Cu); *б* — $CaMgSi_2O_6$ + 0,1 вес.% Sr (кривая I) и $CaAl_2Si_2O_8$ + 0,1 вес.% Sr (кривая II); *в* — $CaMgSi_2O_6$ + 0,01 вес.% Sc; концентрация скандия приведена в значениях относительного почернения (Δ*s*)

($ЭК_{Sc}$ = 4,65; $ЭК_{Mg}$ = 2,10) [48]. Наши данные указывают, что значение $K_{распр}$ для изученного соединения должно быть меньше единицы и что скандий допускается в минералы магния при данной схеме изоморфизма. Это опять-таки не противоречит природным данным об увеличении отношения Sc/Mg к концу процесса кристаллизации ультраосновных и основных пород [5, 6, 22, 35, 49].

При зонной плавке систем с двумя и более кристаллизующимися фазами процесс усложняется. В этих случаях в жидкости, по мере движения зоны и кристаллизации избыточного компонента, происходит накопление компонента, находящегося в подчиненном количестве (по сравнению с эвтектикой). Когда в жидкости достигается критический (эвтектический) состав, начинается совместное выделение двух фаз. Но дальнейшее перемещение зоны приводит к расплавлению новой порции вещества начального состава, и состав жидкости вновь начинает отличаться от эвтектического. Начинается кристаллизация опять избыточного компонента, и процесс повторяется. Несомненная теоретически [41], эта ритмичность была нами получена экспериментально при зонной плавке смеси 80 мол.% анортита и 20 мол.% диопсида. Диаграмма состояния этой системы и результаты опыта приведены на рис. 6. На графике показано распределение вдоль лодочки содержания диопсида в сплаве. Количество диопсида определялось визуально в шлифах. Характерно появление в конце стол-

[1] Значения радиусов даны по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию [4].

бика трех мономинеральных анортитовых зон. Подобная ритмичность получена В. М. Агошковым для некоторых двухкомпонентных солевых систем [1].

Появление ритмичности в этих опытах связано с действием следующих факторов: процесса кристаллизации, изменяющего состав жидкости; ограниченного объема жидкой фазы, в которой происходит изменение состава, по сравнению со всем объемом вещества, подвергающегося разделению; непрерывного вплавления и вовлечения в процесс кристаллизации вещества исходного состава [1]. Однако подобное сочетание условий может возникать и не только при зонной плавке. Так, ограниченность объема жидкой фазы, в которой происходит накопление компонентов, понижающих температуру кристаллизации, механическая при зонной плавке, может быть следствием кинетических причин при направленной кристаллизации, если скорость выравнивания состава расплава близка к скорости затвердевания. В этом случае в слое жидкости, примыкающем к фронту кристаллизации, раньше достигаются эвтектические соотношения и начинается совместная кристаллизация двух фаз. Однако оставшаяся часть расплава имеет исходный состав; поэтому после затвердевания эвтектической зоны вновь начнется кристаллизация избыточного компонента. Чем медленнее идет кристаллизация или чем быстрее перемешивается расплав, тем больше мощность отдельных зон и меньше число ритмов на единицу расстояния. В пределе при очень медленном направленном затвердевании расплава в двухкомпонентной системе возникнут только две зоны (с одной и двумя кристаллическими фазами). Наоборот, при быстром затвердевании образуется равномерная смесь с соотношением фаз, отвечающим валовому составу расплава. Эту смесь можно трактовать как сложенную бесконечно большим числом зон бесконечно малой мощности. Нет теоретических оснований не распространять эти выводы на системы с бóльшим числом кристаллизующихся фаз.

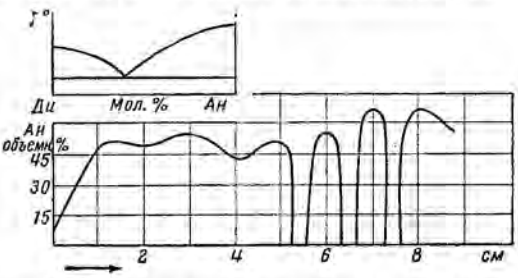


Рис. 6. Распределение диопсида вдоль столбика, полученное в результате зонной плавки смеси 80 мол. % $CaAl_2Si_2O_8$ + 20 мол. % $CaMgSi_2O_6$

Ан — анортит, *Ди* — диопсид

Изложенный механизм может быть применен для объяснения происхождения ритмической расслоенности некоторых природных образований. Ритмическая расслоенность является одной из замечательных особенностей строения многих интрузивных массивов ультраосновных, основных и щелочных пород, не нашедшей до сих пор окончательного объяснения, несмотря на значительное число специальных исследований и высказанных гипотез [7—9, 15—19, 23, 24, 26, 33, 39, 40, 54, 58, 59, 63—65, 68, 69]. Предложенная здесь модель привлекательна теоретической ясностью и имеющимися экспериментальными подтверждениями [2]. Эта модель удовлетворительно объясняет основную особенность строения массивов: чередование слоев с различной пропорцией породообразующих минералов. Для указанных типов интрузий колебания минералогического состава различных слоев соответствуют закономерностям ритмической кристалли-

[1] Заметим, что приведенная трактовка возникновения ритмичности не соответствует допущению о постоянстве состава жидкости в каждый момент по всему объему. Соответствие является предельным случаем, при котором чередующиеся зоны имеют бесконечно малую толщину, и средний состав их равен составу плавящегося вещества.

[2] См. также работы по ритмичному распределению примесей в кристаллах [3, 36].

зации, рассмотренным выше. Подробнее этот механизм возникновения ритмической расслоенности рассмотрен на примере Ловозерского щелочного массива в работе Л. Н. Когарко и В. П. Волкова [28]. Недавно подобное объяснение образования весьма своеобразных структур некоторых гранитных массивов было предложено М. М. Повилайтис [37, 38].

Автор пользуется случаем выразить благодарность академику А. П. Виноградову за внимание к работе и руководство ею и К. П. Флоренскому за полезное обсуждение ряда вопросов. Автор признателен также В. В. Королеву и В. С. Поповой, выполнившим определения никеля и скандия, и Л. Д. Кузнецовой и Н. И. Латышевой за помощь в подготовке искусственных смесей для исследования.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

Литература

1. В. М. Агошков. Физико-химическое исследование процесса зонной плавки двухкомпонентных систем с эвтектикой.— Геохимия, 1963, № 4.
2. Т. Ф. В. Барт. Теоретическая петрология. ИЛ, 1956.
3. Дж. А. Бартон, Е. Д. Калб, В. П. Слихтер, Дж. Д. Стразерс. Распределение примесей в кристаллах, выращенных из расплава. Ч. 2. Экспериментальная часть. В сб.: «Редкие элементы. Германий». ИЛ, 1955.
4. Г. Б. Бокий. Кристаллохимия. Изд. МГУ, 1960.
5. Л. Ф. Борисенко. О распределении скандия в изверженных породах на примере некоторых массивов Советского Союза.— Геохимия, 1959, № 7.
6. Л. Ф. Борисенко, В. В. Щербина. Закономерности распределения скандия и ванадия в изверженных горных породах и слагающих их минералах. В сб.: «Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса». Изд-во АН СССР, 1959.
7. Н. Л. Боуэн. Эволюция изверженных пород. ОНТИ, 1934.
8. М. В. Буссен, А. С. Сахаров. Первичная расслоенность интрузивных массивов как проявление магматической дифференциации. В сб.: «Магматические образования Кольского полуострова». АН СССР, Кольский филиал, 1962.
9. М. В. Буссен, А. С. Сахаров. О происхождении первичной расслоенности массивов нефелиновых сиенитов. III Всесоюзн. петрограф. совещание. Тезисы докл. по проблеме «Генезис щелочных пород». Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1963.
10. А. П. Виноградов. Метеориты и земная кора.— Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 10.
11. А. П. Виноградов. Химическая эволюция Земли. I чтение им. В. И. Вернадского. Изд-во АН СССР, 1959.
12. А. П. Виноградов. О происхождении вещества земной коры. Сообщение I.— Геохимия, 1961, № 1.
13. А. П. Виноградов. Происхождение оболочек Земли.— Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 11.
14. А. П. Виноградов. Зонная плавка как метод изучения некоторых радиальных процессов в Земле.— Геохимия, 1962, № 3.
15. Г. М. Виноградская. О генезисе полосчатых дунит-перидотитов западной полосы гипербазитов Урала.— Материалы ВСЕГЕИ, новая серия, 1957, вып. 21.
16. К. А. Власов. Эманационный процесс и кристаллизационная дифференциация как ведущие факторы образования ряда месторождений редких элементов. В сб.: «Вопросы геохимии и минералогии». Изд-во АН СССР, 1956.
17. И. М. Волохов, В. М. Иванов. Лысогорский габбро-пироксенит-перидотитовый массив.— Геология и геофизика, СО АН СССР, 1961, № 11.
18. О. А. Воробьева. О первичной расслоенности Ловозерского щелочного массива. Производительные силы Кольского п-ва, т. I. Изд-во АН СССР, 1940.
19. О. А. Воробьева. О магматической природе платиноносного пояса габбро-перидотитовой формации Урала.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 7.
20. М. И. Грудикин, А. И. Кузнецова. О распределении никеля, хрома и кобальта в габбро-перидотитовых породах бассейна р. Тыи (Северное Прибайкалье).— Геохимия, 1961, № 2.
21. Н. Л. Дилакторский. О растворимости никеля в силикатах и алюмосиликатах.— Труды III Совещ. по эксперим. минер. и петр., 1940.
22. А. С. Дудыкина. К геохимии скандия.— Труды ИГЕМ, 1960, вып. 46.
23. Н. А. Елисеев. О происхождении первичной полосчатости Ловозерского плутона.— Записки Всесоюзн. Минер. общ-ва, 1941, ч. 70, № 1.

24. А. А. Ефимов. О природе полосчатых текстур в гипербазитах и габброидах платиноносных массивов Урала. III Всесоюзн. петрограф. совещание. Тезисы докл. по проблеме «Магматические формации и связь с ними полезных ископаемых». Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1963.
25. А. Н. Заварицкий. Введение в петрохимию изверженных горных пород. Изд-во АН СССР, 1950.
26. А. Н. Заварицкий. Изверженные горные породы. Изд-во АН СССР, 1955.
27. В. А. Киркинский. О полярности изоморфизма.— Геохимия, 1963, № 2.
28. Л. Н. Когарко, В. П. Волков. Физико-химическая эволюция щелочной магмы дифференцированного комплекса Ловозерского массива в связи с его ритмической расслоенностью. В сб.: «Химия земной коры», т. I. Изд-во АН СССР, 1963.
29. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг. Об основных проблемах петрогенезиса (1910). Избр. труды, т. I. Изд-во АН СССР, 1949.
30. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг. Несколько мыслей о дифференциации и природе магмы (1915). Избр. труды, т. I. Изд-во АН СССР, 1949.
31. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг. К вопросу о генезисе изверженных горных пород (1928). Избр. труды, т. I. Изд-во АН СССР, 1949.
32. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг. Проблема генезиса магматических пород и пути к ее разрешению (1934). Избр. труды, т. I. Изд-во АН СССР, 1949.
33. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг. Петрография. Избр. труды, т. IV. Изд-во АН СССР, 1955.
34. С. Р. Нокколдс, Р. Аллен. Геохимические наблюдения. ИЛ, 1958.
35. С. Р. Нокколдс, Р. Л. Митчелл. Геохимия некоторых каледонских интрузивных пород: исследование связи между основными и рассеянными элементами изверженных пород и их минералов. В сб.: «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». ИЛ, 1952.
36. Д. А. Петров, Б. А. Колачев. Перераспределение примесей при кристаллизации и формы проявления этого процесса в структуре кристалла. В сб.: «Рост кристаллов», Изд-во АН СССР, 1957.
37. М. М. Повилайтис. О ритмической зональности некоторых гранитоидных тел.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 2.
38. М. М. Повилайтис. Новые данные о гранитоидных телах с ритмично-зональным строением.— Геология рудн. месторождений, 1961, № 5.
39. А. А. Полканов. Гравитационное фракционирование твердой фазы и кристаллизационная дифференциация. В сб.: «Вопросы петрографии и минералогии», т. I. Изд-во АН СССР, 1953.
40. А. А. Полканов. Гравитационное, гравитационно-кинетическое и кинетическое фракционирование твердой фазы и кристаллизационная дифференциация магмы.— Материалы Лабор. геологии докембрия, вып. 2. Изд-во АН СССР, 1954.
41. В. Дж. Пфанн. Зонная плавка. Металлургиздат, 1960.
42. И. Д. Рябчиков. Вычисление коэффициентов кристаллизации редких щелочных металлов для калиевых минералов в пегматитах.— Геохимия, 1961, № 10.
43. И. Д. Рябчиков. Термодинамическое вычисление коэффициентов распределения изоморфных примесей в силикатных системах.— Геохимия, 1962, № 8.
44. И. Д. Рябчиков. Поведение изоморфных примесей при кристаллизации в многокомпонентной системе.— Геохимия, 1962, № 12.
45. Э. Б. Сандделл, С. С. Голдич. Редкие металлы некоторых американских изверженных пород. В сб.: «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». ИЛ, 1952.
46. Ф. Дж. Тернер, Дж. Ферхуген. Петрология изверженных и метаморфических пород. ИЛ, 1961.
47. К. К. Туреккьян, Дж. Калп. Геохимия стронция. В сб.: «Геохимия редких элементов». ИЛ, 1959.
48. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. IV. Избр. труды, т. IV. Изд-во АН СССР, 1959.
49. В. В. Щербина. Особенности геохимии скандия и типы его месторождений. ВИМС. Геология месторождений редких элементов, вып. 8. Госгеолтехиздат, 1960.
50. P. Escola. Amer. J. Sci., 1922, 331 (см.: Белянкин Д. С., Лапин В. В., Торопов Н. А. Физико-химические системы силикатной технологии. Госиздат литер. по строит. материалам, 1954).
51. C. N. Fenner. The residual liquids of cristallizing magmas.— Mineral. Mag., 1931, 22, N 134.
52. P. G. Harris. Zone melting and origin of potassic basalts.— Geochim. et cosmo chim. acta, 1957, 12, N 3.
53. H. H. Hess. Discussion of Walker's paper.— Amer. J. Sci., 1956, 254, N 7.
54. H. H. Hess. Stillwater igneous complex, Montana.— Mem. Geol. Soc. America, 1960, 30.
55. I. Kushiro, H. Kuno. Origin of primary basalt magmas and classification of basaltic rocks.— J. Petrol., 1963, 4, N 1.
56. V. N. Lodochnikov. A discussion of N. L. Bowen paper «The problem of the anorthosites».— J. Geol., 1925, 33.

57. H. Neumann, J. Mead, C. J. Vitaliano. Trace element variation during fractional crystallization as calculated from the distribution law.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 6, N 2/3.
58. A. Poldervaart, W. H. Taubeneck. Layered intrusion of Willow Lake type — Bull. Geol. Socl American 1959, 70, N 10.
59. A. Poldervaart, W. H. Taubeneck. Layered intrusion.— Internat. Geol. Congr., Rept XXI Sess., Pt XIII, 1960.
60. A. E. Ringwood. The principles governing trace elements distribution during magmatic crystallization. Pt I.— Geochim. et cosmochim. acta, 1955, 7, N 3/4.
61. A. E. Ringwood. Melting relationships of Ni-Mg olivines and some geochemical implications.— Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 10, N 5/6.
62. D. M. Shaw. The camuflage principle and trace element distribution in magmatic minerals.— J. Geol., 1953, 61, N 2.
63. L. R. Wager. Layered intrusions.— Medd. Dansk Geol. Foren., 1953, 12, H. 3.
64. L. R. Wager, G. M. Brown, W. J. Wadsworth. Types of igneous cummulates.— J. Petrol., 1960, 1, N 1.
65. L. R. Wager, W. A. Deer. The petrology of the Skaergaard intrusion, Kongerdlugssuaq, East Greenland.— Medd. Grönland, 1939, 105, N 4.
66. L. R. Wager, R. L. Mitchell. The distribution of Cr, V, Ni, Co and Cu during the fractional crystallization of a basic magma.— Internat. Geol. Congr.. Rept. XVIII Sess., Pt II, 1950.
67. L. R. Wager, R. L. Mitchell. The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma — a further stury of the Skaergaard intrusion, East Greenland.— Geochim. et cosmochim. acta, 1951, 1, N 3.
68. H. D. B. Wilson. Structure of lopoliths.— Bull. Geol. Soc. America, 1956, 67, N 3.
69. H. S. Yoder. The system diopside—anorthite — water.— Annual Rept Director Geophys. Lab. Carnegie Inst. Washington, 1954, Year-Book 53.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Ю. М. Шейнманн

ВОЗМОЖНЫЕ СВЯЗИ МАГМ СО СТРОЕНИЕМ ВНЕШНИХ ОБОЛОЧЕК ЗЕМЛИ

О РОЛИ ГИБРИДНЫХ МАГМ И ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ СОСТАВА РОДОНАЧАЛЬНОЙ МАГМЫ

Современный петрохимический анализ позволяет распознать несколько различных ассоциаций магматических пород (или петрологических формаций), которые нельзя по их химизму свести одна к другой. Тот факт, что определенного типа ассоциации без существенных различий многократно повторяются на Земле и что число этих ассоциаций оказывается небольшим, позволяет считать, что такие типы не случайны, т. е. что их различие не может вызываться гибридизацией подымающейся магмы. Гибридизация не в состоянии дать постоянно повторяющиеся типы ассоциаций пород, поскольку от одного случая к другому не могут сохраняться ни пропорции смешавшихся компонентов, ни даже самые компоненты. Между тем петрология знает ассоциации магматических пород, с поразительным постоянством повторяющиеся в сходных геологических условиях. Таков, например, андезитовый, вернее андезит-базальтовый лавовый комплекс островных дуг, оливин-базальтовая ассоциация океанических островов, толеитовые плато-базальты, габбро-плагиогранитный, перидотитовый и другие комплексы складчатых областей и т. д.

Если бы сколько-нибудь большое загрязнение магм было бы обычным явлением, то следовало бы ожидать очень значительного разнообразия в магматических ассоциациях, при этом постоянно должны были бы появляться породы чрезвычайно своеобразные с неожиданно большими содержаниями некоторых элементов.

Смешение магм разного состава — собственно гибридизация их — неминуемо повело бы также к уничтожению дискретных комплексов. В этом случае разные пропорции смешиваемых расплавов привели бы к тому, что в природе постоянно наблюдались бы любые переходы от одного типа к другому. Между тем хотя такие переходные ассоциации и встречаются, они редки и воспринимаются всегда как исключение, а никак не правило. Такого рода промежуточным комплексом является, например, ассоциация ультраосновных, щелочных и основных пород в интрузиях по северной границе витимских базальтов. На гибридный характер их магмы указывалось в литературе [1].

Наконец, если бы в недрах Земли образовывались магмы любого состава между самыми кислыми и ультраосновными и не существовало определенных, только и возможных типов этих расплавов, то известные петрологии комплексы опять-таки не могли бы существовать. И в этом случае наблюдался бы непрерывный ряд ассоциаций магматических пород.

Поэтому существование фактически дискретных ассоциаций магматических пород (переходные типы, как указано, редки) и большая близость минералогического, а главное, химического состава их позволяет сделать следующие, весьма существенные для дальнейшего анализа выводы.

1. В условиях глубоких недр Земли не могут образоваться любые силикатные расплавы; фактически образующиеся магмы объединяются в небольшое число групп, внутри которых расплавы очень близки один к другому. Этот вывод влечет за собой необходимость попытки объяснить, почему могут образоваться только наблюдающиеся расплавы. В сколько-нибудь полном виде, насколько мне известно, такое исследование никем не предпринималось.

2. Существующие типы силикатных расплавов редко смешиваются друг с другом; загрязнение сколько-нибудь больших масс таких расплавов путем растворения боковых пород также редко. Поэтому наличие определенных ассоциаций пород с логической необходимостью указывает на то, что химизм ассоциации обусловливается составом исходного расплава. Таким образом, мы имеем право считать, что типы магматических комплексов соответствуют типам родоначальных магм и что средние составы комплексов могут характеризовать состав этих магм. Это дает нам дополнительную возможность для выяснения связей явлений, наблюдаемых в верхних горизонтах Земли, с глубинными процессами. В дальнейшем мы попробуем использовать такую возможность.

ТИПЫ И КЛАССЫ МАГМ

Классификация существующих или существовавших магм, вероятно, окажется полезной в дальнейших исследованиях. Некоторое уточнение современных представлений по этому вопросу, по-видимому, необходимо, так как при петрохимических исследованиях зачастую не пытаются различить признаки, существенные для группы сходных комплексов или для их единичных, местных проявлений. Применяя терминологию Ю. А. Кузнецова, следовало бы всегда иметь в виду черты, характеризующие петрографическую формацию в целом, и отделять от них признаки, характерные для ее отдельных проявлений.

Кажется оправданным выделение трех таксономических единиц для магм. Наиболее общая из них — тип (по аналогии с органическим миром). Петрографы уже давно показали, что признаком, по которому магматические породы могут быть классифицированы и который является самым общим и приложимым ко всем породам, может служить кислотность породы (и расплава). В настоящее время геологическая обстановка, в которой встречаются различные ассоциации магматических пород, химизм этих ассоциаций, наконец, разделение реально существующих комплексов на самые крупные группы показывают, что существует три типа родоначальных магм: кислая, основная и ультраосновная.

Группы более тесно связанных между собой родоначальных магм, на которые распадается каждый из этих типов, можно было бы, опять-таки по аналогии с органической природой, называть классами. Для каждого типа существуют некоторые пределы кислотности. Этому основному его признаку сопутствуют и некоторые другие. Таковы, например, характерные ассоциации минералов в кристаллизующихся из магмы породах.

Внутри типа по кислотности намечаются группы чрезвычайно близких (в пределах каждой группы до тождества) расплавов (и ассоциаций); разные группы мало отличаются по содержанию кремнезема, но заметно разнятся по другим признакам. Главными в этом отношении являются сумма щелочей и сумма окислов, идущих на построение фемических минералов в породах. Эти две величины оказываются в целом тесно связанными одна с другой. По мере увеличения суммы фемических окислов

пересыщение щелочами расплава наступает при все меньшем содержании щелочей в нем. В результате очень богатые фемическими окислами породы оказываются пересыщенными щелочами, т. е. щелочными, при незначительном содержании калия и натрия, в то время как лейкократовые породы остаются недосыщенными щелочами, даже когда последних много [1].

Однако количество фемических окислов обычно тем больше, чем беднее расплав кремнеземом, причем эта зависимость не абсолютная, так как возможны довольно кислые обогащенные темноцветным минералом породы или наоборот основные лейкократовые (анортозит). Поэтому сумма фемических окислов должна рассматриваться как очень существенная независимая характеристика химизма расплава.

Основываясь прежде всего на содержании двух указанных групп окислов, можно по составу хорошо распознавать различные группы магм, входящие в каждый из упомянутых типов. Эти классы магм (и магматических комплексов) в большинстве своем хорошо распознаны петрографами, так что петрографическая и химическая характеристики совпадают.

Мы пользовались при анализе магматических ассоциаций по химическому признаку в основном двумя величинами: коэффициентом щелочности ($K_щ$), с некоторым уточнением его по сравнению с предложением Ф. Р. Апельцина и Ю. М. Шейнманна [1], и величиной, условно названной фемическим показателем [1]. Первая из этих величин показывает степень насыщения породы щелочами, причем учитывается как содержание щелочей, так и фемических окислов. Вторая является отношением содержания щелочей к содержанию фемических окислов и, как показала практика, хорошо характеризует различные классы магм.

Обе указанные величины позволяют четко различать разные магмы (в пределах типа), если в изучаемой ассоциации представлены относительно кислые дифференциаты с содержанием SiO_2 больше 48%, так как расхождение полей разных магм особенно хорошо выражено именно в кислой части диаграммы. Чтобы подойти к различению магм в случае, когда кислые дифференциаты отсутствуют, можно употреблять еще один показатель: отношение содержания алюминия к содержанию щелочей. Оказалось, что с чисто графической стороны удобнее применять эту величину, а не обратную ей — коэффициент агпаитности, по А. Е. Ферсману. Этот «алюминиево-щелочной показатель» дает сравнительно хорошее разделение именно для основных дифференциатов. В районе кислых пород поля различных классов магм в этом случае практически сливаются. Отметим кстати, что именно эта особенность и позволила применять коэффициент агпаитности для любых достаточно кислых пород, независимо от того, от какой магмы они произошли: в результате слияния полей разных магм мерка оказывалась одинаковой для всех пород. Это было целесообразно, поскольку щелочными породами фактически назывались преимущественно их кислые представители. Попытка применить коэффициент агпаитности к основным и ультраосновным щелочным породам повела бы к неминуемой путанице, так как для различных магм мерка оказалась бы различной.

В качестве примеров классов магм, которые в результате петрографического и химического исследования могут считаться установленными, можно назвать в типе основных магм толеит-базальтовую, оливин-базальтовую, андезит-базальтовую, спилит-кератофировую (если таковая существует). Этот список, вероятно, не полон.

---

[1] Фемическим показателем названо отношение α/β, где α — сумма окислов натрия и калия; β — сумма окислов, идущих (по расчету) на построение темноцветных минералов: MgO, FeO, Fe_2O_3 и остатка Al_2O_3 или CaO после образования полевых шпатов.

Ультраосновные магмы делятся на два класса: 1) перидотитовые магмы геосинклинальных областей, дающие начало серпентинитовым и перидотитовым интрузиям этих областей; они характеризуются ничтожным содержанием щелочей, так что все дифференциаты магмы недосыщены ими; 2) щелочно-ультраосновные магмы, создающие комплексы типа Гулинского, Фен и т. д. До последнего времени существовала тенденция считать их характерными для платформ и областей давно завершившейся складчатости. В последние годы удалось доказать их существование в пределах океанов. Здесь ими питались или питаются вулканы серии Гонолулу на острове Оаху (Гавайи), вулканы некоторых других островов в центральной части Тихого, а также Атлантического океанов. При этом никакой разницы с химическим составом континентальных проявлений этой магмы установить не удается.

Наш анализ еще не распространен на кислые магмы и поэтому трудно дать список классов этого типа.

БОЛЕЕ МЕЛКИЕ ТАКСОНОМИЧЕСКИЕ ЕДИНИЦЫ

Не только типы, но и классы магм имеют практически планетарное развитие. Приуроченность магм того или иного класса к определенной структурной обстановке является не региональным, а, так сказать, структурным ограничением, и соответствующие магмы развиваются или могут развиваться в любом районе Земли, где только имеются необходимые структурные условия.

По-видимому, класс можно в случае магматических явлений определить как самую малую таксономическую единицу планетарного распространения.

При изучении реально существующих комплексов бросается в глаза, что родственные комплексы в разных районах находятся в аналогичной или близкой геологической обстановке. Петрохимические отличия в этом случае касаются разных характеристик. Это, может быть, некоторое обогащение или обеднение всего комплекса каким-либо окислом: например окисью кальция, глиноземом, магнезией. Примером подобного рода отличий от похожих и близко родственных ассоциаций являются, например, магматические породы Кузнецкого Алатау и частично Саяна, заметно обогащенные алюминием. Эта особенность привела в частности к обогащению некоторых дифференциатов нефелином в такой степени, что порода является алюминиевой рудой. В других случаях такого рода отличием является преобладание в щелочах калия и т. д.

Подобного рода отличительные особенности магм не имеют планетарного распространения, а всегда приурочены к какому-либо бо́льшему или меньшему району, так что если и можно говорить о структурном контроле, то о контроле не какого-либо типа структур, а о приуроченности к какому-либо определенному географическому району.

Интересной особенностью этого рода магм является иногда то, что одна и та же химическая аномалия проходит как бы насквозь, более или менее отчетливо сказываясь в пределах района в магмах разных типов. Иногда такого рода особенностью является обогащение или обеднение каким-либо из малых элементов, тогда появляются оловоносные, меденосные и т. п. районы.

Такого рода отличия, когда невозможно особенности магматического комплекса связать с определенным структурным типом и когда они явно приурочены только к какому-то географическому району, следует рассматривать как признаки иной таксономической единицы — не типа и не класса. Опять-таки, взяв название из органического мира, можно было бы подобные группы называть магматическими видами.

ОТЛИЧИЯ В МЕТОДАХ АНАЛИЗА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ КЛАССОВ И ВИДОВ

При попытке найти удобный метод для разделения магматических групп, которые в этой работе названы магматическими классами, главной задачей было найти такую методику диаграммирования, которая была бы достаточной для поставленной цели и в то же время требовала бы наименьшего количества пересчетов. Краткая ее характеристика дана выше, более подробная публикуется отдельно.

Та же задача, с той же степенью точности и объективности достигается и применением широко распространенного метода А. Н. Заварицкого. При этом практически, как это показал в своих работах Г. С. Горшков

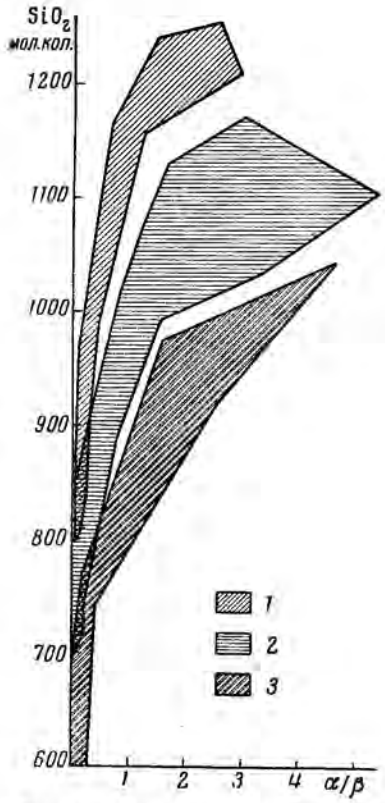


Рис. 1. Лавы Тихого океана. Диаграммакремнезем — «фемический показатель» составлена по 800 анализам. Отчетливо видно разделение на андезит-базальтовый, ультраосновной-щелочной и оливин-базальтовый классы.

Поле комплексов: *1* — андезит-базальтовых, *2* — оливин-базальтовых, *3* — ультраосновных

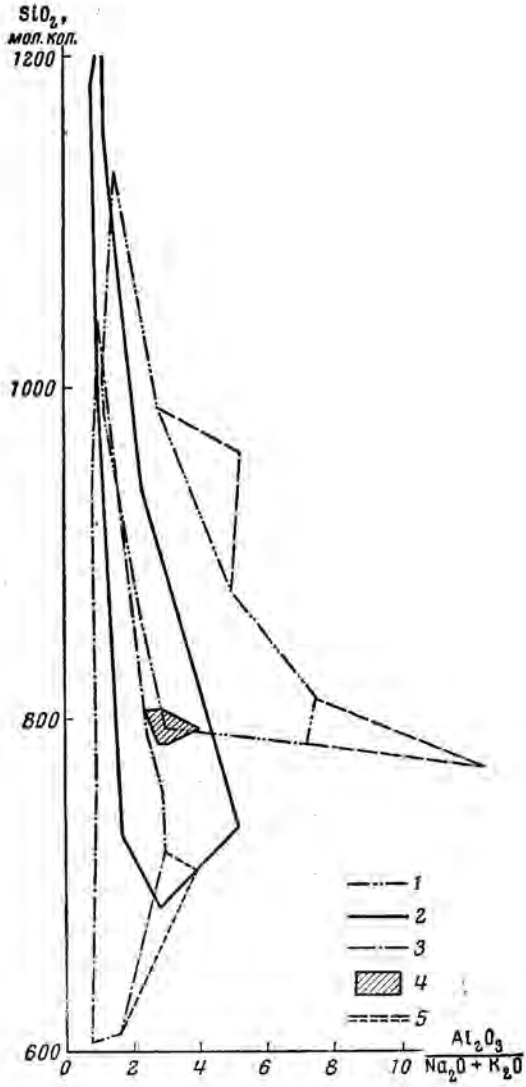


Рис. 2. Лавы Тихого океана. Диаграмма кремнезем — алюминиево-щелочной показатель. Использован тот же материал, что в рис. 1

1 — поле андезит-базальтовых комплексов; *2* — поле оливиц-базальтовых комплексов; *3* — поле ультраосновных комплексов; *4* — лавы Галапагосских островов; *5* — пунктирные контуры — области единичных анализов

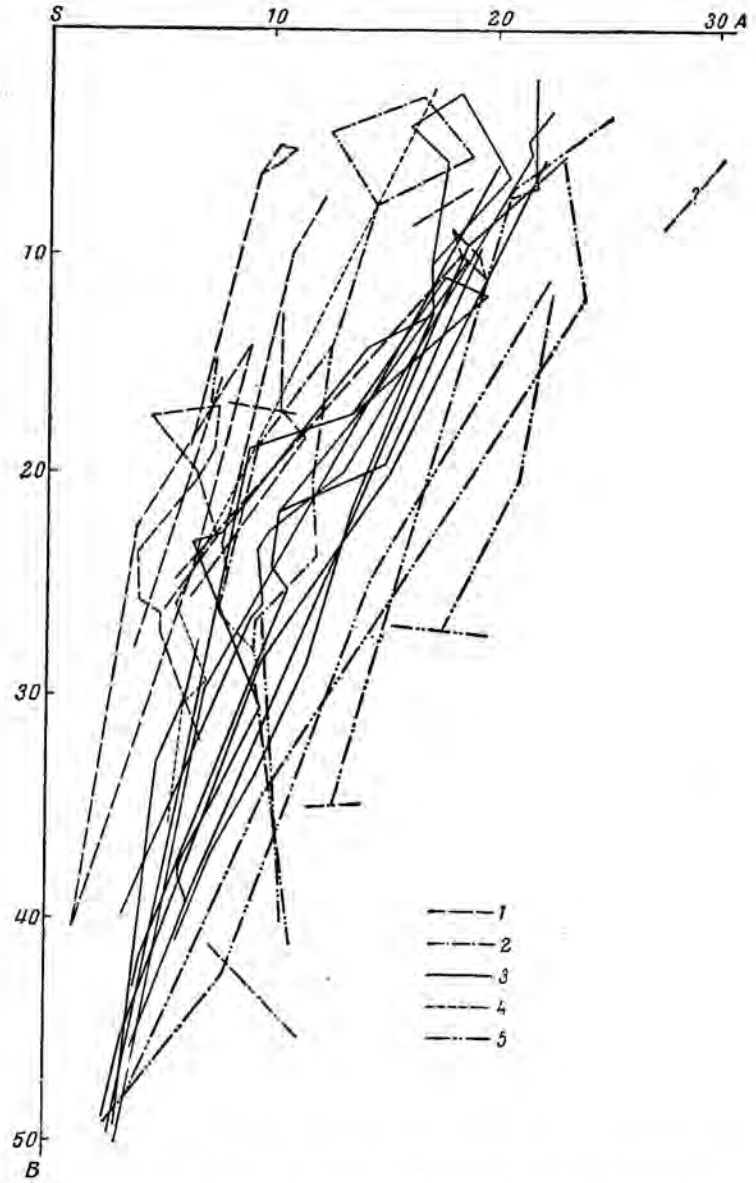


Рис. 3. Комплексы Тихого океана. Диаграмма А. Н. Заварицкого. По тем же анализам, что в рис. 1.

Лавы: *1* — андезит-базальтовых комплексов, *2* — о-ва Пасхи; *3* — оливин-базальтовых комплексов, *4* —о-ва Мангарева, *5* — ультраосновных комплексов

[13], достаточно применять только правую часть диаграммы Заварицкого и отказаться от нанесения векторов. Однако и при подобном упрощении количество труда по обработке данных химического анализа оказывается заметно бóльшим, так что предлагаемый метод легче. Нами было проделано исчисление и диаграммирование по обеим методикам для нескольких сот анализов лав Тихого океана (рис. 1, 2, 3). Результаты оказались тождественными. Таким образом, было доказано, что для изучения классов магм и их связи со структурной обстановкой примененная нами более простая методика вполне приемлема.

Однако как только дело касается различения магматических видов, а может быть, и более мелких групп (если они существуют), приходится обращаться к другим химическим характеристикам ассоциаций пород. При этом обычно невозможно предугадать, какие из этих черт будут иметь значение в каждом конкретном случае. В подобной ситуации становится необходимой методика, охватывающая большее количество черт химизма пород. Из существующих, пожалуй, наиболее всеобъемлющим является метод А. Н. Заварицкого. Его другой исключительно важной чертой является возможность одновременного исследования и сравнения сколь угодно большого числа пород и образцов.

В своем «Введении в петрохимию» А. Н. Заварицкий [4] блестяще показал возможность применения своего метода для выделения и изучения тех групп комплексов (и соответственно расплавов), которые мы назвали выше магматическими видами.

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ СВЯЗЕЙ МАГМ СО СТРУКТУРНЫМИ ОСОБЕННОСТЯМИ ВНЕШНИХ ОБОЛОЧЕК ЗЕМЛИ

А. Типы, которые нами выше считались самыми крупными группами расплавов, на деле могут быть объединены в две еще более общие группы.

Уже неоднократно (Итон и Мурата [12], Г. С. Горшков [3], Ю. М. Шейнманн [8] и др.) отмечалось, что лавы современных вулканов (базальты, андезито-базальты) начинают свой подъем с глубин, заметно превышающих глубину поверхности М. Зарождение ультраосновных расплавов в мантии не вызывают ни у кого сомнений. Неясным остается только вопрос, все ли базальтовые магмы и всегда ли зарождаются в мантии или в каких-то случаях они могут появиться и в коре. Такая возможность не может отрицаться a priori. Однако современные данные о температурах глубин делают очень мало вероятной возможность плавления базальта в пределах земной коры в тектонически спокойных областях. Такая возможность может появляться лишь в областях особенно утолщенной коры и значительных движений (которые совпадут с более быстрым повышением температуры с глубиной). Иначе говоря, ожидать возникновения основных магм внутри коры можно только в пределах геосинклинальных поясов.

До настоящего времени существование такого рода магм не доказано. Поэтому мы можем назвать основные и ультраосновные магмы мантийными магмами (не забывая, конечно, о возможности в определенных случаях плавления базальта и внутри коры).

Вопрос о месте зарождения кислых магм является еще спорным. Почти все исследователи, касавшиеся этой проблемы, как петрологи, так и тектонисты, считают, что на глубине (в мантии) происходит глубокая дифференциация вещества, в результате которой отделяются расплавы кислого состава. Объединяясь в большие массы, они вследствие своего меньшего объемного веса поднимаются вверх. Эти клубы или столбы кислой магмы являются в той или иной мере причиной тектонических движений. Кроме этих ювенильных кислых пород, существуют породы, образующиеся за счет кристаллических пород коры,— палингенные граниты. Такое представление поддерживается подавляющим большинством занимавшихся этим вопросом геологов.

Однако предпринятая недавно автором [10] попытка найти подтверждение существования ювенильных гранитов дала отрицательный результат. По-видимому, самым кислым расплавом, подымающимся из мантии и являющимся выплавкой из нее, являются андезито-базальты. Кажется наиболее вероятным, что все кислые магмы образуются за счет относительно кислых пород коры, т. е. являются коровыми в отличие от вышеупомянутых мантийных магм. Нужно только заметить, что относительно

небольшие массы кислых дифференциатов, образующихся за счет базальтовой магмы, нельзя относить к кислым магмам в собственном смысле слова.

Б. Более многообразны намечающиеся зависимости между различными классами магм и структурой верхних оболочек Земли. В настоящее время лишь более или менее отчетливо намечены зависимости магм и коры, поскольку мы слишком мало еще знаем о верхних уровнях мантии. Поэтому прежде всего остановимся на этих связях.

С самого начала следует оговориться, что на состав всех основных и ультраосновных магм решающее влияние должна оказывать обстановка в подкоровой области, т. е. там, где эти расплавы зарождаются. Однако явные соответствия между составом магм и определенными особенностями структуры позволяют с достаточной уверенностью предположить, что и те и другие особенности причинно связаны с одними и теми же процессами в мантии. Характер этой зависимости мы не можем сейчас установить, вряд ли возможны даже сколько-нибудь обоснованные гипотезы по этому вопросу.

Петрографический и петрохимический анализы показывают, что отчетливо определяются следующие постоянно наблюдающиеся особенности.

В пределах океанического типа коры неизвестны магмы толеит-базальтового класса. Они приурочены только к материкам. Единственным пока что найденным исключением является Исландия, где излияния толеитовых базальтов развиты как в пределах срединного грабена Атлантического хребта, так и окаймляющих его горстов; эти лавы не меняют своего характера с третичного времени. Но это исключение, по-видимому, объясняется тем, что Исландия находится на месте материка, соединявшего Северную Европу с Гренландией, и обстановка на глубине не успела еще измениться настолько, чтобы появилась магма океанических базальтов, питающая все остальные острова, насаженные на Атлантический хребет.

Вопрос о том, могут ли океанические оливин-базальтовые магмы образовываться и под материками, еще не решен. Для этого требуется внимательное изучение лавовых трахибазальтовых комплексов континентов и сравнение их с океаническими базальтами. Такого рода работа начата А. Я. Салтыковским, но еще далеко не закончена, и выводы делать рано. И. В. Белов (устное сообщение) считает, что изучавшиеся им трахибазальтовые комплексы Прибайкалья тождественны океаническим базальтам. В то же время Г. С. Горшков [13] намечает отличия между континентальными и океаническими базальтами. Однако оба эти заключения следует рассматривать как предварительные.

Во всяком случае в океанах океанические базальты развиты только в пределах собственно океанической коры. Они отсутствуют на островных дугах.

Для континентов характерны толеитовые базальты (траппы), а если подтвердится отличие трахибазальтовой формации от океанических базальтов, то и трахибазальты.

Ультраосновные магмы, как уже упоминалось выше, представлены и на континенте и в океане щелочно-ультраосновной разновидностью, так что в этом отношении различий в магме не намечается.

Особый набор магм характеризует островные дуги и геосинклинали. Отличия в этом случае как от континента, так и от океана значительнее, чем между последними.

В докладе на тектоническом совещании в Москве (февраль, 1963 г.) автор пытался поддержать представление о том, что островные дуги являются либо ранними этапами формирования складчатого пояса, либо (некоторые дуги с корой континентального типа) современными геосинклиналями. В первом случае мы встречаемся с теми этапами геосинклиналь-

ного процесса, когда в создающейся структуре еще трудно узнать геосинклиналь. Однако дальнейшее развитие неуклонно приводит к появлению развитой геосинклинали. Поэтому при попытке сопоставить магмы с обстановкой, в которой они проявляются, мы вправе объединить островные дуги с геосинклиналями и складчатыми поясами.

Для этого типа структур характерно особое строение коры, в частности большие участки коры океанического типа под опусканиями и коры переходных типов вне их.

Набор магм здесь особенно богат. Это собственно единственный тип структур, где известны все три типа магм. При этом отличаются от других областей не только основные, но и ультраосновные магмы, представленные здесь перидотитовой магмой. Из основных магм типичны андезит-базальтовая магма островных дуг и «спилит-кератофировая» магма геосинклиналей.

В эпоху ослабления тектонического процесса — после завершения складчатости того или иного цикла — здесь появляются и континентальные базальтовые магмы, изредка и щелочно-ультраосновная.

Отличительной особенностью этих областей является развитие кислых магм. Хотя они, как указывалось, являются кóровыми и на них прежде всего влияет обстановка внутри коры, не следует забывать, что энергия, ведущая к плавлению в коре, определяется более глубокими подкоровыми процессами. Этого типа магмы делятся на два больших класса (может быть и типа): собственно гранитные и габбро-плагиогранитные магмы. Второй из этих классов является типично геосинклинальным и всегда связывается с максимальными движениями — главной складчатостью в геосинклинали.

Собственно гранитные магмы иной раз заметно выходят за пределы складчатой области, но всегда тесно связаны с нею и также не могут быть причислены к внегеосинклинальным магмам.

Как уже отмечалось [9], появление кислых магм является одним из свидетельств особо мощных тектонических процессов в глубине. Повышенная энергия сказывается и в подъеме изотерм. Одновременно большое утолщение коры, ее прогиб в глубину, облегчает плавление относительно высоких ее горизонтов. Таким образом, хотя кислые магмы являются коровыми и зависят непосредственно от состава коры и обстановки внутри нее, они одновременно являются показателями чрезвычайной напряженности и подкорового процесса.

В. В целом можно наметить своеобразную правильность в тех особенностях структуры земной коры, с которыми совпадает изменение в составе магм. Чем кислее магмы, входящие в тот или иной тип, тем более существенная и более глубокая перестройка коры требуется, чтобы изменить их состав. Так, смена характера кислых магм, даже самое существование их, определяются различиями только во внешнем слое коры или наличием этого слоя. Там, где его нет, нет и кислой магмы. Там, где он есть, она может быть, но только в определенных условиях.

Основная магма меняет свой состав при существенном изменении строения коры в целом и, как это говорилось выше, различна для таких типов коры, как океаническая, материковая и кора геосинклинальных областей. В случае кислых магм смены такого рода ведут к их полному исчезновению, а не к некоторой перемене состава.

Наконец, для того, чтобы изменился характер ультраосновной магмы, мало даже смены материковой коры на океаническую (в том и другом случае появляется щелочно-ультраосновная магма). И только наиболее существенная смена обстановки — переход от океана или материка к геосинклинальному режиму — в состоянии сменить класс ультраосновных расплавов. Этой смене, как мы знаем, соответствует смена на самый мощный и самый глубокий тектонический процесс.

В ОЗМОЖНЫЕ СООТНОШЕНИЯ С СОСТОЯНИЕМ ВЕРХНИХ ЧАСТЕЙ МАНТИИ

Несмотря на то, что о верхней части мантии Земли известно очень немно́го, последние данные о ней позволяют сделать кое-какие сопоставления. При этом можно основываться на некоторых данных И. П. Косминской и др. [5], С. А. Федотова и И. П. Кузина [7]. Вкратце намечающиеся соотношения выглядят так.

Океаническая и материковая кора резко отграничена от мантии большим и внезапным перепадом сейсмических скоростей. Под ними отчетливо устанавливается волновод Гутенберга, т. е. на некоторой глубине в мантии сейсмические скорости заметно и довольно быстро падают, чтобы затем очень постепенно расти с глубиной. Таким зонам соответствует небольшая глубина развития тектонических процессов и их малая активность. Это области пологих изгибов, грабенов и горстов, и самые глубокие землетрясения здесь происходят меньше, чем в 100 *км* от поверхности. Подобным условиям соответствуют базальтовые магмы нормальной кислотности и щелочно-ультраосновная магма. Причина такого соответствия остается пока что неясной. Однако несомненно, что именно эти составы расплавов требуют меньшей концентрации энергии. Выяснение причинных связей является одной из интересных задач, стоящих перед современной геохимией и лабораториями высоких давлений.

Территориальные петрохимические различия в базальтовых магмах океана и материка совпадают в мантии, насколько известно, только с областями различной глубины залегания волновода Гутенберга. Если обобщить данные американских геофизиков [11], полученные ими для запада Северной Америки и северо-востока Тихого океана при изучении длинных сейсмических волн, то надо полагать глубину до волновода под материками много бо́льшей (120 *км*), чем под океанами (60 *км*). Опять-таки и в этом случае причинные связи еще неясны.

Совершенно иные условия начинают намечаться под областями современных геосинклиналей — под островными дугами. Данные С. А. Федотова [7] для южной части Курильских островов и их причленения к Иедзо указывают на меньшую резкость перехода от коры к мантии, что вызывается прежде всего заметным уменьшением плотности в верхней части последней. Здесь скорости волн под поверхностью М составляют всего 7,7—7,9 *км/сек* вместо привычных 8,1—8,3 *км/сек*. Второй особенностью является слабая выраженность волновода, может быть и его полное отсутствие.

Несомненно, аномальное состояние верхов мантии в этом случае прямо связано с особой мощностью и глубиной тектонического процесса. Как известно, именно к такого рода зонам приурочены землетрясения на глубине в несколько сот километров (до 700). Каким образом повышение энергии тектонических движений ведет к понижению плотности подкорового вещества еще надо решить. Но такая связь кажется несомненной. Следует отметить, что подобное же изменение в верхах мантии существует и под океаническими хребтами (в частности под Атлантическим [14]), для которых также характерна большая активность на глубине, хотя и на значительно меньшей, чем под островными дугами. Однако нельзя связывать, как это предлагают некоторые, эти изменения в плотности подкорового вещества с наличием в нем больших количеств жидкой лавы. Против такого предположения говорит подобное же состояние мантии под молодыми складчатыми дугами, наметившееся в последнее время, например, под Карпатами и Гиндукушем (И. Н. Матвеева, устное сообщение), где о пропитывании лавой говорить нельзя. Эти аномалии в мантии связаны, таким образом, не с пропитыванием ее жидкой лавой, а с повышенной тектонической активностью, которая может в иных случаях сопровождаться излия-

ниями лав. В более ранней работе [9] автор предполагал, что область над волноводом сложена мантийным веществом, уже потерявшим свою базальтовую составляющую. С этой точки зрения мантия под дугами, океаническими хребтами и т. д. может рассматриваться как полностью сохраняющая свою базальтовую часть. А так как все эти структуры — явление геологически молодое, наложенное на прежде существовавшую на том же месте обычную континентальную или океаническую кору, то можно высказать догадку, что мантия под дугами снова пополнилась базальтовой составляющей, выплавившейся на больших глубинах и поднявшейся вверх. Непосредственная связь между такой выплавкой, движением расплава вверх и глубинными землетрясениями (т. е. сколами) в пределах островных дуг легко воссоздается.

Областям большой активности и большой глубины движений (островным дугам, геосинклиналям) соответствуют в мире магм особые расплавы. Судя по характеру перидотитовой магмы, это особенно энергоемкие магмы. По мере развития процесса зародившиеся на огромных глубинах движения постепенно как бы теряют свои корни, отрываются от глубин. Об этом позволяет судить тот факт, что в пределах молодых складчатых зон, т. е. в пределах далеко зашедшего геосинклинального процесса, нигде не удается констатировать столь глубокие движения (по-видимому, максимум глубины 200—300 *км*). Это перемещение активности вверх ведет, с одной стороны, к возникновению в пределах коры складчатости, а с другой,— к возможности образования кислых магм из опустившихся на достаточную глубину участков коры.

Возможно, что несколько более кислый состав выплавок из мантии под дугами и геосинклиналями является следствием того, что самое вещество мантии на глубинах магмаобразования здесь менее плотное, и, может быть, несколько более кислое.

Нам остается коротко рассмотреть вопрос, который не является логической частью доклада и мог бы быть оставлен в стороне, если бы не опасение,что это может привести к сомнению в правомочности всех изложенных выше сопоставлений. При прямом сопоставлении средних составов магм (или, что то же, среднего состава соответствующих комплексов) петролога поражают очень незначительные, иногда едва различимые различия химизма соседних классов. Это особенно часто имеет место при сравнении толеитовых и оливин-базальтовых магм. В самом деле, стоит ли говорить о различиях столь незначительных и может ли быть закономерным распределение столь близких расплавов? На первую часть вопроса — и для случая толеитовых и океанических базальтов — дает ответ известная диаграмма Т. Барта [2], показывающая, что именно между этими составами проходит граница, по одну сторону которой возникающие все более кислые дифференциаты стремятся к кварц-полевошпатовой эвтектике, а по другую — к обогащенным нефелином породам. На вторую часть вопроса отвечает наблюдающееся чрезвычайно закономерное распределение этих магм. Этот пример показывает, что вопрос не в том, стоит ли обращать внимание на подобные различия между магмами, а в том, чтобы найдя эти эмпирические закономерности, суметь найти им объяснение.

Известные нам факты показывают, что самые значительные изменения в состоянии и составе вещества на глубине не могут коренным образом изменить составы расплавов. Три дискретных типа магм, очень существенно отличающихся по химизму, соответствуют различию в составе плавящегося вещества и самым существенным различиям в температуре и давлении. В результате мы имеем дело с плавлением коры (кислые магмы) или плавлением мантии: частичным (основные магмы) или полным (ультраосновные). Но такие коренные изменения в режиме мантии и коры, как возникновение платформ или складчатых поясов, лишь в малой степени могут изменить составы магм каждого из типов. Поэтому как бы ни были эти перемены

мало заметны на первый взгляд, если они эмпирически связаны с существенной сменой режима в верхней части мантии и коре, они должны стать предметом специального исследования. Найти химические и физико-химические закономерности этих явлений геологи смогут лишь с помощью геохимиков.

Институт физики Земли АН СССР

Литература

1. Ф. Р. Анельцин, Е. А. Нечаева, Ю. М. Шейнманн. Щелочные интрузии, их размещение и связанная с ними минерализация. В сб.: «Геология месторождений редких элементов», Госгеолтехиздат, 1961.
2. Т. Барт. Теоретическая петрология. ИЛ, 1956.
3. Г. С. Горшков. Некоторые вопросы теоретической вулканологии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 11.
4. А. Н. Заварицкий. Введение в петрохимию изверженных пород. Изд-во АН СССР, 1950.
5. И. П. Косминская, С. М. Зверев, П. С. Вейцман, Ю. В. Тулина, Р. М. Ракшина. Основные черты строения земной коры Охотского моря и Курило-Камчатской зоны Тихого океана по данным глубинного сейсмического зондирования.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1963, № 1.
6. Ю. А. Кузнецов. Условия образования главных типов магматических формаций подвижных зон.— Геология и геофизика, 1962, № 10.
7. С. А. Федотов, И. П. Кузин. Скоростной разрез верхней мантии в области Курильских островов.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1963, № 5.
8. Ю. М. Шейнманн. К характеристике ультраосновных щелочных вулканических провинций на материках. В сб.: «Проблемы вулканизма». Ереван, 1959.
9. Ю. М. Шейнманн. Поверхность Мохоровичича, глубина зарождения магм и размещение ультрабазитов.— Сов. геология, 1961, № 8.
10. Ю. М. Шейнманн. Существуют ли ювенильные граниты.— Сов. геология, 1963, № 1.
11. J. Dorman, M. Ewing, J. Oliver. Study of Shear-velocity distribution in the upper mantle by mantle rayleigh waves.— Bull. Seismol. Soc. America, 1960, N 1.
12. J. Eaton. K. Murata. How volcanoes grow.— Science, 1960, N 3432.
13. G. S. Gorshkov. Petrochemical features of volcanism in relation to the types of the Earth's crust. The crust of the Pacific Basin.— Amer. Geophys. Union, Geophys. Monogr., № 6, 1962.
14. E. Tryggvason. Crustal structure of the Iceland region from dispersion of surface waves.— Bull. Seismol. Soc. America, 1962, N 2.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Е. Ф. Осборн (США)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА, СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ И ПОРЯДКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БАЗАЛЬТОВ И АНДЕЗИТОВ

В этот замечательный период развития человеческого знания, когда мы близки к тому, чтобы получить образцы вещества с других планет, наступило время задуматься о том, что мы знаем относительно коры нашей собственной планеты. При этом необходимо отметить заслуги В. И. Вернадского, чей вклад в эту область познания был столь выдающимся. Благодаря работам В. И. Вернадского и его коллег, а также ученых во многих других странах, мы обладаем внушительной суммой данных по химии земной коры.

Существует много путей для изучения очень сложной химической системы, представляющей внешний слой нашей планеты. Большую роль играют как геологические, так и геохимические, геофизические и биологические исследования. Та часть проблемы, которая наиболее интересует моих коллег и меня, связана в основном с лабораторными исследованиями фазовых равновесий, в особенности изучавшихся Боуэном и его школой, а также с кристаллохимией, в области которой столь плодотворно работали В. М. Гольдшмидт и его сотрудники. Мне хотелось бы кратко обсудить некоторые современные работы в этой области в связи с темой настоящей конференции.

Важным аспектом проблемы химии земной коры является изучение значительного накопления ряда химических элементов в ходе магматического процесса. Например, концентрация кремния, алюминия и щелочей в гранитах, пегматитах и риолитах — хорошо известное и очень важное явление в химии земной коры. Процессы, которые могут приводить к подобной концентрации, изучаются весьма интенсивно.

Экспериментальное изучение способа образования и дифференциации изверженных пород может идти двумя путями. В первом случае системы из немногих компонентов изучаются при широком интервале составов и температур, а нередко и давлений. В этих исследованиях можно достигнуть высокой точности работы и тщательно изучать природу происходящих реакций. При развитии более глубокого познания химических процессов, в особенности фазовых отношений в этих более простых системах, можно лучше понять и более сложные природные системы. Это чрезвычайно плодотворный путь исследований, поэтому его широкое применение в Геофизической лаборатории Института Карнеги в Вашингтоне вполне естественно.

Другим путем экспериментальных исследований является изучение сложных систем, представленных самими горными породами, при контролируемых температурах и давлениях; этим путем также можно получить

достаточно интересные данные. Для плодотворного изучения более сложных систем необходимо сопровождать его работой над более простыми системами. Исследование простых систем должно проложить путь к такому типу эксперимента с природными объектами, результаты которого можно интерпретировать и использовать.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД ЗЕМНОЙ КОРЫ

Благодаря изучению простых систем за последние 15 лет был достигнут значительный прогресс в получении таких данных и представлений, которые мы можем использовать при продолжающихся попытках понять

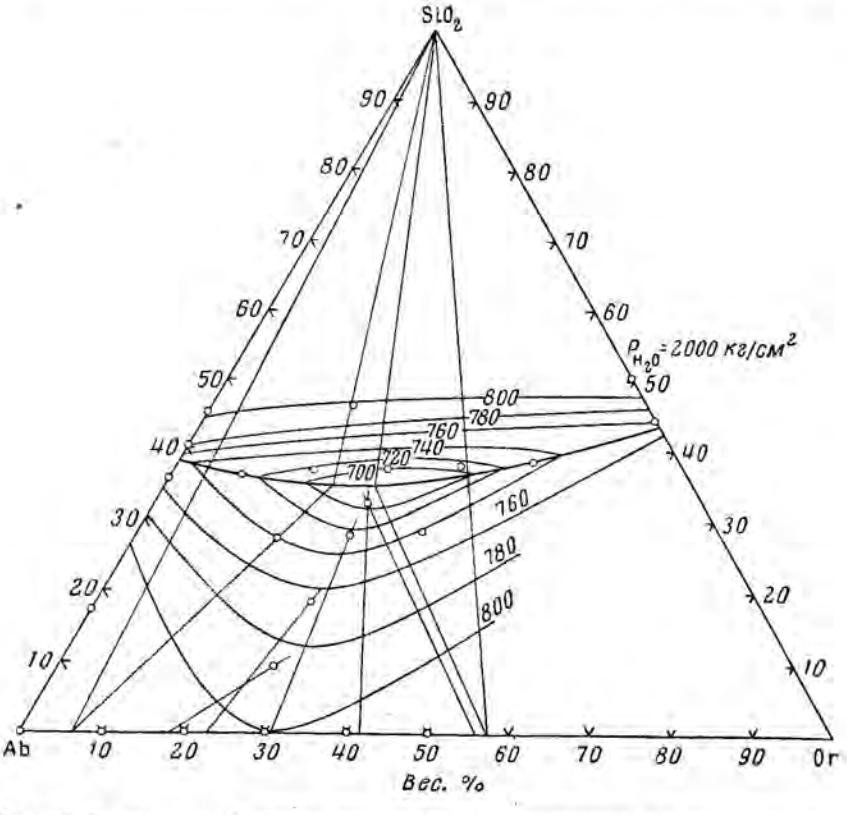


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий (соотношения на поверхности ликвидуса) в системе $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$—SiO_2—H_2O при постоянном давлении водяного пара в 2000 *атм*, по Таттлу и Боуэну [24]

процессы, приводящие к формированию интрузивных пород земной коры. Исследования при высоких давлениях паров воды и сверхвысоких давлениях в «сухих» системах, а также при контролируемых парциальных давлениях кислорода дали особенно интересные результаты. Впоследствии эти работы привели к дальнейшему изучению и лабораторным исследованиям самих горных пород.

В области изучения систем при давлении водяного пара следует упомянуть классические работы Таттла и Боуэна [24]. Например, их данные по системе $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 — H_2O, иллюстрируемые с помощью одной из их диаграмм (рис. 1), наиболее полезны при любом обсуждении генезиса гранитной магмы. Установленная низкая температура

образования расплавов в этой системе (менее 700°), их состав и состав равновесных с ними полевых шпатов представляют собой пример наиболее фундаментальных и полных данных, приводящих к дальнейшему познанию самих силикатных пород. Исследования подобного типа приближают нас к ответу на вопрос: являются ли какие-либо гранитные магмы конечными продуктами дифференциации базальтовой магмы или все они представляют собой продукт частичного расплавления пород коры?

Противоположными членами естественных серий пород земной коры являются базальты, причем внимание исследователей сосредоточено на вопросах происхождения разнообразных типов базальтоидов, в частности толеитов, щелочных и высокоглиноземистых пород. Указанные типы пород некоторые геологи относят к первично-магматическим. Например, Куно [14], изучавший породы Японии, пришел к предположению о возникновении вышеупомянутых базальтовых магм разного состава на различных глубинах мантии. Данные, полученные при высоких давлениях по простым системам, таким, как $Mg_2SiO_4 - NaAlSiO_4 - SiO_2$, в некоторой степени подтверждают эту точку зрения, что отражено на рис. 2. Авторы схемы подчеркивают, что частичное расплавление вещества мантии перидотитового состава приводит к образованию базальтового расплава, причем его состав может зависеть от давления. Это обусловлено изменением минеральных ассоциаций с давлением, причем состав образующихся расплавов будет различным при различных ассоциациях минералов, несмотря на то, что общий химический состав остается неизменным. Из рис. 2 следует, что состав перидотита (X) при низких давлениях отвечает ассоциации форстерит — энстатит — альбит, а при высоких — ассоциации форстерит — энстатит — жадеит. Из этих экспериментальных данных следует, что на глубинах свыше 70 *км* породы мантии содержат ассоциации минералов, представленные гранатом и пироксеном, в противоположность породам меньших глубин, содержащих оливин, пироксен и плагиоклаз. Таким образом, различные «первичные» магмы, интрудирующие в породы земной коры и образующиеся при частичном расплавлении мантии, могут иметь различный [1] состав вследствие влияния давления на смену минеральных ассоциаций.

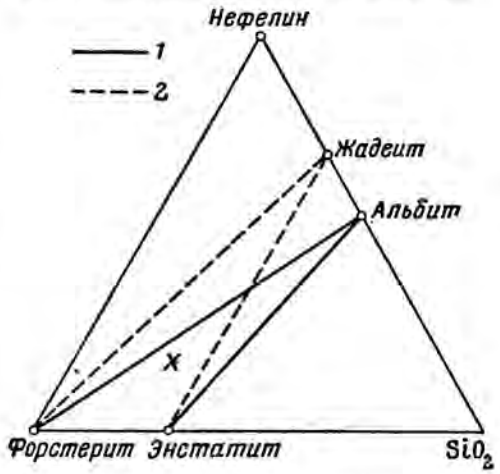


Рис. 2. Парагенетические ассоциации в системе Mg_2SiO_4—$NaAlSiO_4$—SiO_2 при низких и высоких давлениях, по Йодеру и Тилли [28]. Показанная автором точка X соответствует составу перидотита

1 — низкое давление; *2* — высокое давление

Промежуточными между гранитными и базальтовыми магмами являются андезитовые, дацитовые и связанные с ними магмы орогенических поясов, обычно относимые к известково-щелочным. Лабораторные исследования простых систем, применимых при решении проблемы происхождения этих пород, весьма обширны.

Боуэн [3] пришел к выводу, что указанные типы магм произошли в результате фракционной кристаллизации первичной базальтовой магмы. Другие ученые считают, что андезиты и дациты происходят из базальтовой

[1] Имеется в виду образование различных парагенезисов минералов при одном и том же химическом составе породы.— *Прим. ред.*

магмы путем ассимиляции гранитов при одновременной или последующей фракционной кристаллизации (например, Куно [13], Уотерс [26]) или же являются «первичными» магмами при локальном расплавлении пород коры (Хесс [11]). Автор не может согласиться с мнением Боуэна в связи с недавним исследованием фазовых равновесий четырех- и пятикомпонентных систем окислов, в которых изменялось давление кислорода [17,

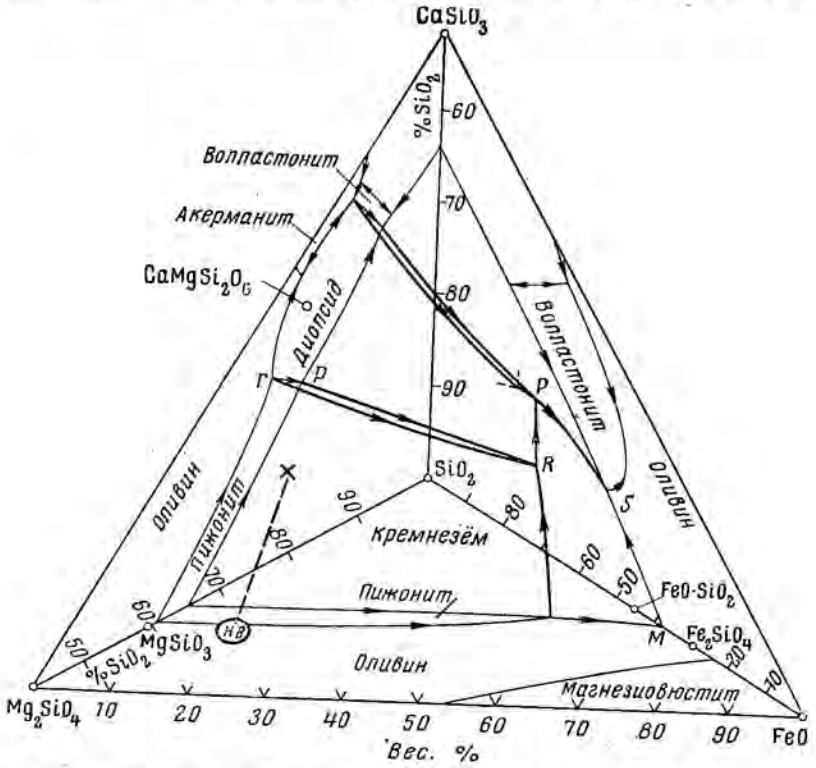


Рис. 3. Тетраэдрическая диаграмма плавкости Mg_2SiO_4—FeO—$CaSiO_3$—SiO_2. Парциальное давление кислорода весьма низкое. Жирными линиями показаны кривые равновесия трех кристаллических фаз с расплавом

P и *R* — четверные нонвариантные точки. Система четырехкомпонентная, поэтому эти точки могут рассматриваться как нонвариантные, лишь если мы произвольно примем небольшое количество Fe_2O_3 за FeO (см. Боуэн и Шерер [4, 5]). Два коротких штриха близ *P* представляют две дополнительные трехфазные моновариантные линии, которые пересекаются с двумя другими в четверной нонвариантной точке, где с расплавом сосуществуют диопсид, оливин, волластонит и акерманит. *HB* на грани тетраэдра Mg_2SiO_4 — FeO — SiO_2 отвечает составу гаплобазальта. *X* — соответствует *HB* внутри тетраэдра. Толстыми линиями показаны трехфазовые кривые равновесий на трех гранях тетраэдра; стрелками показано направление уменьшения температуры. Цифры на ребрах тетраэдра от его вершины (SiO_2) показывают весовые проценты SiO_2. Левая часть диаграммы построена по Боуэну [2], Шереру и Боуэну [23] и Осборну и Муану [20]; основание — по данным Боуэна и Шерера [5]; правая часть по данным Боуэна, Шерера, Позняк [6]. По Осборну, [18, 19].

18]. Влияние величины парциального давления кислорода на фракционную кристаллизацию в простых базальтоидных системах чрезвычайно велико.

Можно кратко остановиться на этом вопросе, обратившись к диаграммам равновесия для системы Mg_2SiO_4 — окисел железа — $CaSiO_3$ — SiO_2 при двух различных парциальных давлениях кислорода [18]. Для условий, отображенных на рис. 3, парциальное давление кислорода очень низкое, примерно такое же, как и в расплавах, равновесных с металлическим железом. Фракционная кристаллизация расплава, отвечающего по составу простому оливиновому базальту (*X*), приводит к образованию обогащен-

ных железом дифференциатов, в крайних случаях достигающих состава, которому соответствует т. S (рис. 3). Если давление кислорода высокое и постоянное (0,21 *атм*), то в ходе фракционной кристаллизации состав расплава (X) изменяется по направлению к эвтектике (т. D) (рис. 4), и в этом процессе происходит возрастание содержания кислорода в конденсированных фазах. Отметим, что расширение поля магнетита приводит к уменьшению полей оливина и пироксена и препятствует значительному изменению состава расплава в сторону обогащения железом (рис. 4).

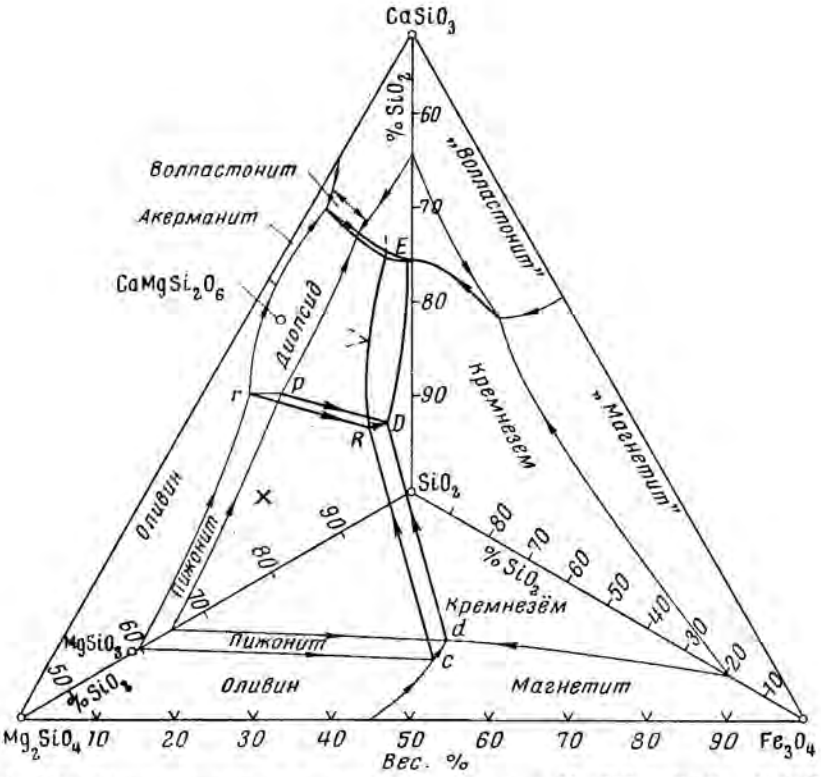


Рис. 4. Четырехкомпонентная диаграмма плавкости Mg_2SiO_4—Fe_3O_4—$CaSiO_3$—SiO_2 при постоянном давлении кислорода 0,21 *атм*.

Жирными линиями показаны моновариантные линии; R, D, E — нонвариантные точки внутри тетраэдра. Здесь изображены равновесия конденсированных фаз в части пятикомпонентной системы Ca — Mg — Si — Fe —¡O при давлении кислорода 0,21 *атм*. Следовательно, вдоль этих линий равновесие является моновариантным, так как при фиксированном давлении кислорода сосуществует 5 фаз (3 кристаллических, 1 жидкая, 1 газовая). Точки отвечают нонвариантным равновесиям, так как при фиксированном давлении кислорода сосуществуют 6 фаз. Короткие штрихи около E, а также между R и E — часть нонвариантных линий, не представляющих интереса при настоящих исследованиях; X аналогична X на рис. 3. Цифры на ребрах тетраэдра, сходящихся в вершине SiO_2 показывают весовые проценты SiO_2. Левая часть диаграммы построена по Боуэну [2], Шереру и Боуэну [23] и, Осборну и Муану [20]; основание тетраэдра — по Муану и Осборну [16]; правая грань — по Филлипсу и Муану [21]. На правой грани диаграммы «волластонит» включает α — $CaSiO_3$, и β — $CaSiO_3$, «магнетит» включает магнетит и гематит, по Осборну [18, 19]

Могут сказать, что эта система чересчур проста и слишком сильно отличается от состава природного базальта, для того чтобы служить основой определения путей фракционной кристаллизации базальтовой магмы. Например, отсутствуют такие минеральные фазы, как полевые шпаты. В действительности общие соотношения в системе, как это показано на рис. 3 и 4, вряд ли значительно изменятся при добавлении полевого шпата. На рис. 5, по Редеру [22], изображены фазовые отношения в системе с анортитом ($CaAl_2Si_2O_8$), причем анортит замещается $CaSiO_3$, а давление кислорода

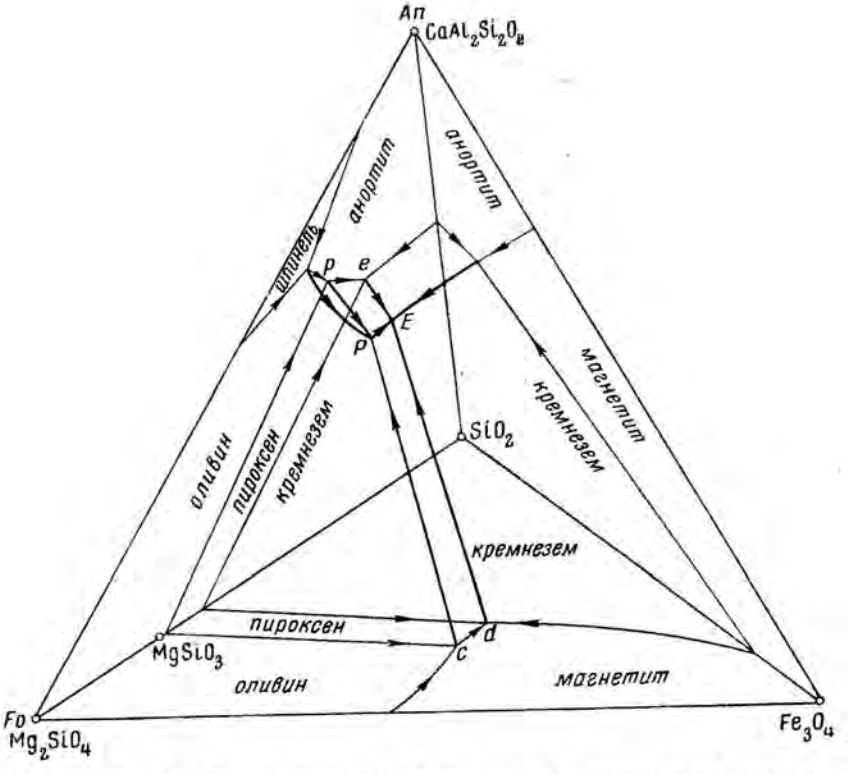


Рис. 5. Диаграмма фазовых равновесий при постоянном парциальном давлении кислорода (0,21 *атм*) в пятикомпонентной системе Mg_2SiO_4—FeO—Fe_2O_3—SiO_2—$CaAl_2Si_2O_8$, по Редеру [22]

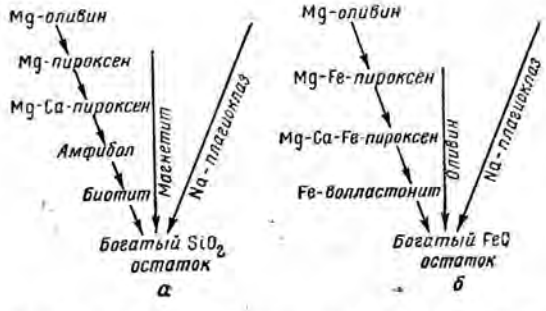


Рис. 6. Два реакционных ряда субщелочных изверженных пород.

Ряд *а* соответствует рис. 4 и известково-щелочным породам орогенических районов; ряд *б* — рис. 3 и габброидным расслоенным интрузиям. Вертикальные линии магнетита и Fe-оливина означают непрерывную кристаллизацию этих минералов, подобно тому, как это наблюдается для плагиоклазов. По Осборну [18, 19]

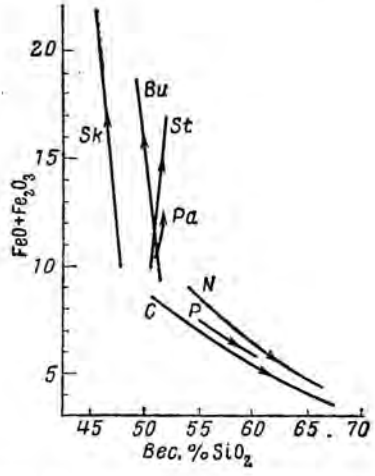


Рис. 7. Два типа серий изверженных пород. Линии означают изменение состава, приводящее в одном случае к расплавам, богатым окислами железа, а в другом — к дифференциатам, обогащенным кремнеземом.

Sk — Скаергаард; *Bu* — Бушвельд; *St* — Стиллуотер; *Pa* — диабазы Палисайд; *N* — средний состав, по Нокольдсу; *P* — лавы Парикутин; *C* — серия Каскад. По Осборну [18, 19]

то же, что и на рис. 4. Отметим, что и здесь поле магнетита срезает поля пироксена и оливина, причем существует эвтектическая точка E, в которой пироксен, магнетит и кремнезем сосуществуют с анортитом и расплавом, что соответствует т. D на рис. 4.

Эти работы над системами с давлением кислорода привели к выводу, что существуют две группы реакционных серий, которые могут представлять два крайних пути фракционной кристаллизации базальтовой магмы (рис. 6 [18]). Группа «*а*» выведена на основании рис. 4, а группа «*б*» — рис. 3. По-видимому, группа «*а*» применима к оливиновым базальтам в том случае, если в ходе фракционной кристаллизации давление кислорода остается постоянным или возрастает. В ходе этого процесса в систему привносится кислород. Таким образом, андезитовые и дацитовые магмы орогенических поясов могут являться производными магмы состава оливинового базальта. Группа «*б*» применима к закрытым системам, поскольку она представлена некоторыми расслоенными интрузиями, например Скаергаардской в Восточной Гренландии [25]. В связи с этим показателен рис. 7, по Осборну [18], на котором приведены кривые состава расплавов расслоенных интрузий в сравнении с кривыми для эффузивных орогенических пород.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БАЗАЛЬТОВ И АНДЕЗИТОВ ПРИ ДАВЛЕНИИ КИСЛОРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА В КАЧЕСТВЕ ПЕРЕМЕННЫХ

Общие положения. Исследование влияния парциального давления кислорода на простые системы требовало развития работ нашей лаборатории с самими базальтами и андезитами. Некоторые из этих работ были кратко доложены [8, 9], а более полные данные находятся в печати. В задачи этих исследований в основном входило: а) экспериментальное определение давления кислорода в равновесии с базальтовым и андезитовым расплавами при высоких температурах, например 1200°; б) определение растворимости воды в этих расплавах как функции температуры и давления; в) определение влияния давления кислорода и содержания воды на порядок кристаллизации.

Методика эксперимента. Основная трудность экспериментальной работы с базальтами при низких парциальных давлениях кислорода возникает в связи с реакцией железа в расплаве со стенками тигля. В опытах с закрытыми системами эта потеря железа при реакции с тиглем обусловливает возрастание отношения Fe_2O_3/FeO в расплаве. Благодаря работам Муана [15] удалось решить проблему тигля. В качестве материала для тигля в опытах с подобными породами при низких давлениях кислорода и температурах до 1200–1250° применяли серебряно-палладиевые сплавы, причем потери железа были крайне незначительны. О причине успешного использования серебряно-палладиевых сплавов можно судить по диаграммам рис. 8, по Муану [15]. На них показаны изотермические разрезы для 1000, 1100 и 1200° в системе серебро — палладий — железо. Виртуальная полная несмесимость серебра и железа могла бы сделать серебро идеальным материалом для тигля в подобных исследованиях при условии более высокой температуры плавления этого металла.

При добавках палладия к серебру для получения более тугоплавкого сплава все же сохраняется большой разрыв смесимости, так что серебряно-палладиевые сплавы с 40—50% Pd содержат небольшие количества железа. Содержание железа в серебряно-палладиевом сплаве, равновесном с окисью железа, возрастает с падением парциального давления кислорода и возрастанием содержания палладия. Следовательно, для работы при заданном давлении кислорода материал тигля должен содержать минимальное количество палладия, требуемое для предотвращения расплавления тигля.

Согласно этим данным Муана, можно заключить, что сплав 60% Ag — 40% Pd вполне может служить материалом для тигля при температуре 1200° и P_{O_2} 10^{-9} *атм* и выше. В действительности так и оказалось. Была определена серия величин давления кислорода в равновесии с расплавом (базальтовым или андезитовым) при температуре 1200°. Расплав последовательно приводился в равновесие при каждом значении P_{O_2} и отмечалось изменение отношения Fe_2O_3/FeO в расплаве. Посредством этого вычислялось значение парциального давления кислорода, при котором Fe_2O_3/FeO остается

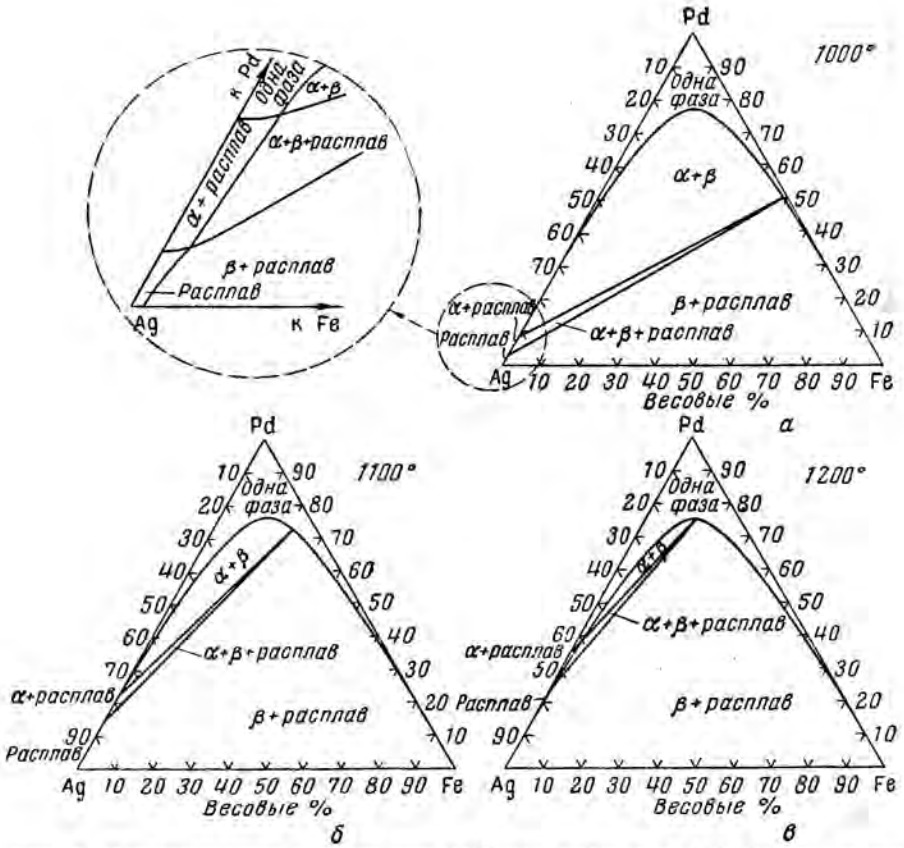


Рис. 8. Изотермические сечения при 1000° (*а*), 1100° (*б*) и 1200° (*в*) для системы Ag—Fe—Pd, по Муану [15]

постоянным. Опыты с серебряно-палладиевыми тиглями проводили в атмосфере углекислого газа и водорода. Выбирали различные соотношения количеств CO_2 и H_2 в их смеси для достижения требуемого давления кислорода.

Для определения температуры появления кристаллических фаз в базальтовых и андезитовых расплавах при их собственном, или характеристичном, парциальном давлении кислорода (при постоянном общем составе породы) образцы пород, измельченные крайне осторожно для уменьшения степени окисления, помещали в серебряно-палладиевый тигель, который герметически изолировался в трубке из кварцевого стекла (в вакууме). Изолированные таким путем образцы выдерживали при постоянной температуре вплоть до достижения равновесия между фазами, а затем производили быстрое охлаждение и идентификацию фаз.

Давление кислорода и последовательность кристаллизации базальтов и андезитов. Некото-

рые представленные данные из работ Фудали с сотрудниками [7] по изучению систем при давлении кислорода показаны на рис. 9. Сплошные кривые отражают изменение парциального давления кислорода с изменением температуры для некоторых известных реакций, представляющих интерес для сравнения. Кривые давления кислорода в равновесных условиях для систем вюстит — магнетит, фаялит — магнетит — кремнезем и магнетит — гематит даны по Эугстеру и Уонсу [7]. Кривые давления кислорода, возникающего при термической диссоциации чистой воды, для 1 *бар* и 1000 *бар* показаны по данным Кеннеди [12]. Пунктирные кривые показывают порядок кристаллизации двух типов пород из Маунт Худ, Орегон (США). Левая из этих кривых представляет собой оливиновый базальт, а правая — гиперстен-авгитовый андезит [1].

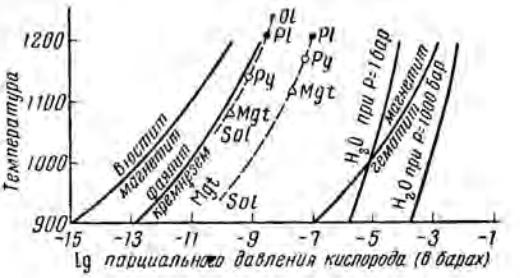


Рис. 9. Парциальное давление кислорода и порядок кристаллизации оливинового базальта (левая пунктирная кривая) и гиперстен-авгитового андезита (правая пунктирная кривая) района Каскад, на Западе США. Данные для базальта и андезита заимствованы у Фудали и сотрудников [8], по реакциям с Fe_3O_4 у Эугстера и Уонса [7], а для воды — у Кеннеди [2]

Парциальное давление кислорода для этих двух пород определяли только при температуре 1200°. Температуру появления твердых фаз в каждом случае измеряли в опытах с герметически изолированными трубками. Изменение давления кислорода в ходе охлаждения не измеряли. Мы здесь предполагаем, что изменение давления кислорода с изменением температуры будет примерно совпадать с изменением, известным для равновесной ассоциации фаялит — магнетит — кремнезем.

Величины давления кислорода для этих пород располагаются в поле магнетита для простых систем, т. е. между кривыми вюстит — магнетит и магнетит — гематит. Из указанных двух типов пород андезит имеет более высокое равновесное парциальное давление кислорода, и это, по-видимому,— общий случай. Однако до сих пор нет данных, показывающих, что давление кислорода в андезитах значительно больше, чем в базальтах. Ввиду того, что кривые для водяного пара располагаются правее кривых для пород, ни добавки воды в расплав базальтов или андезитов, ни возрастание давления водяного пара не приводят к возрастанию давления кислорода в расплаве; в обоих случаях определенное количество кислорода

[1] Эти два образца были получены от Уотерса, который любезно предоставил их химические анализы, выполненные в Лаборатории анализа горных пород Геологической службы США, Денвер.

Полевой номер	Номер анализа в лаборатории	Порода	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO
340409	E 2093	Базальт	49,38	1,40	16,92	1,05	8,82	0,17	8,56	9,80
240308$^1/_2$	E 2110	Андезит	61,26	0,72	17,44	1,65	3,87	0,10	3,16	5,84

Полевой номер	Номер анализа в лаборатории	Порода	Na_2O	K_2O	H_2O+	H_2O-	P_2O_5	CO_2	Сумма	Аналитик
340409	E 2093	Базальт	3,10	0,40	0,04	0,05	0,19	0,01	99,89	Смит
240308$^1/_2$	E 2110	Андезит	4,27	1,17	0,10	0,08	0,20	0,02	99,88	Монтальто

воды фактически добавляется к конденсированным фазам расплава. В более ранней работе автора [17] отмечалось, что типичный андезит из района Каскад (на Западе США) можно получить путем фракционной кристаллизации типичного базальта из этого района при добавлении около 0,2% кислорода.

Мы не смогли достаточно успешно экспериментально воспроизвести фракционную кристаллизацию базальтового расплава. В более простых системах при равновесной кристаллизации смеси составы остаточных жидкостей мало отличаются друг от друга как при постоянном исходном составе, так и при постоянном давлении кислорода. Значительные различия составов остаточных расплавов возникают при фракционной кристаллизации именно при этих двух различных условиях. Экспериментальное определение разницы, которая может существовать в составах остаточных расплавов при фракционной кристаллизации в этих двух случаях, очень важно.



Рис. 10. Влияние давления кислорода и водяного пара на порядок кристаллизации базальтов.

Базальт из Колумбиа Ривер, охлажденный в изолированной трубке при парциальном давлении кислорода, равновесном с данным составом базальта, и общем давлении примерно в 1 *атм* кристаллизуется в порядке, указанном условными знаками внутри прямоугольника, ограниченного пунктиром (данные Фудали и сотрудников [8]). Тот же самый базальт при давлении кислорода, регулируемом тремя различными буферами и 1000 *атм* давления водяного пара обнаруживает другой порядок кристаллизации, показанный значками на кривых буферов (по данным Гамильтона и др. [10]). △ — магнетит; ○ — пироксен; ● — плагиоклаз; компоненты буферов: *W* — вюстит, *M* — магнетит, *F* — фаялит, *S* — кремнезем, *H* — гематит

Растворимость воды в базальтовой магме. Для определения значения воды при любых исследованиях P_{O_2} в базальтовом и андезитовом расплаве (и, в свою очередь, как было показано ранее, влияния P_{O_2} на порядок фракционной кристаллизации) необходимо исследовать растворимость воды и выяснить влияние давления водяного пара и кислорода на порядок кристаллизации. Такие работы были начаты около трех лет тому назад. Предварительные данные были опубликованы [9], а более полные находятся в печати.

Существует много трудностей при экспериментальных исследованиях базальтов и андезитов в условиях высоких давлений водяного пара и при высоких температурах. Трудности возникают в частности из-за сравнительно высокого содержания окислов железа в этих расплавах. Вода стремится окислить расплав, поскольку водород удаляется сквозь стенки тигля. Подробная методика работ, применяемая для получения относительно достоверных результатов по растворимости воды в этих расплавах, будет описана в специальной статье [10], и здесь на этом мы останавливаться не будем. Было установлено, что растворимость воды в базальтах при температуре 1100° и давлении 1000 *бар* составляет 3%, что несколько превышает аналогичные данные Хитарова и др. [1]. Учитывая, что обычно содержание воды в базальтах еще меньше 3%, следует считать, что давление водяного пара, способное удержать в базальтовой магме нормальное количество воды в растворенном состоянии, составляет менее 1000 *бар*.

Влияние воды и различных парциальных давлений кислорода на кристаллизацию мафической магмы. Интересные данные получены при изучении влияния давления водяного пара, а также изменяющегося давления кислорода на кристаллизацию мафической магмы. Достоверные данные получены при

плавлении базальта [1] из района Колумбиа Ривер (рис. 10). Порядок кристаллизации этого базальтового расплава при равновесном давлении кислорода (эксперимент с герметически закрытыми трубками), по данным Фудали и др. [8], показан на кривой внутри прямоугольника, выделенного пунктиром. Сначала кристаллизуется плагиоклаз (1170°), второй твердой фазой является пироксен (1140°), и, наконец, магнетит (1110°). При давлении водяного пара в 1000 *бар* (около 3% воды в расплаве) определен порядок кристаллизации для трех различных значений давления кислорода [10]. Давление кислорода контролировалось буферами, что показано на каждой из кривых. При наивысшем давлении кислорода (магнетит-гематитовый буфер) магнетит кристаллизуется при температуре 1200° (и выше), в то время как пироксен появляется при температуре 1095°, а плагиоклаз при 1065°. При более низком давлении кислорода в равновесной ассоциации фаялит — магнетит — кремнезем первой твердой фазой является пироксен при температуре 1040°, затем кристаллизуется плагиоклаз (1015°) и магнетит (1010°). Тот же порядок кристаллизации, но при несколько более низких температурах наблюдается при давлении кислорода с вюстит-магнетитовым буфером.

Особый интерес представляет влияние давления водяного пара не только на понижение температуры кристаллизации плагиоклаза и пироксена, но и на изменение порядка их образования при охлаждении. Мы можем также отметить ожидаемый широкий интервал температур кристаллизации магнетита как функцию давления кислорода, а также падение температуры кристаллизации пироксена и плагиоклаза с уменьшением давления кислорода. Влияние воды на кристаллизацию плагиоклазов не является неожиданным в свете предшествующих работ с простыми системами, например диопсид — анортит — вода [27], но показать такое влияние в опытах с природным базальтом представляет большой интерес. С точки зрения использования диаграмм вычитания [17], важно отметить, что высокоглиноземистый базальт или андезит может образоваться путем фракционной кристаллизации оливинового базальта, если не происходит отделения кристаллов плагиоклаза.

Полученные результаты имеют отношение к вопросу о происхождении обычных андезитов и в орогенических поясах. Хотя эти андезиты могут образоваться самыми различными путями, происхождение андезитовой магмы путем фракционной кристаллизации оливинового базальта несомненно согласуется с полученными экспериментальными данными.

Андезиты с большим содержанием нормативного плагиоклаза являются, по-видимому, естественными производными фракционной кристаллизации таких оливиновых базальтов, в которых содержание воды достаточно велико для поддержания постоянного или возрастающего уровня давления кислорода в ходе кристаллизации и в то же время для уменьшения, до некоторой степени, ранней сепарации плагиоклаза.

Заключение

Путем экспериментальных лабораторных работ с простыми системами окислов было показано.

1. Гранитные магмы образуются при частичном расплавлении пород лишь при температуре 700° и даже менее, причем точки составов образую-

---

[1] Образец свежего равномернозернистого базальта из района Колумбиа Ривер, на Западе США, из коллекции Фосетт и Фудали, 1960; группа Пикчер Жорж, поток 2, № PGG2. Аналитик Ингамеллс, Университет штата Пенсильвания. Базальт имеет следующий химический состав:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5
50,71	1,70	14,48	4,89	9,07	0,22	4,68	8,83	3,16	0,77	1,04	0,36

щихся расплавов располагаются вблизи точки минимума плавкости в системе $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 — H_2O.

2. Базальтовые магмы различных типов, например толеитовые и щелочные, формируются в верхней мантии путем фракционного плавления при различных давлениях.

3. Магматические серии базальтов — андезитов — дацитов образуются в земной коре путем фракционной кристаллизации магмы состава оливинового базальта там, где давление кислорода может поддерживаться на достаточно высоком уровне как путем введения в систему воды, так и путем повышения парциального давления водяного пара.

Эти лабораторные исследования открывают перспективы дальнейших экспериментов с самими породами и указывают пути, по которым можно вести эксперимент для получения данных специального характера. В этой статье обобщены некоторые результаты, недавно полученные при лабораторных экспериментальных исследованиях базальтов и андезитов в условиях контролируемого давления кислорода и водяного пара, что стало возможным после работ с более простыми системами. По мере того, как мы связываем подобные экспериментальные данные с возрастающим объемом превосходного материала, получаемого вулканологами, петрологами, сейсмологами и другими в отношении пород земной коры и верхней мантии, происходит очевидный прогресс в нашем познании химии земной коры.

Пенсильванский государственный университет,
Юниверсити Парк, Пенсильвания

Литература

1. Н. И. Хитаров, Е. Б. Лебедев, Е. В. Ренгартен, Р. В. Арсеньева. Сравнительная характеристика растворимости воды в базальтовом и гранитном расплаве.— «Геохимия», 1959, № 5.
2. N. L. Bowen. The ternary system: diopside-forsterite-silica.— Amer. J. Sci., 1914, 38, p. 207—264.
3. N. L. Bowen. The evolution of the igneous rocks. Princeton Univ. Press, 1928, 332 p.
4. N. L. Bowen, J. F. Schairer. The system FeO — SiO_2.— Amer. J. Sci., 1932, 24, p. 177—213.
5. N. L. Bowen, J. F. Schairer. The system MgO — FeO — SiO_2.— Amer. J. Sci. 1935, 29, p. 151—217.
6. N. L. Bowen, J. F. Schairer, E. Posnjak. The system CaO FeO — SiO_2. — Amer. J. Sci., 1933, 26, p. 193—284.
7. H. P. Eugster, D. R. Wones. Stability relations of the ferruginous biotite, annite.— J. Petrol., 1962, 3, p. 82—125.
8. R. F. Fudali, A. Muan, E. F. Osborn. Oxygen fugacities of basaltic magmas.— Geol. Soc. America, Spec. Paper 68, 1962, Abstrs 1961, p. 179—180.
9. D. L. Hamilton, C. W. Burnham. Solubilities of water in a basaltic melt and effect of level of oxygen fugacity on crystallization of a water-saturated basaltic melt.— Geol. Soc. America, Spec., Paper 68, 1962, Abstrs 1961, p. 190—191.
10. D. L. Hamilton, C. W. Burnham, E. F. Osborn. The solubility of water and effects of oxygen fugacity and water content on crystallization in mafic magmas (в печати).
11. H. H. Hess. Stillwater igneous complex, Montana.— Mem. Geol. Soc. America, 1960, 80, 230 p.
12. G. C. Kennedy. Equilibrium between volatiles and iron oxides in igneous rocks.— Amer. J. Sci., 1948, 246, p. 529—549.
13. H. Kuno. Origin of Cenozoic petrographic provinces of Japan and surrounding areas.— Bull. volcanol., 1959, Ser. II, 20, p. 37—76.
14. H. Kuno. High-alumina basalt.— J. Petrol., 1960, 1, p. 121—145.
15. A. Muan. The miscibility gap in the system Ag — Fe — Pd at 1000°, 1100° and 1200° C.— Trans. A.I.M.E., 1962, 224, p. 1080—1081.
16. A. Muan, E. F. Osborn. Phase equilibria at liquidus temperatures in the system MgO — FeO — Fe_2O_3 — SiO_2.— J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, p. 121—140.
17. E. F. Osborn. Role of oxygen pressure in the crystallization and differentiation of basaltic magma.— Amer. J. Sci., 1959, 257, p. 609—647.

18. E. F. Osborn. Reaction series for subalkaline igneous rocks based on different oxygen pressure conditions.— Amer. Mineralogist, 1962, 47, p. 211—226.
19. E. F. Osborn. Addendum note to «reaction series for subalkaline igneous rocks based on different oxygen pressure conditions».— Amer. Mineralogist, 1962, 47, p. 1480—1481.
20. E. F. Osborn. A. Muan. Phase equilibrium diagrams of oxide systems, Plate 2. The system CaO — MgO — SiO_2.— Amer. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1960.
21. B. Phillips, A. Muan. Phase equilibria in the system CaO—iron oxide—SiO_2 in air.— J. Amer. Ceram. Soc., 1959, 42, p. 413—423.
22. P. L. Roeder. Phase relations in the Mg_2SiO_4 — $CaAl_2Si_2O_8$ — FeO — Fe_2O_3 — SiO_2 system and their bearing on crystallization of basaltic magma. Ph. D. Thesis, Penn. State Univ., 1960, 104 p.
23. J. F. Schairer, N. L. Bowen. The binary system $CaSiO_3$ — diopside and the relations between $CaSiO_3$ and akermanite.— Amer. J. Sci., 1942, 240, p. 725—742.
24. O. F. Tuttle, N. L. Bowen. Origin of granite in the light of experimental studies in the system $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 — H_2O.— Mem. Geol. Soc. Amer., 1958, 74, 153 p.
25. L. R. Wager, W. A. Deer. Geological investigations in East Greenland, Pt III. The petrology of the Skaergaard intrusion, Kangerdlugssuaq, East Greenland.— Medd. Grönland, 1935, 105, 335 p.
26. A. C. Waters. Volcanic rocks and the tectonic cycle.— Geol. Soc. America, Spec. Paper, 1955, 62, p. 703—722.
27. H. S. Yoder. Synthetic basalt: the system diopside — anorthite — water.— Annual Rept Director Geophys. Lab., Year-Book Carnegie Inst. Washington, 1954, 53, 106—107.
28. H. S. Yoder, C. E. Tilley. Simple basalt systems: derivation of magma types from a primary magma.— Annual Rept Director Geophys. Lab., Year-Book Carnegie Inst. Washington, 1961, 60, 106—113.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Р. Д. Бёрнс, Р. Х. Кларк, В. С. Файф (США)

ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ И НЕКОТОРЫЕ ЕЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Элементы первого переходного ряда периодической таблицы (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Cu) составляют около 40% вещества Земли. В земной коре эти элементы присутствуют в минералах и в виде главных компонентов, и в рассеянном состоянии. Давно уже известно, что свойства ионов переходных металлов нередко отличаются от свойств ионов непереходных металлов, обладающих такими же размерами и зарядами, и их поведение не согласуется с общими геохимическими принципами (например, с правилами Гольдшмидта [13]).

В настоящее время есть три различные теории, объясняющие структуры, устойчивость и общие свойства соединений переходных элементов. Это, в хронологическом порядке и в соответствии с увеличением сложности следующие теории.

1. Электростатическая теория, включающая современные разновидности, теории кристаллического поля.
2. Теория валентных связей.
3. Теория молекулярных орбит вместе с более сложной теорией поля лиганд, которая является комбинацией теорий кристаллического поля и молекулярных орбит.

Из этих теорий самой простой для понимания и наиболее поддающейся точным количественным расчетам является теория кристаллического поля.

Разработанная первоначально Бете [3] для объяснения снятия вырождения атомных орбит в электростатическом поле, окружающем центральный ион в кристалле, теория кристаллического поля была сначала применена [23] к объяснению магнитных свойств солей переходных и редкоземельных элементов. В последние годы эта теория была возрождена и успешно использована для интерпретации и предсказания кристаллохимических, стереохимических, кинетических особенностей и механизмов реакций, магнитных и оптических свойств и термодинамических функций соединений переходных металлов [18]. В этой статье описана теория кристаллического поля и ее приложение к некоторым геохимическим проблемам.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

В своей простейшей форме теория кристаллического поля рассматривает соединения переходных металлов как существенно ионные. Анионы, окружающие центральный ион металла, считаются точечными зарядами в кристаллической решетке. Специфические химические связи между цент-

ральным металлом и анионами в первом приближении игнорируются, и рассматривается только влияние различных электростатических полей, возникающих из-за различной геометрии и расстояний точечных зарядов от атомных орбит иона переходного металла.

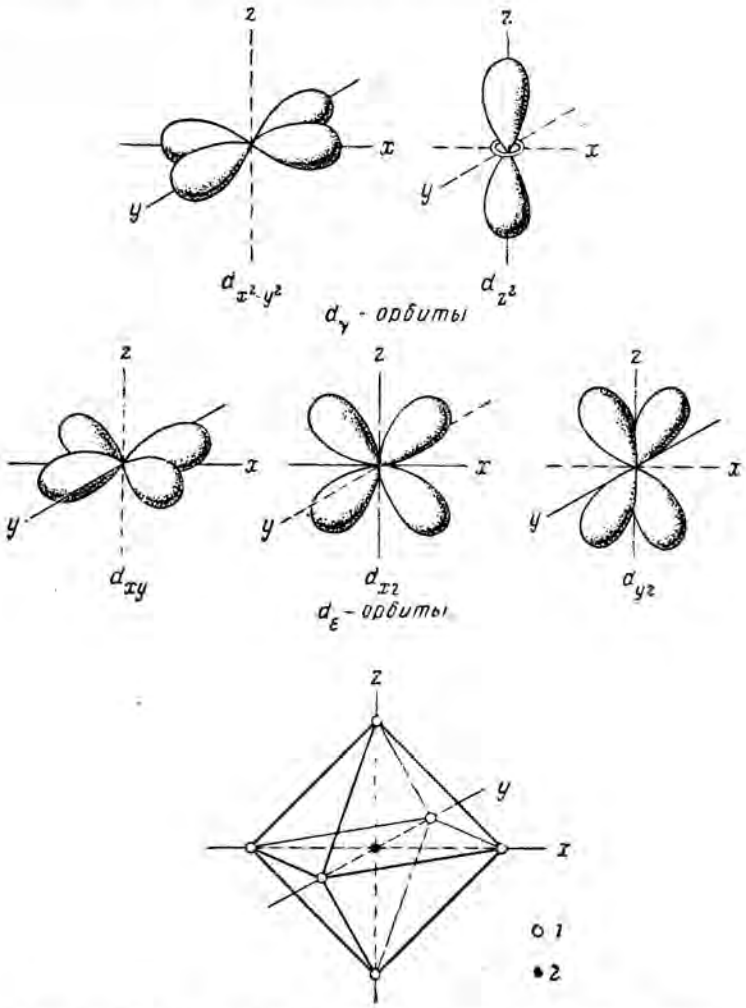


Рис. 1. Диаграмма распределения электронов для различных атомных d-орбит. d_γ-орбиты проектируются на декартовы оси, тогда как d_ε-орбиты расположены под углами 45° между координатными осями

1 — анионы; *2* — центральные катионы

Переходные элементы характеризуются незаполненными d-орбитами. Электронную структуру элементов первого переходного ряда можно представить в следующей обобщенной форме:

$$((1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6\,(3s)^2\,(3p)^6\,(3d)^{10-n}\,(4s)^2).$$

При образовании ионов переходных металлов происходит удаление из атома двух 4 s-электронов, а также некоторых $3d$-электронов, что приводит к образованию различных типов ионов, приведенных в табл. 1. d-орбиты, изображенные на рис. 1, можно разделить на две группы в соответствии с пространственной конфигурацией их электронных облаков. Две орбиты,

Число d-электронов	Ион	Слабое октаэдрическое поле				Сильное октаэдриче	
		электронная конфигурация		неспаренные электроны	ЭСКП	электронная конфигурация	
		d_ε	d_γ			d_ε	d_γ
0	Ca^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}			0	0		
1	Ti^{3+}, V^{4+}	↑		1	$^2/_5\Delta$	↑	
2	Ti^{2+}, V^{3+}	↑ ↑		2	$^4/_5\Delta$	↑ ↑	
3	V^{2+}, Cr^{3+}	↑ ↑ ↑		3	$^6/_5\Delta$	↑ ↑ ↑	
4	Cr^{2+}, Mn^{3+}	↑ ↑ ↑	↑	4	$^3/_5\Delta$	↑↓↑ ↑	
5	Mn^{3+}, Fe^{3+}	↑ ↑ ↑	↑ ↑	5	0	↑↓↑↓↑	
6	Fe^{2+}, Co^{3+}	↑↓↑ ↑	↑ ↑	4	$^2/_5\Delta$	↑↓↑↓↑↓	
7	Co^{2+}, Ni^{3+}	↑↓↑↓↑	↑ ↑	3	$^4/_5\Delta$	↑↓↑↓↑↓	↑
8	Ni^{2+}	↑↓↑↓↑↓	↑ ↑	2	$^6/_5\Delta$	↑↓↑↓↑↓	↑ ↑
9	Cu^{2+}	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑	1	$^3/_5\Delta$	↑↓↑↓↑↓	↑↓ ↑
10	Cu^{1+}, Zn^{2+}	↑↓↑↓↑↓	↑↓↑↓	0	0	↑↓↑↓↑↓	↑↓ ↑↓

$d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}, обозначенные d_γ-орбиты [1], проектируются вдоль декартовских осей, тогда как d_{xy}-, d_{yz}- и d_{xz}-орбиты расположены под углами 45° между декартовскими осями (d_ε-орбиты) [2]. В изолированном атоме или ионе все пять d-орбит энергетически равны (вырождены). d-электроны переходных металлов стремятся занимать орбиты поодиночке с электронными спинами, ориентированными одинаково, чтобы эффект электронного отталкивания был сведен до минимума (правило Хунда). Однако когда ион переходного металла находится в электростатическом поле окружающих его анионов, вырождение орбит снимается. В зависимости от симметрии окружающих анионов и силы поля, создаваемого ими, это снятие может осуществляться по-разному.

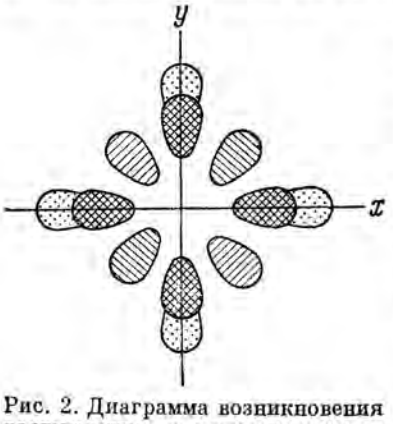


Рис. 2. Диаграмма возникновения расщепления в кристаллическом поле в плоскости xy для октаэдрической конфигурации.

Электроны на $d_{x^2-y^2}$-орбитах (зачерненные) вдоль осей x и y испытывают большее отталкивание лиганд (отмеченных точками), чем электроны на d_{xy}-орбитах (заштрихованы) между осями

Рассмотрим влияние шести одинаковых анионов в правильной октаэдрической координации вокруг центрального иона переходного металла. Электроны двух d_γ-орбит, расположенные по направлению к вершинам октаэдра, испытывают отталкивание в большей степени, чем электроны трех d_ε-орбит, которые проектируются между анионами. В результате d_γ-орбиты имеют большую энергию относительно d_γ-орбит, причем разность энергии между этими двумя группами [3], обозначаемая Δ, определяется как расщепление в кристаллическом поле (рис. 2 и 3). Величина Δ зависит от силы анионного поля и валентности центрального иона.

[1] Обозначаются также e, γ_3.
[2] Обозначаются также t_2, γ_5.
[3] Обозначаются также 10 dq, $E_2 - E_1$.

лическом поле ионов переходных металлов

ское поле		Слабое тетраэдрическое поле				Сильное тетраэдрическое поле			
неспаренные электроны	ЭСКП	электронная конфигурация d_γ	электронная конфигурация d_ε	неспаренные электроны	ЭСКП	электронная конфигурация d_γ	электронная конфигурация d_ε	неспаренные электроны	ЭСКП
0	0			0	0	↑		0	0
1	$^2/_5\,\Delta$	↑		1	$^3/_5\,\Delta'$	↑ ↑		1	$^3/_5\,\Delta'$
2	$^4/_5\,\Delta$	↑ ↑		2	$^6/_5\,\Delta'$	↑↓ ↑		2	$^6/_5\,\Delta'$
3	$^6/_5\,\Delta$	↑ ↑	↑	3	$^4/_5\,\Delta'$	↑↓ ↑↓		1	$^9/_5\,\Delta'$
2	$^8/_5\,\Delta$	↑ ↑	↑ ↑	4	$^2/_5\,\Delta'$	↑↓ ↑↓		0	$^{12}/_5\,\Delta'$
1	$^{10}/_5\,\Delta$	↑ ↑	↑ ↑ ↑	5	0	↑↓ ↑↓	↑	1	$^{10}/_5\,\Delta'$
0	$^{12}/_5\,\Delta$	↑↓ ↑	↑ ↑ ↑	4	$^3/_5\,\Delta'$	↑↓ ↑↓	↑ ↑	2	$^8/_5\,\Delta'$
1	$^9/_5\,\Delta$	↑↓ ↑↓	↑ ↑ ↑	3	$^6/_5\,\Delta'$	↑↓ ↑↓	↑ ↑ ↑	3	$^6/_5\,\Delta'$
2	$^6/_5\,\Delta$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ ↑	2	$^4/_5\,\Delta'$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑ ↑	2	$^4/_5\,\Delta'$
1	$^3/_5\,\Delta$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	1	$^2/_5\,\Delta'$	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	1	$^2/_5\,\Delta'$
0	0	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	0	0	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	0	0

В результате преимущественного заполнения электронами d_ε-орбит с меньшей энергией ион переходного металла становится более устойчивым по сравнению с состоянием со случайным заполнением d-орбит. Этот выигрыш в энергии связи называется энергией стабилизации в кристалли-

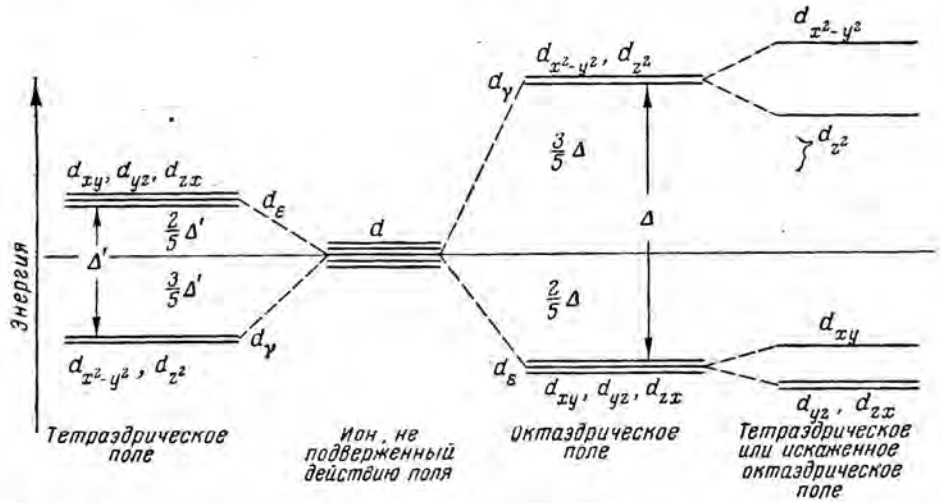


Рис. 3. Диаграмма уровней энергии, показывающая относительное расщепление d-орбит в кристаллических полях различной симметрии

Δ и Δ' — разности энергий соответственно между d_ε- и d_γ-орбитами в октаэдрической и тетраэдрической конфигурациях

ческом поле (ЭСКП). Если все d-орбиты заполнены. ЭСКП равна нулю. Следовательно, заполнение каждым электроном одной d_ε-орбиты стабилизирует ион на 2/5 Δ, тогда как каждый электрон на d_γ-орбите дестабилизирует на 3/5Δ.

Распределение d-электронов под влиянием кристаллического поля контролируется двумя противоположными тенденциями. С одной стороны, взаимодействие между электронами приводит к тому, что они занимают все имеющиеся свободные орбиты так, что каждая орбита в отдельности занята электроном и спины всех электронов параллельны (энергия стабилизации Хунда). С другой стороны, расщепление d-орбит способствует преимущественному заполнению d_ε-орбит по сравнению с d_γ-орбитами (ЭСКП). В случаях с одним, двумя или тремя d-электронами (как, соответственно, у Ti^{3+}, V^{3+} и Cr^{3+}) одновременно проявляются обе эти тенденции: d-электроны занимают различные d_ε-орбиты с параллельными спинами. Однако в случаях с четырьмя, пятью, шестью или семью электронами (например, Cr^{2+} и Mn^{3+}, Mn^{2+} и Fe^{3+}, Fe^{2+} и Co^{3+} и Co^{2+} соответственно) имеется возможность выбора между электронными конфигурациями. Если расщепление в кристаллическом поле мало по сравнению с энергией стабилизации Хунда (случай «слабого поля»), d-электроны поодиночке будут заполнять, насколько это возможно, и d_ε-орбиты и d_γ-орбиты. ЭСКП будет уменьшаться за счет заполнения электронами d_γ-орбит, но зато энергия не тратится на спаривание электронов на d_ε-орбитах, уже наполовину заполненных. Наоборот, если расщепление в кристаллическом поле большое (случай «сильного поля»),то создаются энергетически благоприятные условия для спаривания d-электронов и полного заполнения d_ε-орбит с низкой энергией. В этом случае выигрыш ЭСКП перекрывает энергию спаривания электронов. Ионы, обладающие восемью, девятью или десятью d-электронами (например, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Zn^{2+} соответственно) могут образовывать только одну конфигурацию, так как у них уже заполнены d-электронами все d_ε-орбиты. Заметим, что под влиянием слабого кристаллического поля ион обычно обладает бóльшим числом атомных орбит, заполненных одним электроном каждая, чем в случае сильного кристаллического поля. Первое состояние называется «высокоспиновая», или «магнитно нормальная» конфигурация, а последнее — «низкоспиновая» конфигурация, причем различие между этими двумя положениями имеет значение для понимания магнитных свойств соединений переходных металлов. В табл. 1 показаны электронные конфигурации и ЭСКП различных ионов в сильном и слабом октаэдрических полях.

Предыдущее обсуждение касалось поля, создаваемого одинаковыми анионами в правильной октаэдрической координации, но это состояние редко осуществляется в природе. В минералах (в особенности) длины связей никогда не являются одинаковыми, а анионы, окружающие центральный катион, могут быть расположены по вершинам искаженного октаэдра.

Часто это искажение должно существовать, и его можно объяснить эффектом Яна-Теллера [18]. Рассмотрим случай конфигурации d_γ^3. Здесь одна орбита с высокой энергией заполнена двумя электронами, и другая — одним. Точечные заряды, расположенные по направлениям этих орбит, отталкивают электроны в различной степени, и в результате появляется асимметрия. Структурные данные показывают, что во многих соединениях Cu^{2+} (обладающей девятью d-электронами) четыре группы лежат приблизительно в одной плоскости с ионами меди, а две другие, ориентированные в направлении перпендикулярном этой плоскости, расположены на большем расстоянии от центрального иона. Если четыре группы лежат в плоскости xy, то $d_{x^2-y^2}$-орбиты обладают более высокой энергией, чем d_{z^2}-орбита, и нахождение двух электронов на последней приводит к увеличению стабильности. Эффект Яна-Теллера является важным второстепенным явлением во всех электронных конфигурациях, кроме d^3, спаренных d^6, d^8, неспаренных d^5, d^0 и d^{10}

Расщепление атомных d-орбит под влиянием кристаллического поля происходит также и тогда, когда центральный ион окружен анионами, под-

чиненными иной, не октаэдрической симметрии. Например, можно считать, что анионы, образующие тетраэдрическую координацию, лежат в четырех вершинах куба, в центре которого расположен ион переходного металла. В этой конфигурации, обратной октаэдрической, электроны на d_ε-орбитах отталкиваются анионами в большей степени, чем на d_γ-орбитах (см. табл. 1). Величина расщепления под действием кристаллического поля в случае тетраэдра, однако, меньше, чем в октаэдрической координации. Бальхаузен [2] показал, что если межатомные расстояния остаются неизменными, энергетическое различие между d_ε- и d_γ-орбитами в тетраэдрическом поле составляет только 4/9 этой же величины в октаэдрическом поле. Кроме того, в соединениях переходных металлов обычны другие типы координации анионов: плоские квадраты и квадратные (тетрагональные) антипризмы. В породообразующих минералах наиболее обычной является октаэдрическая координация, но встречаются также тетраэдры (шпинели) и ромбические дисфеноиды [1] (гранаты).

Как уже отмечалось, в основе теории кристаллического поля лежит одно допущение, заключающееся в том, что можно пренебречь обменным взаимодействием между центральным ионом металла и окружающими его анионами. Это приближение достаточно хорошо выполняется для слабых кристаллических полей, но в сильных полях, где расстояние между анионами и центральным ионом металла имеют тенденцию сокращаться, уже играет роль образование ковалентной связи. В этих случаях можно использовать более полную теорию поля лиганд, которая является комбинацией теорий молекулярных орбит и кристаллического поля. Существенной особенностью теории поля лиганд является то, что $3d$-, $4s$- и $4p$-атомные орбиты переходных элементов приблизительно равны по энергиям. В случае октаэдрической координации анионов одна $4s$-, три $4p$- и две d_γ-орбиты центрального иона переходного металла, проектирующиеся на направления к вершинам октаэдра, образуют шесть σ-молекулярных орбит по одной орбите на каждый из анионов. Это объясняет кажущееся произвольным размещение анионов в октаэдрической координации по декартовским осям, как это было показано выше.

Степень расщепления под влиянием кристаллического поля можно оценить по спектрам поглощения. Энергия, требуемая для возбуждения электрона с одной d-орбиты до вакантного положения на другой, соответствует видимой области спектра и определяет окраску соединений переходных металлов. Значение Δ зависит от валентности и числа d-электронов иона переходного металла и от природы и симметрии окружающих его анионов. Данные по спектрам поглощения позволяют расположить анионы в порядке возрастания Δ в так называемый спектрохимический ряд. Ниже представлена часть этого ряда:

$$J^{1-} < Br^{1-} < Cl^{1-} < OH^{1-} = (SiO_4^{4-}) < F^{1-} < H_2O < SCN^{1-} = \\ = S^{2-} < NH_3 < NO_2^{1-} < CN^{1-}.$$

Кислород в SiO_4^{4-}-тетраэдрах или OH^{1-}-ионах — самый обычный анион в породообразующих минералах; он образует, почти без исключений, слабое кристаллическое поле. Расщепление под влиянием кристаллического поля больше для трехвалентных ионов переходных металлов, чем для двухвалентных. Например, для гидратированных шестью молекулами воды двухвалентных ионов $M(H_2O)_6^{2+}$ значение Δ лежит в пределах 7800 — — 12 600 $см^{-1}$, тогда как для подобных гидратов трехвалентных ионов $M(H_2O)_6^{3+}$ — в пределах 14 000—21 000 $см^{-1}$. Энергия стабилизации в кристал-

[1] Искаженные (томпсоновские) кубы.— *Прим. ред.*

лическом поле может быть рассчитана по этим значениям Δ, принимая на каждый электрон d_ε-орбиты по 2/5Δ, а d_γ-орбиты по 3/5Δ (табл. 2).

Таблица 2

Энергии стабилизации в кристаллическом поле гексагидратов ионов переходных металлов

Значения для Δ взяты из работы Оргеля [18]

Число d-электронов	Ион	Δ		ЭСКП в слабом октаэдрическом поле	
		Å	$см^{-1}$	Δ	*ккал·моль*$^{-1}$
1	Ti^{3+}	4 930	20 300	$^2/_5$	23,2
2	V^{3+}	5 650	17 700	$^4/_5$	40,4
3	V^{2+}	7 940	12 600	$^6/_5$	43,2
	Cr^{3+}	5 750	17 400	$^6/_5$	59,6
4	Cr^{2+}	7 190	13 900	$^3/_5$	23,8
	Mn^{3+}	4 760	21 000	$^3/_5$	36,0
5	Mn^{2+}	12 820	7 800	0	0
	Fe^{3+}	7 300	13 700	0	0
6	Fe^{2+}	9 620	10 400	$^2/_5$	11,9
	Co^{3+}	55 380	18 600 *	$^{12}/_5$ *	127,5 *
7	Co^{2+}	10 750	9 300	$^4/_5$	21,3
8	Ni^{2+}	11 760	8 500	$^6/_5$	29,2
9	Cu^{2+}	7 940	12 600	$^3/_5$	21,6
10	Zn^{2+}	—	—	0	0

* Комплекс с сильным полем. Рассчитанное значение ЭСКП должно быть уменьшено на величину энергии, требуемой для спаривания двух электронов на d-орбитах низкой энергии в сильном кристаллическом поле. Энергия спаривания электронов составляет приблизительно 50 *ккал* на электрон (J. S. Griffith, L. E. Orgel. Quart. Rev. Chem. Soc. London, 1957, 11, 381), что приводит для Co^{3+} в $Co(H_2O)_6^{3+}$ к чистому значению ЭСКП приблизительно 27 *ккал·моль*$^{-1}$.

ОКРАСКА, ПЛЕОХРОИЗМ И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Окраска минералов обусловлена различными электронными переходами, энергия возбуждения которых соответствует видимой области спектра электромагнитных колебаний. По меньшей мере три типа оптических переходов приводят к поглощению света минералами.

1. В минералах, содержащих переходные элементы, характерные полосы поглощения, расположенные в видимой, в близкой ультрафиолетовой и в близкой инфракрасной областях, связаны с переходами d-электронов между различными атомными d-уровнями центрального иона металла, которые расщеплены в кристаллическом поле окружающих анионов. Эти полосы поглощения имеют относительно небольшие коэффициенты молярной экстинкции (интенсивности): от 0,01 до 100.

2. Многие химические соединения дают спектры, связанные с переносом зарядов. В этом случае свет поглощается при перемещении электронов из одной части молекулы в другую, между центральным катионом и окружающими анионами или при обмене электронами между двумя соседними ионами, находящимися в различных окислительных состояниях. По существу, перенос зарядов является процессом фотохимического окисления-восстановления, и он характеризуется высокими интенсивностями (коэффициенты молярной экстинкции от 1000 до 10 000) и поглощением в ультрафиолетовой и близкой ультрафиолетовой областях.

3. Структурные дефекты в минералах, такие как F- и F′-центры, также могут привести к окрашиванию, если поглощение происходит в видимой области. Обычными примерами являются окрашенные флюо-

риты и галиты. Часто эти центры окраски исчезают при нагревании минерала.

Из этих электронных переходов в дальнейшем будут рассматриваться только переходы между *d*-орбитами переходных металлов, к которым поэтому можно применить теорию кристаллического поля.

Измерение спектров поглощения. Одной из главных трудностей, с которой сталкиваются при измерении спектров твердых тел, является рассеяние света исследуемым образцом. Этот эффект может быть уменьшен использованием хорошо отполированных пластинок, вырезанных из крупных кристаллов. Однако часто, как, например, при работе с основной массой минералов и синтетических материалов, из-за малых размеров зерен образцов этот путь неприемлем, и приходится использовать «порошковые методы». Эти методы приводят к появлению значительных ошибок, связанных с рассеянием; однако эти трудности могут быть преодолены различными способами. Мы использовали простой, но эффективный метод. Тонко раздробленный образец (<300 меш) в виде пасты (к образцу добавляли прозрачное масло с таким же показателем преломления) помещали между покровными стеклышками. Затем эту систему исследовали на спектрофотометре. В качестве стандарта для сравнения использовали это же масло, также помещенное между покровными стеклышками. Измерение спектра поглощения порошковым методом дает только «средний» спектр поглощения, так как порошок содержит зерна в различной ориентировке. Измерение спектра поглощения вдоль определенных кристаллографических направлений осуществляли с помощью поляризационного микроскопа, под который помещали шлиф исследуемого минерала. Можно использовать и обычный столик микроскопа, и универсальный. Универсальный столик удобнее, так как позволяет ориентировать минерал в любом направлении и поставить интересующее сечение параллельно плоскости поляризованного света. Или же приходится искать подходящее сечение минерала обычными петрографическими методами (по фигурам отражения, фигурам, наблюдаемым в разрезах, перпендикулярным острой биссектрисе угла оптических осей, и т. д.) с тем, чтобы направление колебаний в зерне лежало в плоскости столика микроскопа. В качестве стандарта для сравнения использовали покровные стеклышки с заключенным между ними канадским бальзамом (среда, в которой находятся минералы в шлифе), исследованные в таких же условиях. Использование микроскопического метода для измерений спектров поглощения имеет ряд преимуществ: обеспечивает удобный метод подачи поляризованного света на образец, кроме того, позволяет работать с очень небольшими количествами образца (достаточного только, чтобы закрыть поле зрения 32-кратной линзы) и проводить измерения вдоль любого направления колебаний в минерале. Все измерения, приведенные ниже, были выполнены с использованием спектрофотометра Carey Model-14.

Экспериментальные результаты

Некоторые пути применения спектров поглощения минералов для решения геохимических проблем можно иллюстрировать следующей краткой сводкой экспериментальных результатов.

Определение состояний окисления. Сложность спектра поглощения зависит от числа *d*-электронов, которыми обладает ион переходного металла, и силы, и симметрии кристаллического поля окружающих анионов. Ясно, что спектры поглощения ионов переходных металлов в специфической координации анионов могут отражать состояния окисления этого иона, так как ионы одного и того же элемента в различных валентных состояниях обладают разным количеством *d*-электронов. Такие сведения нельзя легко получить аналитическими методами. Например, титан в химических ана-

лизах пироксенов или других силикатов постоянно приводится в виде TiO_2, хотя в них может присутствовать и Ti^{3+}. Действительно, аналитические методы не позволяют различать в присутствии железа пары ($Fe^{3+} + Ti^{3+}$) и ($Fe^{2+} + Ti^{4+}$). Чесноков [1] указал, что характерная фиолетовая окраска титансодержащих пироксенов связана с присутствием Ti^{3+}, так как большинство солей Ti^{3+} фиолетовые. Невероятно, чтобы Ti^{4+}, не имеющий *d*-электронов (тогда как Ti^{3+} обладает одним *d*-электроном), мог вызвать поглощение в видимой области спектра. Подобие спектров титан-авгита (снятого порошковым методом) и Ti^{3+} в водном растворе (рис. 4) подтверждает присутствие Ti^{3+} в титан-авгите.

Точно также, для некоторых марганцевых минералов (тулита, пьемонтита, спессартита) аналитические данные показывают, что марганец должен находиться в них в более окисленном состоянии, чем двухвалентное, но химический анализ не позволяет установить, будет ли это Mn^{3+} или смесь ($Mn^{2+} + Mn^{4+}$). Предварительные результаты (рис. 5, 6) для марганецсодержащих эпидотов указывают на присутствие и Mn^{2+} и Mn^{3+}. Дополнительные полосы, наблюдаемые в поляризованных спектрах поглощения Mn-эпидотов, особенно одна, находящаяся в области 8300 Å, вероятно, связаны или с искажением иона Mn^{3+} (эффект Яна-Теллера) или с переносом зарядов между Mn^{3+} и Fe^{2+}. Эти спектры требуют дальнейшей работы по их интерпретации.

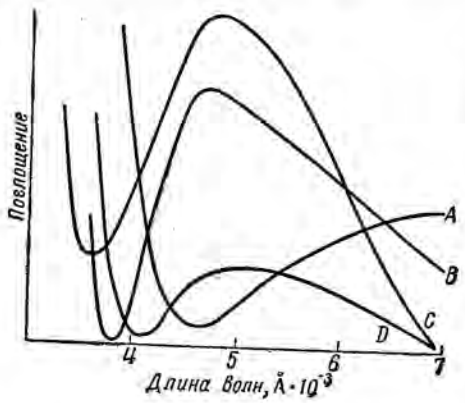


Рис. 4. Спектры поглощения титаносодержащих пироксенов (порошковый метод)

A — обычный авгит; *B* — титан-авгит относительно авгита (стандарта); *C* — водный раствор Ti^{3+}; *D* — титан-авгит относительно воздуха

Типичная голубая окраска бенитоита ($BaTiSi_3O_9$) более трудна для объяснения. Она не может быть обусловлена присутствием ионов в состоянии окисления, указанном в формуле. Есть несколько причин появления этой окраски. Она может быть связана с присутствием Ti^{3+} с полосами поглощения, несколько смещенными относительно обычно наблюдаемого положения. Титан мог бы находиться и в другом состоянии окисления, например Ti^{2+}. Однако данные по окислительно-восстановительным потенциалам показывают, что это вряд ли осуществляется в геологических условиях. Наконец, окраска может быть обусловлена присутствием некоторых примесей или образованием дефектов в структуре в результате радиационных нарушений или нестехиометричности состава.

Голубое окрашивание вообще вполне обычно для соединений титана, и если сильно нагреть рутил, то он окрасится в голубой цвет без видимых изменений в структуре. Чесноков [1] предположил, что это можно связать с Ti^{2+}.

Спектр бенитоита показан на рис. 7 вместе со спектром Ti^{3+} в водном растворе. Отметим, что спектр состоит из одной широкой полосы, положение которой значительно отличается от соответствующей полосы в спектре Ti^{3+}. Существование одной полосы поглощения заставляет предполагать, что окраска не связана с Ti^{2+}, так как последний должен давать спектры по крайней мере с двумя, а вероятнее с тремя сильными полосами в видимой области [15]. Присутствие иона Ti^{3+} в силикатах должно приводить к поглощению в той же области, что и в титан-авгите. (Сравните рис. 8: пики остаются приблизительно в одних и тех же местах независимо от того, что

атомы кислорода, расположенные по вершинам октаэдров вокруг ионов Ni^{2+}, в разных соединениях принадлежат разным ионам или молекулам). Анализ бенитоита, использованного для измерений спектра поглощения, показывает, что в нем нет других элементов, которые могли бы вызвать поглощение. Остается одна возможность, что окраска вызвана дефектами в структуре, связанными скорее всего с дефицитом кислорода. Присутствие простых F-центров должно привести к появлению одной широкой полосы поглощения [17]. Таким образом, вероятной причиной окраски бенитоита являются структурные дефекты, хотя возможность смещения полосы поглощения Ti^{3+} также не исключена.

Плеохроизм и дихроизм. Плеохроизм возникает, когда относительная степень поглощения света разных длин волн изменяется в зависимости от направления колебаний в двуосном кристалле. Это явление в одноосных кристаллах называется дихроизмом. Дифференциальное

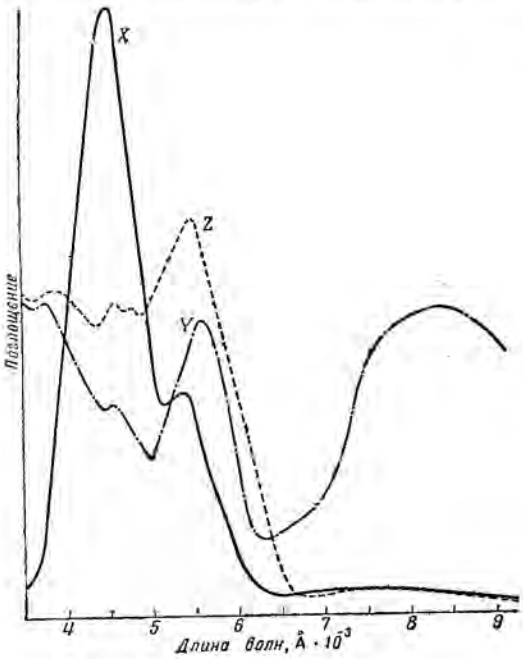


Рис. 5. Спектры поглощения пьемонтита (микроскопический метод)

X — спектр поглощения поляризованного света вдоль направления x, соответствующие пики для тулита при 4410 Å и 5320 Å; Y — спектр поглощения поляризованного света вдоль направления y, соответствующие пики для тулита при 3890 Å, 4520 Å, 5520 Å и 8230 Å; Z — спектр поглощения поляризованного света вдоль направления z, соответствующие пики для тулита при 4100 Å, 4520 Å, 4740 Å, 5380 Å и приблизительно 7500 Å

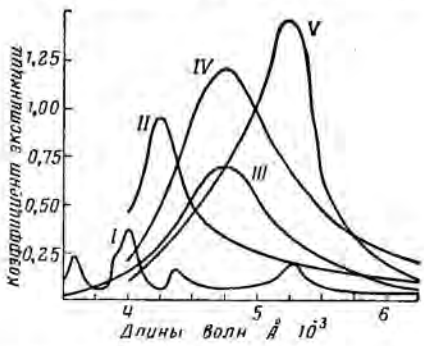


Рис. 6. Спектры поглощения соединений, содержащих ионы Mn^{2+} и Mn^{3+}

I — водный раствор Mn^{2+} (интенсивности $\times 10$); II — стекла в системе Na_2O — CaO — SiO_2, содержащие 10% MnO (в кн.: W. A. Weyl. Coloured Glasses. Soc. of Glass Techn. Sheffield, England, 1951, p. 124); III — водный раствор Mn^{2+}; IV — стекла в системе Na_2O — CaO — SiO_2 с Mn^{3+} (по Вэйлу); V — стекла в системе K_2O — CaO — SiO_2 с Mn^{3+} (по Вэйлу)

поглощение обусловлено изменением взаимодействия электронов с окружающими ядрами в зависимости от направления. Особенно сильно плеохроизм проявляется у фаялита, хотя это и нельзя наблюдать оптически, так как этот минерал поглощает свет за пределами видимой области спектра. В структуре оливина ионы Fe^{2+} (обладающие 6 d-электронами) занимают два неэквивалентных положения, обозначаемые M^{I} и M^{II}, соответственно (Брэгг и Браун, [6]). Ионы кислорода, окружающие катионы M^{I}, находятся в вершинах почти правильного октаэдра, тогда как ионы M^{II} занимают центры искаженных октаэдров кислородных ионов. Как было отмечено раньше, искаженная октаэдрическая симметрия координирующих анионов приводит к снятию вырождения d_γ-электронов с высокой

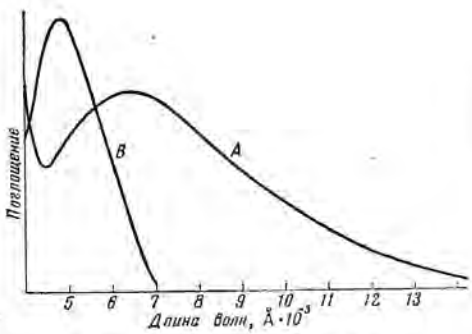


Рис. 7. Спектр поглощения бенитоита (монокристалл)

A — бенитоит, $BaTiSi_3O_9$; *B* — водный раствор Ti^{3+}

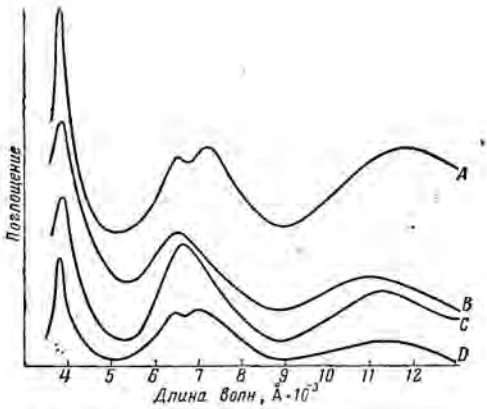


Рис. 8. Спектры поглощения соединений никеля

A — водный раствор сульфата никеля; *B* — гарниерит, $(OH)_8(Mg, Ni)_6Si_4O_{10}$ (порошковый метод); *C* — заратит, $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2$ (порошковый метод); *D* — шестиводный сульфат никеля, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (порошковый метод)

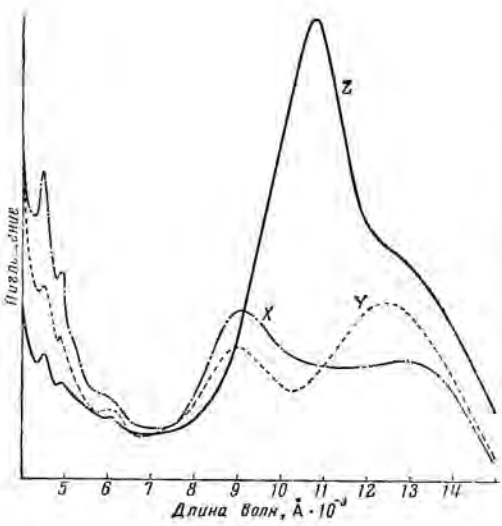


Рис. 9. Спектр поглощения фаялита (микроскопический метод)

X, *Y*, *Z* — спектры поглощения поляризованного света вдоль направлений *x*, *y* и *z*, соответственно. Интенсивность *Z*-спектра уменьшена вдвое по отношению к *X*- и *Y*-спектрам. Положения пиков в *Z*-спектре других оливинов следующие: $Fo_{34}Fa_{66}$—10640 Å; $Fo_{63}Fa_{37}$ — 10525 Å; $Fo_{80}Fa_{20}$—10460 Å; $Fo_{92}Fa_8$ — 10430 Å

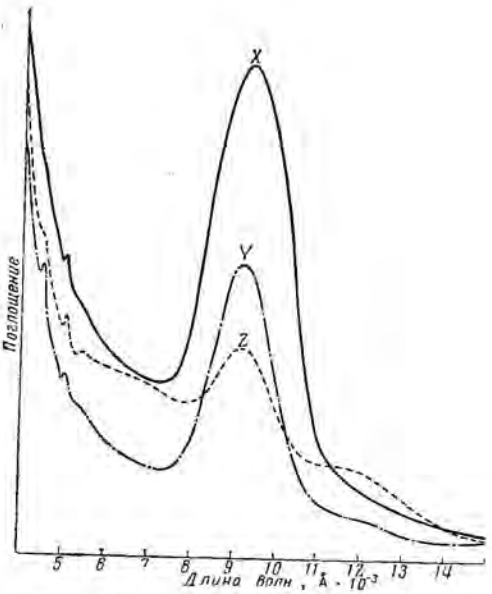


Рис. 10. Спектр поглощения феррогиперстена (En_{39} Fs_{61}) (микроскопический метод)

X, *Y*, *Z* — спектры поглощения поляризованного света вдоль направлений *x*, *y*, *z* соответственно. Положения пиков для других ортопироксенов следующие. En_{12} Fs_{88}: по *x* — 9500 Å, *y* — 9260 Å, *z* — 9300 Å; $En_{93}Fs_7$: по *x* — 9700 Å, *y* — 9050 Å, *z* — 8980 Å

энергией, и, как следствие этого, следует ожидать спектра поглощения с двумя пиками. Однако в случае оливина нужно рассмотреть еще другой фактор: взаимодействие d-электронов с соседними ионами Si^{4+}. В оливине каждый катион имеет по крайней мере один ближайший ион Si^{4+}, расположенный приблизительно в направлении, вдоль которого проектируется одна d_ε-орбита (с низкой энергией) переходного иона. Электростатическое взаимодействие между ионом Si^{4+} и электронами имеет тенденцию привести к локализации шестого d-электрона в Fe^{2+} на этой d_ε-орбите. Эта локализация незначительно изменит относительный энергетический уровень d_ε-орбит, но может вызвать стабилизацию одной из возбужденных d_γ-орбит и вместе с упомянутым выше эффектом искажения октаэдра привести к существенному расщеплению d_γ-орбит. Эта гипотеза может объяснить заметное разделение пиков в спектре поляризованного света вдоль направления y. Важно отметить, что интенсивность пика 10780 Å и уступ приблизительно при 12500 Å в спектре поглощения по оси z (которые как полагают, соответствуют электронным переходам в ионах Fe^{2+} в положениях M^{I} и M^{II}) можно коррелировать с максимальной степенью возбуждения постулированной локализованной d-орбиты в направлении z. Спектр фаялита показан на рис. 9. В гиперстене, в противоположность оливину, одна полоса поглощения наблюдается по всем направлениям (рис. 10). В гиперстене октаэдрические положения Fe^{2+} не имеют ближайшими соседями атомы кремния, и снятия вырождения, предсказываемого для оливинов, здесь ожидать нет оснований.

ИОННЫЕ РАДИУСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ионные радиусы были рассчитаны для отдельных ионов Полингом [20] и Гольдшмидтом [14] из полученных экспериментально межатомных расстояний в кристаллах со структурой типа NaCl, в которой каждый катион окружен шестью анионами в октаэдрической координации, и наоборот. В пределах каждого периода элементов обычно наблюдается уменьшение ионного радиуса с увеличением атомного номера. Эта тенденция определяется противоположно действующим влиянием увеличения заряда ядра и увеличения взаимного отталкивания электронов, причем первый эффект обычно преобладает. В первом ряду переходных металлов, хотя и наблюдается общее уменьшение ионных радиусов от кальция к цинку, но это происходит неравномерно по всему ряду. Эти значения имеют два минимума (для V^{2+} или Cr^{3+} и Ni^{2+} соответственно) и максимум для Mn^{2+} или Fe^{3+}. Эти очевидно аномальные особенности ионных радиусов переходных элементов были количественно объяснены Сантеном и Вирингеном [22], которые рассматривали влияние кристаллического поля окружающих анионов на d_ε- и d_γ-орбиты центрального иона переходного металла. Электроны d_ε-орбит взаимодействуют и испытывают отталкивание анионов в октаэдрической координации в меньшей степени, чем d_γ-электроны. Таким образом, рассматривая последовательно ионы металлов одного ряда, можно ожидать, что с увеличением положительного заряда ядра на единицу ионный радиус будет уменьшаться, и притом интенсивнее, если очередной электрон занимает d_ε-орбиту, а не d_γ-орбиту. В слабом поле, каким является, например, поле ионов кислорода в кристаллах, нужно ожидать значительного уменьшения ионных радиусов по мере вхождения первых трех электронов на d_ε-орбиты, но меньшего сокращения или даже увеличения радиусов при заполнении четвертым и пятым d-электронами d_γ-орбит. Подобная картина должна быть и для следующих пяти электронов. Таким образом, последовательность экспериментально определенных ионных радиусов хорошо увязывается с последовательностью, предсказываемой теорией кристаллического поля.

Необычно короткое межатомное расстояние Fe — S в пирите также можно объяснить на основе этой теории. Согласно Полингу [20], радиусы Fe^{2+}, Mn^{2+} и S^{2-} равны соответственно 0,75, 0,80 и 1,84, так что можно было бы ожидать, что межатомные расстояния Mn — S и Fe — S близкие. Однако в изоструктурных дисульфидах MnS_2 (гауерите) и FeS_2 (пирите) они различны. В то время как MnS_2 расстояние Mn — S равно 2,59 Å (близкое к рассчитанному 2,64 Å), в пирите экспериментально определенное расстояние Fe — S равно 2,27 Å, что значительно меньше суммы радиусов (2,59 Å).

Следуя теории кристаллического поля эту аномальную картину можно объяснить диамагнетизмом иона Fe^{2+} в пирите. Последнее означает, что мы имеем дело с условиями сильного поля. Если ион Fe^{2+} находится в низкоспиновой конфигурации, анионы сближаются сильнее, так как в этом случае d_γ-орбиты вакантны. Рассмотрение с точки зрения простых ионов здесь недостаточно из-за ковалентности связи Fe — S и возможности образования между железом и серой π-связи. Короткая π-связь легче образуется с Fe^{2+}, чем с Mn^{2+}. Теория поля лиганд также предсказывает укорачивание связи.

КОРРЕЛЯЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ С ТЕОРИЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Теория кристаллического поля успешно применяется для рационального объяснения наблюдаемых термодинамических свойств соединений переходных металлов, таких, как теплота гидратации и энергия решетки. Если бы все ионы обладали сферической симметрией и не наблюдалось бы

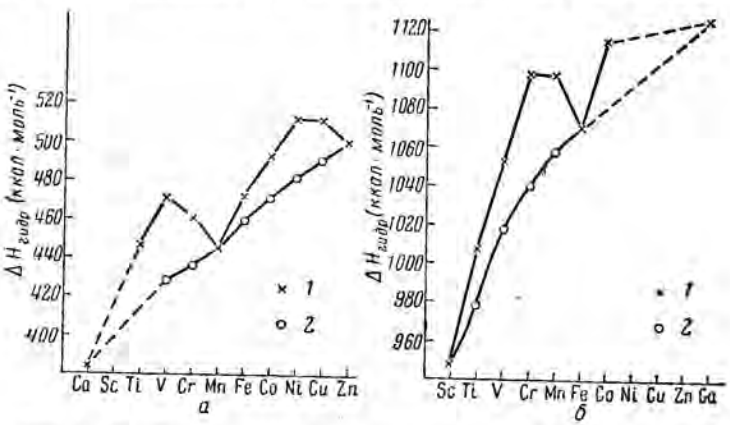


Рис. 11. Теплоты гидратации двухвалентных (*а*) и трехвалентных (*б*) ионов переходных металлов. Верхние кривые соответствуют положениям экспериментальных точек. Значения на нижних кривых получены вычитанием из $\Delta H_{гидр}$ иона соответствующей величины ЭСКП (ср. тал. 2).

***1* — экспериментальные значения; *2* — исправленные значения**

преимущественного заполнения некоторых *d*-орбит, нужно было бы ожидать монотонного изменения термодинамических свойств в ряду переходных элементов в связи с общим уменьшением размеров ионов. Однако экспериментально определенные теплоты гидратации для реакции

$$M^{2+}\ (газ) + 6H_2O\ (газ) \rightleftarrows M(H_2O)_6^{2+}\ (раствор)$$

не подчиняются этому правилу, причем значения ложатся на двухгорбую кривую с минимумом на Mn^{2+}. Подобная тенденция наблюдается и для трех-

валентных ионов с минимумом на Fe^{3+}. Если же вычесть из значений $\Delta H_{гидр}$ энергии стабилизации в кристаллическом поле, определенные по спектрам поглощения гидратированных ионов, то исправленные значения попадут на плавную кривую (рис. 11). Характерные двухгорбые кривые неисправленных значений наблюдаются также для энергии решеток многочисленных соединений переходных металлов с одинаковыми анионами и с одинаковой симметрией. Во всех случаях минимальное значение кривой соответствует ионам с d^0-, d^5- и d^{10}-конфигурациями. Следовательно, энергия их стабилизации в слабом октаэдрическом поле близка нулю.

Теплота смешения и идеальные растворы

Из-за энергии стабилизации в кристаллическом поле растворы, одним из компонентов которых является соединение переходного элемента, не могут быть идеальными. Необходимым условием идеальности раствора является равенство нулю теплоты смешения его компонентов. Это определяется одинаковыми межионными и межмолекулярными силами в каждом компоненте и растворе. Ясно, что это условие не осуществляется, если соединения характеризуются отличной от нуля ЭСКП. В качестве примера идеального раствора часто рассматривается двухкомпонентная система серии оливинов с компонентами форстеритом (Mg_2SiO_4) и фаялитом (Fe_2SiO_4). Часть равновесной фазовой диаграммы этой системы была определена экспериментально до температуры 1500°, а высокотемпературная часть достроена экстраполяцией до точки плавления форстерита (1890°) [4]. Форма полученной полуколичественной фазовой диаграммы имеет сходство с ожидаемой для случая идеального твердого раствора между двумя компонентами. Верхняя часть этой диаграммы была даже рассчитана (при допущении идеальности системы) на основании экспериментально определенных величин $\Delta H_{плавл}$ и $\Delta C_{p\ плавл}$ для фаялита [5].

Мы определили значения Δ для ионов Fe^{2+} в структуре оливина по результатам измерения спектров поглощения оливинов различного состава. Эти результаты показывают, что с увеличением концентрации магния в оливине возрастает стабилизация иона Fe^{2+}, причем значение Δ для форстеритовых оливинов приблизительно на 1 *ккал·моль*$^{-1}$ больше, чем для чистого фаялита. Подобные результаты для серии ортопироксенов показывают, что Δ для иона Fe^{2+} в энстатите на 1—1,5 *ккал·моль*$^{-1}$ больше, чем в ферросилите [1].

Если бы можно было измерить Δ и в твердой фазе и в жидкости в точке плавления соединения переходного металла и рассчитать разность значений Δ, то последнюю величину можно было бы использовать для введения поправки к данным по $\Delta H_{плавл}$ и тем самым увеличить точность расчетов фазовой диаграммы, подобных выполненным для серии оливинов. Однако в этом направлении проделано мало экспериментальной работы. Отклонения от идеальности будут особенно велики при низких температурах и поэтому могут иметь большое значение в метаморфических реакциях, в которых принимают участие твердые растворы.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Шпинели

Шпинели обладают целым рядом особенностей, которые легко объясняет теория кристаллического поля. Эти соединения являются сложными окислами с общей формулой $X[Y]_2O_4$, где X — обычно двухвалентный ион, а Y — чаще всего трехвалентный, но иногда и четырехвалентный.

[1] В оригинале ошибочно — в ферросалите.— *Прим. ред.*

Структура шпинелей с восемью формульными единицами в элементарной ячейке характеризуется близкой к плотнейшей кубической упаковкой ионов кислорода с тетраэдрическими (A) и октаэдрическими (B) пустотами. Катионы заполняют только 8 из 64 (на ячейку) пустот типа A и 16 из 32 типа B. Если тетраэдрические пустоты заняты 8 двухвалентными катионами, а октаэдрические 16 трехвалентными, то структура рассматривается как «нормальная шпинель» ($X[Y]_2O_4$). Если же 8 трехвалентных ионов находятся в A-положениях, а оставшиеся 8 трехвалентных и 8 двухвалентных катионов — в B-положениях, то такая структура называется «инвертивной шпинелью» ($Y[XY]O_4$). Наблюдаются также частично инвертивные шпинели, соответствующие промежуточным распределениям.

Ранее было отмечено, что кислородные ионы в октаэдрической координации вокруг центрального переходного иона создают слабое кристаллическое поле. То же справедливо для кислорода и в тетраэдрической координации. Кроме того, если Δ — представляет разность энергий между d_ε- и d_γ-орбитами в слабом октаэдрическом поле, то каждый электрон на d_ε-орбите с низкой энергией стабилизирует переходный ион с выделением энергии, равной $2/5\,\Delta$, тогда как электрон на d_γ-орбите дестабилизирует его на $3/5\Delta$. Однако в слабом тетраэдрическом кристаллическом поле, где d_γ-орбиты являются орбитами с низкой энергией, каждый электрон на d_γ-орбите стабилизирует ион на $3/5\Delta'$, а d_ε-электрон дестабилизирует его на $2/5\Delta'$ (здесь Δ' — разность энергий между двумя типами орбит в тетраэдрическом поле). Заметим, что значение Δ' составляет приблизительно 4/9 от значения Δ.

Таблица 3

Энергии стабилизации в кристаллическом поле ионов переходных металлов в октаэдрическом и тетраэдрическом положениях в структурах окислов*

Число d-электронов	Ион	Δ (окисла), $см^{-1}$	Октаэдрическая ЭСКП, $ккал \cdot моль^{-1}$	Тетраэдрическая ЭСКП, $ккал \cdot моль^{-1}$	Избыток ЭСКП для октаэдрического положения, $ккал \cdot моль^{-1}$
1	Ti^{3+}	18300	20,6	14,0	6,9
2	V^{3+}	16700	38,3	25,5	12,8
3	Cr^{3+}	15700	53,7	16,0	37,7
4	Mn^{3+}	18900	32,4	9,6	22,8
5	Mn^{2+}	—	0	0	0
5	Fe^{3+}	—	0	0	0
6	Fe^{2+}	10400	11,9	7,9	4,0
7	Co^{2+}	9700	22,2	14,8	7,4
8	Ni^{2+}	8500	29,2	8,6	20,6
9	Cu^{2+}	12600	21,6	6,4	15,2
10	Zn^{2+}	—	0	0	0

* Данные из работы [7].

Дуниц и Оргель [7] оценили Δ и Δ' для некоторых переходных ионов, встречающихся в шпинелях, на основании спектров поглощения окислов, гидратов и стекол, содержащих эти ионы, и рассчитали избыточные значения ЭСКП для каждого иона в октаэдрических положениях (табл. 3). Эти данные можно использовать для объяснения некоторых аномальных особенностей шпинелей (табл. 4). Например, в группе шпинелей, содержащих одинаковые двухвалентные, но разные трехвалентные ионы, все хромиты и манганиты являются нормальными, тогда как ферриты — частично или

Таблица 4

Свойства шпинелей

Трехвалентные ионы	Двухвалентные ионы							
	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
Al (алюминиты)	и	н	н	н	0,75 и	и	н	н
V (ванадиты)	н	н	н	—	—	—	—	—
Cr (хромиты)	н	н	н	н	и иск.	0,1и иск.	н	н
Mn (манганиты)	—	н иск.	—	—	—	—	н иск.	—
Fe (ферриты)	0,9 и	н	и	и	и	0,86и иск.	н	н
Co (кобальтиты)	—	—	—	и	—	—	—	—
Ga (галлиты)	и	—	—	—	и	—	н	н

Примечание. н — нормальная шпинель; и — инвертивная шпинель (указана степень инвертивности); иск.— тетрагональная структура. Данные из работы [7] и D. S. McClure. J. Phys. Chem. Solids., 1957, 3, 311.

полностью инвертивными (за исключением $ZnFe_2O_4$), в соответствии с избыточной ЭСКП у Cr^{3+} и Mn^{3+} и отсутствием ее у Fe^{3+} (в октаэдрическом положении). Шпинели с одинаковыми трехвалентными ионами, но различными двухвалентными: хромиты, манганиты, кобальтиты и алюминиты (за исключением $NiAl_2O_4$) — нормальные, тогда как из ферритов нормальные только $Mn[Fe]_2O_4$ и $Zn[Fe]O_2$, так как Mn^{2+} и Zn^{2+} дополнительно не стабилизируются в октаэдрических положениях и поэтому могут занимать тетраэдры. Можно еще добавить, что эффект Яна-Теллера объясняет, почему Mn_3O_4, $Zn[Mn]_2O_4$, $Cu[Fe]_2O_4$, $Ni[Cr]_2O_4$ и $Cu[Cr]_2O_4$ являются тетрагональными шпинелями.

Полиморфные переходы

Сокращение межатомных расстояний, как отмечалось выше для связи Fe — S в FeS_2, означает, что мольный объем соединений с сильным полем должен быть меньше, чем мольный объем соответствующих соединений со слабым полем. Поэтому реакция типа:

Соединение со слабым полем → Соединение с сильным полем

должна сопровождаться уменьшением объема, и ей способствует повышение давления. Такие переходы будут сопровождаться общим или частичным уменьшением парамагнетизма соединения.

Для расчета давления перехода для такой реакции необходимы следующие данные: энергия спаривания *d*-электронов в ионе; расщепление *d*-орбит в соединении; влияние давления и температуры на расщепление; изменение объема в этом переходе. По оценке Файфа [12] изменение объема в результате спаривания электронов в оливине порядка 3 $см^3 \cdot моль^{-1}$. Он также указал, что эта реакция может происходить на глубинах около 1400 $км$ [1].

[1] Нужно заметить [19], что изменение Δ в зависимости от T и P можно связать с изменениями межатомных расстояний R соотношением вида $\Delta = 5\ qr^4/3R^5$, где q — заряд на анионе и r — радиус *d*-оболочки. В первом приближении r постоянный, и поэтому Δ пропорциональна $1/R^5$.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛАХ

Большинство попыток объяснить распределение рассеянных элементов в минералах опиралось на концепцию Гольдшмидта, основанную по существу на рассмотрении энергии кристаллической решетки. Чтобы расширить границы применимости этих «правил», с переменным успехом делались многочисленные второстепенные их изменения и дополнения (электроотрицательность [9, 21], интеграл перекрытия [10, 11] и т. д.). Наиболее часто не соответствуют предсказываемой картине ионы переходных элементов.

Практически во всех случаях при обсуждении факторов, контролирующих распределение второстепенных элементов в минералах, рассматривались термодинамические свойства только главной фазы, фазы-«хозяина». Строго говоря, при изучении фракционирования ионов между двумя различными фазами следует рассматривать равновесие типа

$$M^{n+}\ (\text{фаза 1}) + R^{m+}\ (\text{фаза 2}) = M^{n+}\ (\text{фаза 2}) + R^{m+}\ (\text{фаза 1}).$$

Магматические минералы

Рассеянным элементам в изверженных породах посвящены многочисленные исследования, и распределение большинства элементов в магматических условиях хорошо известно. В процессе кристаллизации минералов из магмы вхождение иона в кристаллическую решетку характеризуется уменьшением межатомных расстояний и увеличением среднего числа и симметрии атомов, окружающих его в структуре. Оба фактора приводят к увеличению стабильности иона в твердой фазе при пониженной температуре. Ион, особенно стабилизирующийся в данном структурном положении, как, например, некоторые ионы переходных металлов в октаэдрическом положении, будет повышать устойчивость при переходе из расплава с неправильной координацией в минерал, в котором имеются удобные структурные положения. Следовательно, порядок селективного вхождения ионов в минералы в процессе прогрессивной кристаллизации должен соответствовать порядку уменьшения стабильности ионов в кристаллической решетке.

Вильямс [25] применил теорию кристаллического поля для объяснения порядка вхождения рассеянных количеств ионов переходных металлов в минералы, кристаллизовавшиеся в Скаергаардской интрузии. Этот порядок оказался почти идентичным порядку ЭСКП ионов переходных металлов в слабом кристаллическом поле октаэдрической симметрии. Отметим, что почти все закономерности, наблюдаемые в распределении рассеянных переходных металлов в процессе магматической кристаллизации (см. анализ этого распределения у Мэйсона [16]), соответствуют выводам из рассмотрения энергии стабилизации кристаллического поля.

Метаморфические минералы

По сравнению с данными по распределению и распространенности рассеянных элементов в магматических породах сведения для метаморфических пород и минералов относительно невелики. Однако те немногие данные, которые известны, соответствуют картине распределения, предсказываемой теорией кристаллического поля.

Перекристаллизация минералов при изохимическом метаморфизме происходит по существу в твердой фазе. Хотя некоторая диффузия ионов к месту кристаллизации и возможна по межзерновым пленкам, подвижность ионов в твердой фазе значительно ниже, чем в силикатном расплаве в процессе магматической кристаллизации. В результате при метаморфи-

ческой перекристаллизации набор ионов ограничен составом первичной породы. Здесь также физические свойства ионов (радиус и валентность) определяют, какие из ионов способны захватываться в решетку растущего минерала. Однако порядок вхождения ионов зависит от относительной стабильности существующего и вновь образующегося минералов. Катионы, имеющие наименьшую устойчивость в существующей структуре или приобретающие дополнительную стабильность в новой, будут первыми мигрировать во вновь образующийся минерал.

Эти концепции можно применить к интерпретации аналитических данных Энгела и Энгела [8], касающихся главных и рассеянных элементов в породах и минералах пояса гнейсов гор Адирондак. Результаты анализов ферромагнезиальных минералов показывают, что при образовании граната по биотиту в процессе прогрессивного метаморфизма биотит постепенно обогащается Mg, Ti, V, Cr, Co, Ni и Cu, но обедняется Al, Sc, Mn, Fe^{2+} и Fe^{3+}. Одновременно, с увеличением степени метаморфизма в альмандиновом гранате увеличивается содержание пироповой молекулы и возрастает концентрация Ti, V, Cr и Zn, тогда как количество Sc, Mn, Fe^{2+} и Fe^{3+} в нем падает. Факторы, определяющие распределение катионов между структурными положениями в биотите и гранате, подобны факторам, рассмотренным ранее для шпинелей. Фемические элементы в биотите занимают октаэдрические положения. Более стабильны, из-за ЭСКП, здесь Ni^{2+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, V^{3+} и Cu^{2+} — по сравнению с Mn^{2+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}, Zn^{2+} и Fe^{2+}, так что последние ионы будут первыми входить, например, во вновь образующуюся структуру граната.

В гранате, однако, фемические элементы занимают два типа структурных положений: восьмикоординационное (обычно заполненное двухвалентными ионами) и октаэдрическое (с трехвалентными ионами). Анионы, окружающие ионы фемических элементов, находящихся в первом положении, образуют координационный восьмивершинник [1], который можно интерпретировать как два вложенных друг в друга тетраэдра. Поэтому ЭСКП ионов переходных металлов в восьмерной координации в гранатах должна быть ниже, чем в октаэдрической, по аналогии с тетраэдрическими пустотами в рассмотренных ранее шпинелях. Следовательно, для ионов переходных металлов в гранатах более благоприятными будут октаэдрические положения, и такие ионы, как Cr^{3+} и V^{3+} будут замещать в них Al^{3+}, Fe^{3+} и Sc^{3+} по мере замещения биотита гранатом в процессе прогрессивного метаморфизма.

Таким образом, в самом общем виде можно сказать, что преимущественное вхождение иона переходного металла в данное структурное положение в одной или нескольких фазах можно предсказать на основе ЭСКП (Δ) и электронной структуры иона. Относительное поведение ионов переходных металлов или переходных и непереходных металлов также можно предвидеть исходя из этих же данных и величин ионных радиусов.

Заключение

В этом обзоре мы попытались кратко показать типы явлений, для которых теория кристаллического поля может иметь важное значение. Его можно было бы расширить и рассмотреть все аспекты геохимии переходных металлов, например окислительное состояние и комплексообразование в условиях осадкообразования, но это уже хорошо известно. Чтобы полностью оценить возможности этой теории для геохимии, мы должны исследовать спектры минералов и расплавов. Эти данные предоставят также богатый материал для кристаллохимии минералов. Любое обсуждение факторов, определяющих геохимию переходных металлов, не будет исчерпы-

[1] Томпсоновский куб.— *Прим. ред.*

вающим, если оставить без внимания эту теорию, которой сейчас только 34 года. Существующие принципы в значительной степени неполны для этих элементов.

Мы хотим поблагодарить Национальные научные фонды за поддержку этой работы. Один из авторов (Р. Д. Б.) благодарит за предоставление стипендии Королевскую комиссию по выставке 1851 г., Лондон.

Калифорнийский университет, Беркли

Литература

1. Б. В. Чесноков. Кривые спектрального поглощения некоторых минералов, окрашенных титаном.— Докл. АН СССР, 1959, 129, № 3.
2. C. J. Ballhausem. Kgl. danske vid. selskab. Mat.-fys. medd., 1954, 29, 4.
3. H. Bethe. Ann. Phys., 1929, 5, 3, 133.
4. N. L. Bowen, J. F. Schairer. The system MgO — FeO — SiO_2.— Amer. J. Sci., ser. 5, 1935, 29, 197.
5. R. S. Bradley. Thermodynamic calculations on phase equalibria involving fused salts. Pt. II. Solid solution and applications to the olivines.— Amer. J. Sci., 1962, 260, 550.
6. W. L. Bragg, G. B. Brown.— Z. Kristallogr., 1926, 63, 538.
7. J. D. Dunitz, L. E. Orgel.— J. Phys. Chem. Solids, 1957, 3, 318.
8. A. E. J. Engel, C. G. Engel. Progressive metamorphism and granitization of the major paragneiss, Northwest Adirondack Mountains, New York. Pt I, II.— Bull. Geol. Soc. America, 1958, 69, 1369; 1960, 71, 1.
9. W. S. Fyfe. Isomorphism and bond type.— Amer. Mineralogist, 1951, 36, 538.
10. W. S. Fyfe. Overlap integrals and the linkage in complex ions.— J. Chem. Phys., 1952, 20, 1039.
11. W. S. Fyfe. The problem of bond type.— Amer. Mineralogist, 1954, 39, 991.
12. W. S. Fyfe. The possibility of *d*-electron coupling in olivine at high pressures.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, 19, 141.
13. V. M. Goldschmidt. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks.— J. Chem. Soc., 1937, 655.
14. V. M. Goldschmidt. Geochemistry. Oxford Univ. Press., p. 89, 1958.
15. A. D. Liehr, C. J. Ballhausen. Ann. Phys., 1959, 2, 134.
16. B. Mason. Principles of geochemistry. John Wiley & Sons, Inc. N. Y., 1958, p. 129—135.
17. N. F. Mott, R. W. Gurney. Electronic processes in ionic crystals. Oxford Univ. Press, 1948.
18. L. E. Orgel. An introduction to transition metal chemistry: ligand-field theory. Methnen & Co. Ltd. London, 1960.
19. K. W. Parsons, H. G. Drickamer. Effect of pressure on the spectra of certain transition metal complexes.— J. Chem. Phys., 1958, 29, 930.
20. L. Pauling. The nature of the chemical bond, Cornell Univ. Press, Ithaca. N. Y., 1960.
21. A. E. Ringwood. The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization.— Geochim. et cosmochim. acta, 1955, 7, 189, 242.
22. J. H. van Santen, J. S. van Wieringen. Recueil trav. chim. Pays-Bas, 1952, 71, 420.
23. R. Schlapp, W. G. Penney. Phys. Rev., 1932, 42, 666.
24. J. H. van Vleck. The theory of electric and magnetic susceptibilities. Oxford Univ. Press, Chap. II, 1932.
25. R. J. P. Williams. Deposition of trace elements in basic magma.— Nature, 1959, 184, 44.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Х. Куно (Япония)

СЕРИИ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД

ВВЕДЕНИЕ

Термин «серии изверженных горных пород» применяется здесь для обозначения плутонических, гипабиссальных и вулканических изверженных пород, которые произошли из единой первичной магмы путем фракционной кристаллизации. Однако, если первичная магма того же состава изменяется путем контаминации вещества земной коры, из подобной измененной магмы путем последовательного фракционирования могут образоваться серии пород иного состава.

Группа пород, сформированная путем дифференциации на месте в эффузивном или интрузивном теле, очевидно, составляет единую серию пород. Если какие-либо породы, слагающие отдельные тела, имеют минералогическое и химическое сходство с подобной группой, то можно говорить о принадлежности их к той же самой серии.

Лавовые потоки одного и того же вулкана не обязательно составляют единую серию. Они не обязательно могут происходить из одной первичной магмы, как, например, лавы гавайских [12] и некоторых японских вулканов. Среди этих лав в подобных случаях следует тщательно выделять различные серии пород путем наблюдения вариаций минералогического и химического состава в различных типах пород и сравнения с составами пород из уже установленных серий.

Здесь следует подчеркнуть, что обычные петрографические термины, такие, как «андезит», «дацит» и «риолит», не всегда указывают на принадлежность этих пород к единой серии; кроме того, следует более строго, чем это делали ранее, ограничить применение термина «известково-щелочные серии пород».

ПЕРВИЧНЫЕ БАЗАЛЬТОВЫЕ МАГМЫ

Три первичные базальтовые магмы: толеитовая, высокоглиноземистого базальта и щелочного оливинового базальта — приняты за родоначальные, из них образуются разнообразные серии изверженных пород. Различия между этими тремя типами базальтов описаны в другой работе [10] Было также показано, что существует постепенный переход от толеитов, через высокоглиноземистые базальты к щелочным оливиновым базальтам [10].

Куно [10] и Куширо и Куно [14] утверждают, что эти магмы произошли путем частичного плавления перидотита мантии на различных глубинах[1],

[1] Очевидно, разных для разного типа магм.— *Прим. ред.*

в то время как Иодер и Тилли [26] считают, что магма состава оливинового толеита образуется путем частичного расплавления перидотита и что на больших глубинах путем фракционирования она изменяется до магмы щелочного оливинового базальта, однако на малых глубинах тот же процесс приводит к формированию насыщенной кремнеземом толеитовой магм.

Здесь мы не намереваемся критиковать различные гипотезы. Настоящая работа посвящена рассмотрению лишь способа образования различных серий изверженных пород из трех базальтовых магм.

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ СКАЕРГААРДСКОЙ ИНТРУЗИИ

Наилучшим изученным примером дифференциации базальтовой магмы на месте является Скаергаардская интрузия в Восточной Гренландии.



Рис. 1. Эволюция темноцветных минералов в породах Скаергаардской интрузии, по Брауну [4]. Подразделение на стадии минералообразования дано по Уэйджеру [20]

Пунктирная линия показывает стадию резорбции оливина

Эволюция фемических минералов в породах интрузии была описана Уэйджером и Диром [21], Мюром [15] и Брауном [4]. На рис. 1 представлена схема эволюции фемических минералов, опирающаяся, в основном, на описание Брауна. Следует отметить, что ортопироксен переходит в пижонит в интервале инверсии на сравнительно ранней стадии и что железистый пижонит кристаллизуется одновременно с железистым оливином на ранней стадии в породах верхней зоны.

Первичная магма Скаергаардской интрузии относится к высокоглиноземистому базальту [10, 25]. Уэйджер [20] вычислил составы расплавов, образующихся при ее последовательном фракционировании. На графиках им были показаны вариации содержаний различных окислов относительно объемов твердых фаз, выделяющихся при последовательных стадиях фракционной кристаллизации. Интересными особенностями этих диаграмм являются слабое падение содержания SiO_2 и значительное возрастание суммы железа (до 22%) по направлению к поздней стадии. Концентрация суммы железа (пересчитанного на FeO) по отношению к MgO и сумме щелочей показана путем нанесения на треугольную диаграмму составов расплавов, образующихся при фракционной кристаллизации (рис. 2).

Уменьшение содержания SiO_2 характерно для фракционной кристаллизации Скаергаарда и, возможно, свойственно только этой интрузии. Во многих других случаях фракционной кристаллизации первичных магм содержание SiO_2 вплоть до промежуточных или поздних стадий постоянно или увеличивается в небольших пределах.

Накопление абсолютного содержания железа также наблюдается во многих других случаях фракционной кристаллизации первичных магм, хотя и в различной степени. Ниже показано, что степень концентрации железа используется здесь для подразделения серий изверженных пород. Следует помнить, что подобное подразделение достаточно схематично и существуют постепенные переходы между сериями пород с различным содержанием железа.

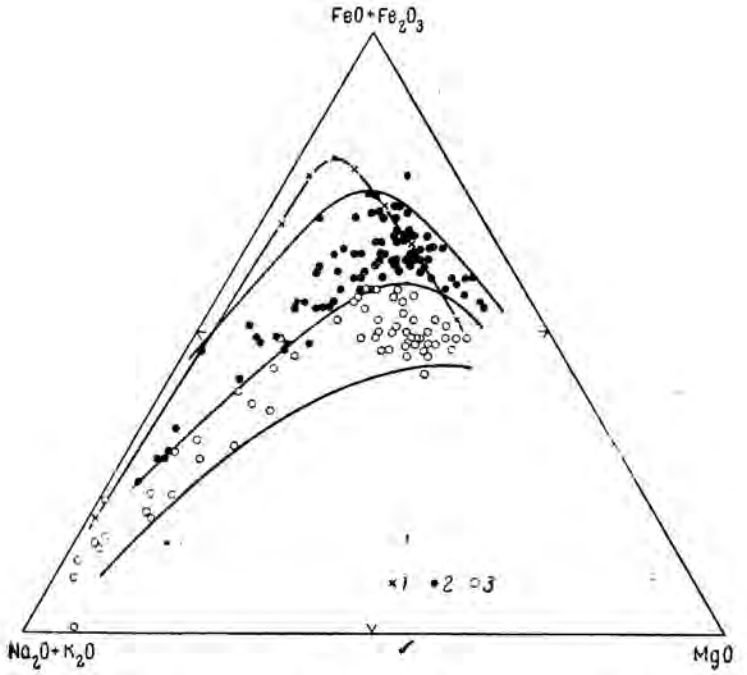


Рис. 2. Эволюция состава расплава Скаергаардской интрузии (вес. %) и расплавов пижонитовой и гиперстеновой серий Изу и Хаконе, представленных афировыми породами
1 — Скаергаард; *2* — пижонитовая серия; *3* — гиперстеновая серия

Толеитовая серия

Высокая концентрация железа: Карру, Палисайд, Диллсбург.
Умеренная концентрация железа: Палоло, пижонитовая серия пород.

Серия высокоглиноземистых базальтов

Высокая концентрация железа: Скаергаард, базальты Уорнер.
Умеренная концентрация железа: Хузи, Сидара

Серия щелочных пород

Умеренная концентрация железа: Гавайи, Сидара.

Известково-щелочная серия

Концентрация железа не проявлена: гиперстеновая серия, Сано.

ТОЛЕИТОВАЯ СЕРИЯ

Дифференциация толеитовых интрузивных тел изучалась на многих примерах, таких, как силлы Карру в Южной Африке [17, 23], силлы Палисайд и Диллсбург на Востоке США [5, 22].

Эволюция фемических минералов в ходе фракционной кристаллизации этой магмы и изменение химического состава последовательно обра-

зующихся расплавов аналогичны Скаергаардской интрузии, хотя содержание SiO_2 остается примерно постоянным или слегка возрастает на средних или конечных стадиях фракционирования. Содержание суммы железа возрастает вплоть до 16% на средней или заключительной стадии кристаллизации.

В породах дайкообразной интрузии Палоло, Гонолулу [12], где наблюдается дифференциация от кварцевых долеритов до гранофиров, происходит несколько более интенсивное возрастание содержания SiO_2, чем в упомянутых выше силлах, и сравнительно умеренная концентрация суммы железа (максимальное содержание $FeO + Fe_2O_3$ составляет 11%).

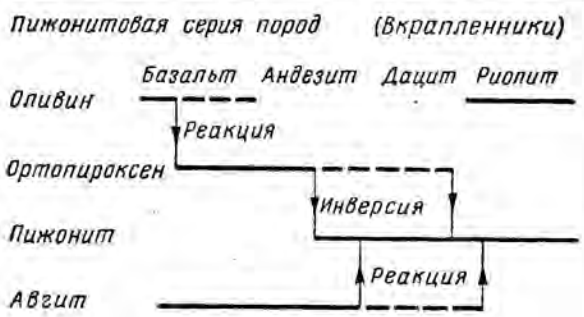


Рис. 3. Эволюция темноцветных минералов вкрапленников пижонитовой серии пород.

Пунктирными линиями показаны стадии резорбции оливина, инверсии ортопироксена в пижонит и образование пижонита путем реакции авгита с расплавом.

Эффузивным аналогом серии Палоло является серия пижонитовых пород Японии [7, 9], которые характеризуются присутствием пижонита или известковистого авгита в основной массе. Эволюция фемических минералов показана на рис. 3 и 4. Не наблюдается существенной разницы в характере эволюции минералов вкрапленников и основной массы. Поскольку данная серия пород образуется в значительном интервале составов и температур кристаллизации магмы, в особенности на средних и заключительных стадиях кристаллизации, переход ортопироксена вкрапленников в пижонит в интервале инверсии, а также образование последнего путем реакции авгита с расплавом, происходит при различных составах и температурах магмы. Поэтому одни породы поздних стадий содержат либо только вкрапленники пижонита, либо пижонит совместно с ортопироксеном и (или) Fe-оливином, в то время как вкрапленники в других породах представлены только ортопироксеном или ортопироксеном с авгитом.

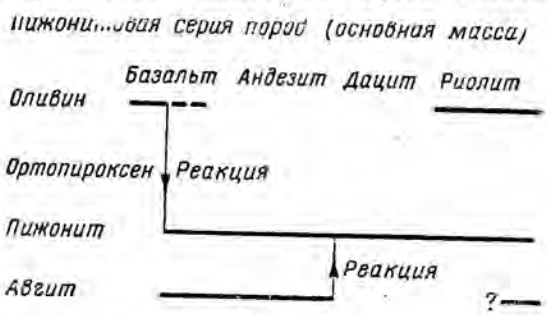


Рис. 4. Эволюция темноцветных минералов основной массы в пижонитовой серии пород.

Пунктирная линия означает резорбцию оливина.

Направленность кристаллизационной дифференциации пород пижонитовой серии (районы Изу и Хаконе), которые представлены анализами афировых пород, показана на рис. 2. На средней стадии дифференциации проявлена концентрация железа по отношению к MgO и сумме щелочей, хотя обычно в несколько меньшей степени, чем в породах Скаергаарда, Карру и Диллсбурга.

В более ранней работе было показано [12], что отношение $MgO \cdot 100 / (FeO + Fe_2O_3 + MgO + Na_2O + K_2O)$, названное показателем затвердевания (Sl), можно использовать для приблизительного расчета

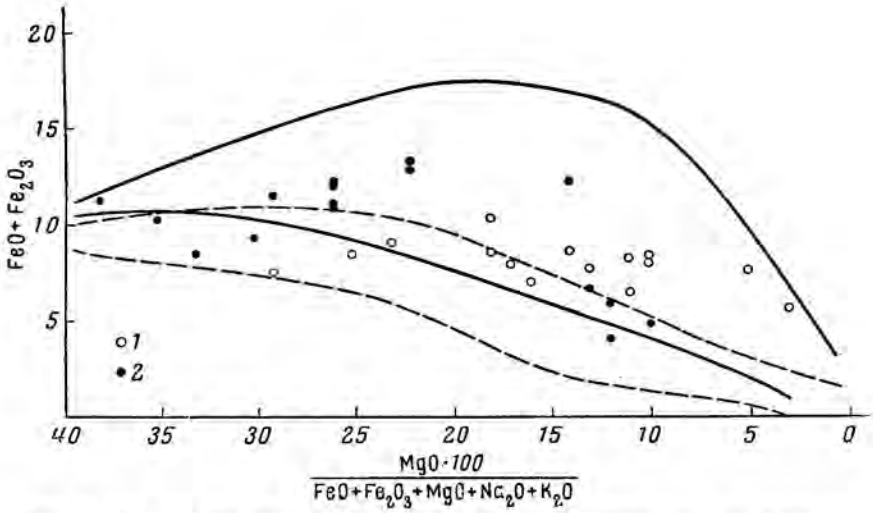


Рис. 5. Зависимость содержания суммы железа (пересчитана на FeO) от коэффициента затвердевания («Sl») в афировых породах.
1 — пижонитовая; *2* — гиперстеновая серия районов Изу и Хаконе

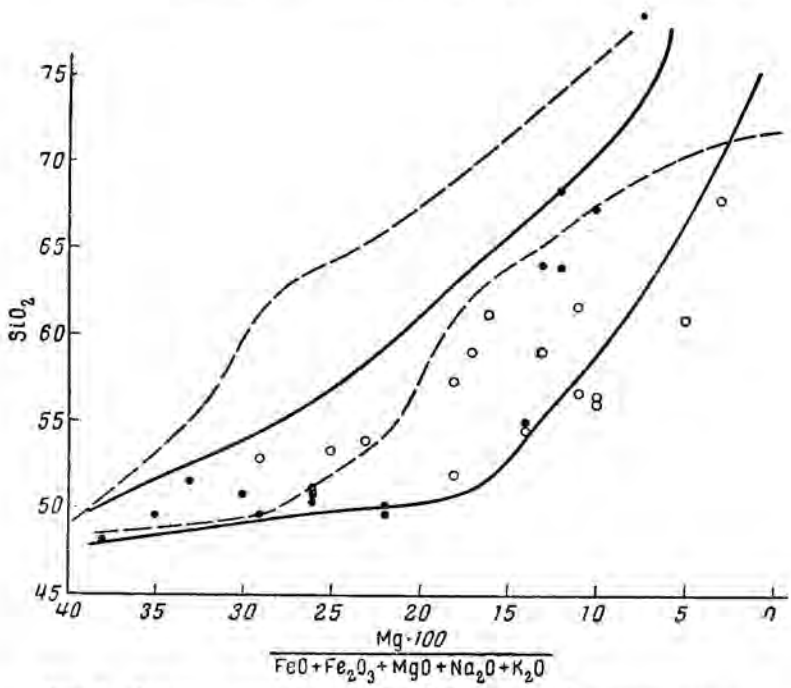


Рис. 6. Зависимость содержания SiO_2 от коэффициента затвердевания («*Sl*») для афировых пород Изу и Хаконе.
Обозначения те же, что на рис. 5

количества твердого вещества кристаллизующихся магм. Большинство первичных магм имеет показатель *Sl* около 40 [11], причем его величина быстро уменьшается с возрастанием объема вещества, выпавшего в твердую фазу. На рис. 5 показаны кривые зависимости суммарного содержания железа в афировых породах (пересчитанного на FeO) от величины показателя *Sl*. Для данной серии в среднем проявлено некоторое увеличение абсолютного содержания железа на промежуточной стадии дифференциации. Содержание железа составляет в среднем около 12%,

а в крайних случаях достигает 18% (шлиры в лавах состава оливинового базальта; Осима, Изу).

На рис. 6 показаны кривые зависимости содержания SiO_2 от показателя Si в афировых породах. Вплоть до средних стадий дифференциации отмечается слабое увеличение содержания SiO_2, а затем оно возрастает гораздо более заметно.

СЕРИЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО БАЗАЛЬТА

Высокие концентрации железа, отмечаемые при фракционировании данной магмы, лучше всего видны на примере Скаергаардской интрузии.

Известны лишь немногочисленные примеры эффузивного ряда высокоглиноземистых базальтоидных серий. Один из них представлен потоками лав оливиновых базальтов Уорнер в Северо-Восточной Калифорнии. Дифференциация, происходящая после излияния лав, приводит к формированию обогащенных железом шлиров, один из которых имеет зональное строение и содержит 12,23% суммарного железа в краевых и 15,37% в центральных зонах. В ходе фракционирования магмы происходит одновременная кристаллизация оливина и авгита при отсутствии сепарирования кристаллов ортопироксена или пижонита.

Высокоглиноземистые базальты вулканов Изу, Хузи (или Фуджи), а также третичных лав Сидара (все в Центральной Японии) ассоциируют с пироксеновыми андезитами и дацитами, которые по своему химическому и минералогическому составу отличаются от пижонитовых серий, а также гиперстеновых серий пород. Рассматриваемые породы образуют серии с умеренной концентрацией железа.

Лавы Хузи, сложенные оливиновыми базальтами, имеют шлиры андезитового состава, сравнительно обогащенные железом (11,12%) [10]. Более поздние стадии фракционирования той же магмы, по-видимому, представлены андезитовым обсидианом и дацитовой пемзой, излившимися в 1707 г. [19].

По своему минералогическому составу серии высокоглиноземистых базальтов — дацитов Изу, Хузи и Сидара — отличаются от серий пижонитовых пород отсутствием или невысоким содержанием пижонита, большим количеством щелочного полевого шпата и низким содержанием свободного кремнезема в основной массе; от серий гиперстеновых пород — отсутствием ортопироксена в основной массе. Эволюция фемических минералов в эффузивных породах рассматриваемой серии до сих пор детально не изучена из-за отсутствия достаточного количества данных.

Отличия в химическом составе лав Изу, Хузи и Сидара от аналогичных пород, принадлежащих к другим сериям, будут обсуждаться ниже.

СЕРИИ ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

Описаны многочисленные примеры дифференциации магм щелочных оливиновых базальтов в интрузивных телах и ассоциациях эффузивов. Данные серии пород характеризуются одновременной кристаллизацией оливина и авгита вплоть до самых поздних стадий минералообразования при наличии определенных усложнений, связанных с появлением эгирина, амфибола и биотита на средних или поздних стадиях. На рис. 7 приведена несколько упрощенная схема эволюции фемических минералов в ассоциациях эффузивных пород. Ортопироксен и пижонит, как правило, отсутствуют, хотя Куширо [13] обнаружил эти минералы в лавовых покровах анальцимовых долеритов Атуми в Северо-Восточной Японии.

Существуют широкие вариации химического состава поздних дифференциатов рассматриваемой серии, хотя, вероятно, щелочной базальт первичной магмы имеет довольно ограниченные колебания состава. Некоторые породы серии недосыщены кремнеземом и содержат нефелин или

анальцим (например, шлиры покровов Атуми, Куширо [13]), в то время как существуют насыщенные разности, содержащие свободный кремнезем (например, шлиры в интрузивных телах Сидара). Обычно наблюдаются невысокие содержания суммарного железа, вероятно, в связи со сравнительно ранним выделением магнетита из магмы.

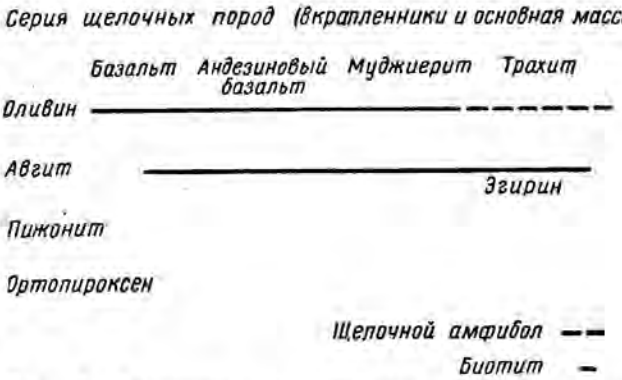


Рис. 7. Эволюция темноцветных минералов основной массы и вкрапленников в эффузивных щелочных сериях. Пунктирные линии соответствуют породам, в которых данные минералы присутствуют не всегда

Различия между породами данной серии и серии толеитов Гавайской провинции показаны на графике зависимости содержания суммы щелочей от SiO_2 [12, 18]. На рис. 8 дан такой же график для пижонитовых серий Изу и Хаконе (рис. 8, *3*), высокоглиноземистых базальтов Изу, Хузи и Сидара (рис. 8, *2*) и щелочных серий Сидара и провинции Внутреннего Японского Моря (рис. 8, *1*). Анализы пород как афировой, так и порфировидной текстуры объединяются. Уже было показано [10], что провинции, включающие эти три серии пород, сменяют друг друга от тихоокеанского к континенталь-

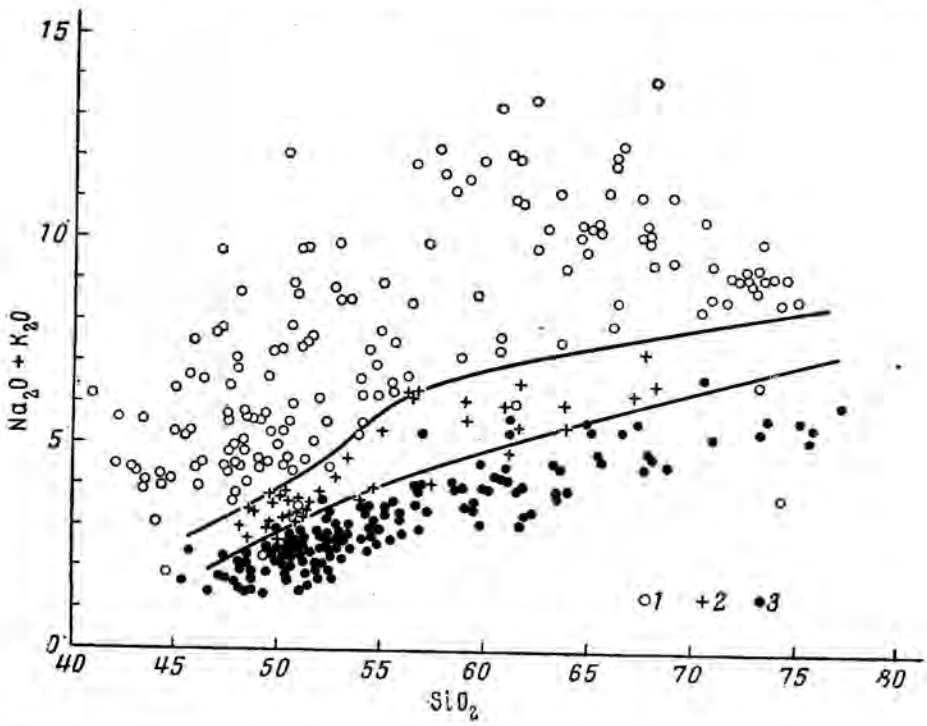


Рис. 8. Зависимость содержания суммы щелочей от содержания SiO_2 в порфировидных и афировых породах

1 — щелочные серии внутреннего Японского моря; *2* — высокоглиноземистые базальтовые серии Сидара, Изу и Хузи; *3* — пижонитовые серии Изу и Хаконе

ному побережью Японских островов. На рис. 8 четко показано, что пижонитовые серии (толеитовые), серии высокоглиноземистых базальтов и щелочных пород обнаруживают последовательно возрастающее содержание щелочей при любых содержаниях SiO_2.

СЕРИИ ИЗВЕСТКОВО-ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

Обычно считают, что известково-щелочные серии представлены рядом габбро — диорит — гранодиорит — гранит, а также базальт — андезит — риолит. Однако нам представляется сомнительным, чтобы интрузивные серии первого ряда, представленные обычно батолитами, действительно являлись дериватами какой-либо первичной базальтовой магмы. В связи с этим подобные серии здесь не рассматриваются, хотя химический и минералогический состав такого базальта весьма близок к составу пород известково-щелочных серий, описываемых ниже.

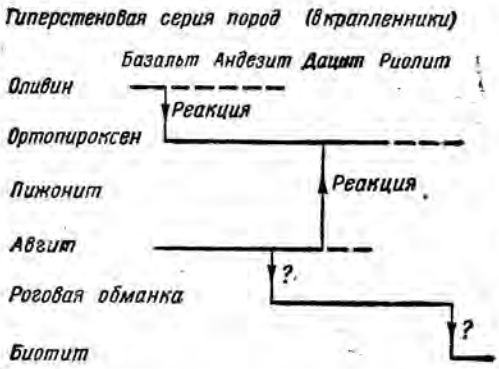


Рис. 9. Эволюция темноцветных минералов вкрапленников в гиперстеновых сериях.
Пунктирные линии обозначают резорбцию указанных минералов

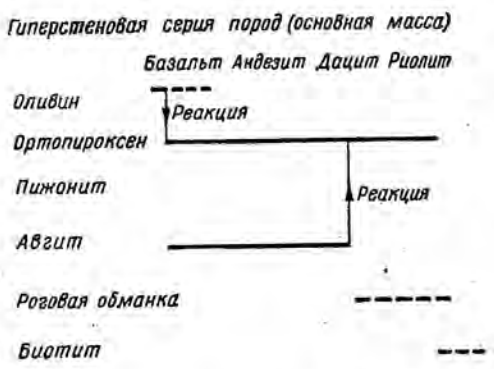


Рис. 10. Эволюция темноцветных минералов основной массы в гиперстеновых сериях.
Пунктирные линии обозначают резорбцию оливина, а для биотита и роговой обманки указывают на то, что эти минералы встречаются в редких случаях

Типичная серия известково-щелочных пород эффузивного ряда представлена гиперстеновой серией [7, 9], столь обычной для вулканов Японии и Высоких Каскад. Эти породы характеризуются присутствием ортопироксена в основной массе. Эволюция фемических минералов показана на рис. 9 и 10. Полностью отсутствует пижонит, а роговая обманка и биотит находятся в виде вкрапленников, изредка в самой основной массе. Эволюция фемических минералов соответствует непрерывному реакционному ряду Боуэна [1]. Реакция авгита с расплавом, приводящая к образованию ортопироксена, обсуждалась в другой статье [7]. Минералогический состав этой серии пород несомненно указывает на их формирование из магм, богатых летучими компонентами, при сравнительно низкой температуре.

Составы афировых пород этой серии (районы Изу и Хаконе) показаны на рис. 2, *3*. Ход эволюции магмы заметно отличается от эволюции пижонитовой серии. На рис. 5, 6, 11 и 12 сравниваются составы афировых пород принадлежащих к обеим сериям. В ходе эволюции гиперстеновой серии пород не наблюдается накопления железа, тогда как SiO_2 значительно возрастает от ранних к поздним стадиям. В гиперстеновой серии содержание глинозема и суммы щелочей в породах ранней стадии дифференциации выше, чем в породах пижонитовой серии, однако следует отметить, что на поздних стадиях какие-либо различия не существуют.

Глубинные аналоги гиперстеновой серии пород представлены дифференцированными штоками габбро (Сано, к юго-востоку от Хузи). Яджима [24] показал, что в интрузиях наблюдается ряд дифференциации оливиновое габбро → авгит-гиперстеновое габбро → роговообманковое габбро → гранофир. Минералогический и химический состав этих пород аналогичен составу гиперстеновой серии.

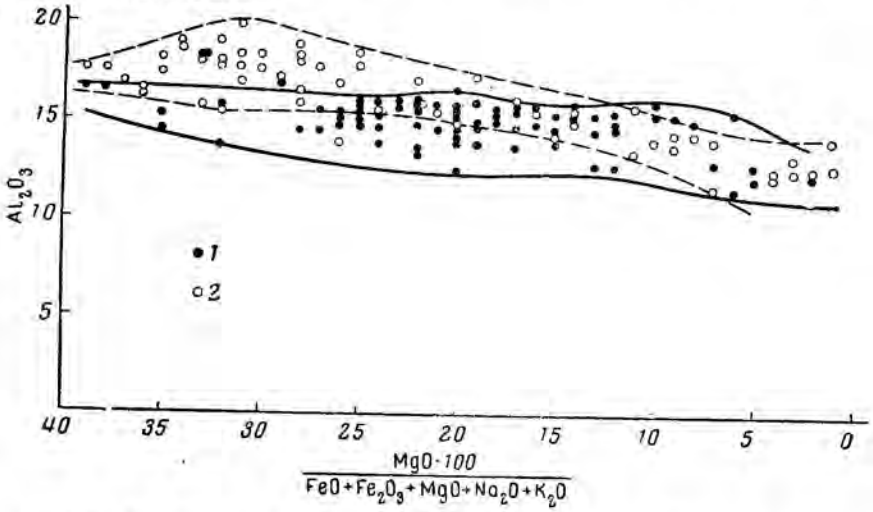


Рис. 11. Зависимость содержания Al_2O_3 от величины коэффициента затвердевания («*Si*») в афировых породах Изу и Хаконе.

1 — пижонитовая серия; *2* — гиперстеновая серия

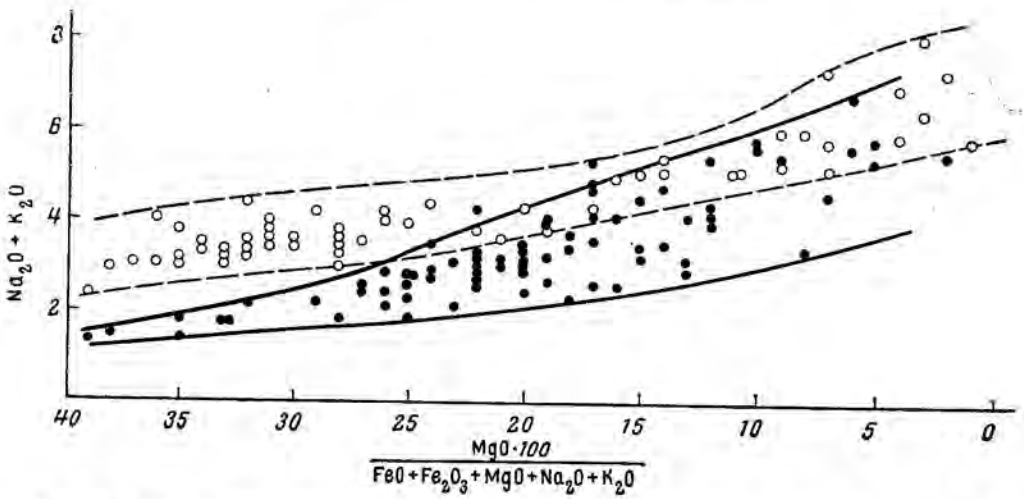


Рис. 12. Зависимость содержания суммы щелочей от величины коэффициента затвердевания («*Si*») в афировых породах Изу и Хаконе.

Обозначения те же, что на рис. 11

Мезозойские серии базальты — андезиты — дациты в Манчжурии содержат вкрапленники роговой обманки и пироксена, однако единственным пироксеном, встречающимся в основной массе, является авгит. Эту серию пород также можно относить к известково-щелочной, хотя составляющие ее породы являются более щелочными и менее кремнекислыми, чем гиперстеновые породы Изу и Хаконе. Отсутствие ортопироксена объясняется бо-

лее кальциевым характером пироксеновой составляющей. Подобные серии пород, по-видимому, распространены и в некоторых других районах земного шара и возможно генетически связаны со щелочными магмами.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ИЗВЕСТКОВО-ЩЕЛОЧНОЙ СЕРИИ ПОРОД

Более глиноземистый и щелочной характер ранних дериватов гиперстеновой серии по сравнению с пижонитовой (рис. 11 и 12) указывает на их происхождение из высокоглиноземистой базальтовой магмы. Тем не менее путь дифференциации указанных выше серий отличается от установленного для серии высокоглиноземистого базальта.

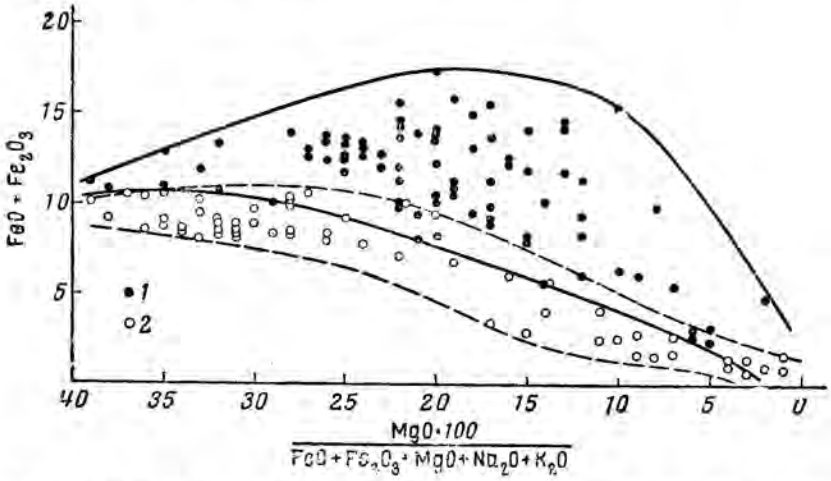


Рис. 13. Зависимость содержания суммы железа (пересчитанного на FeO) от величины коэффициента затвердевания («*Sl*») в порфировидных и афировых породах высокоглиноземистой базальтовой серии. Кривые аналогичны кривым на рис. 5.

1 — Сидара; *2* — Изу и Хузи

Составы афировых и порфировидных пород серии высокоглиноземистого базальта районов Изу, Хузи и Сидара нанесены на рис. 13, 14, 15 и 16, где показаны приблизительные границы полей пижонитовых и гиперстеновых пород по данным рис. 5, 6, 11 и 12.

На рис. 13 и 14 отмечается некоторое повышение содержания железа на средних стадиях эволюции пород серии высокоглиноземистого базальта и отсутствие сколько-нибудь заметного возрастания содержания SiO_2 вплоть до средних стадий. В этом отношении рассматриваемая серия близка к пижонитовой серии. Рис. 15 и 16 иллюстрируют, однако, сходство путей эволюции магмы высокоглиноземистого базальта и гиперстеновой серии.

Можно прийти к выводу, что большинство базальтов (если не все) из районов Изу и Хаконе, относящихся к гиперстеновой серии, произошли из высокоглиноземистой базальтовой магмы вполне определенным путем и имеют специфический порядок кристаллизационного фракционирования, отличающийся от установленного для магмы высокоглиноземистых базальтов и толеитов. Этот вывод также подтверждается наличием включений пикотита во вкрапленниках оливина из пород гиперстеновой серии, поскольку такие включения обычны в оливине высокоглиноземистых базальтов, но отсутствуют в оливине из толеитов [10].

Высокие концентрации железа в ходе дифференциации высокоглиноземистых базальтовых и толеитовых магм обычно отмечаются в породах пластовых интрузий (Карру, Палисайд и Диллсбург) и шлирах лавовых потоков (базальты Уорнер и Осима), тогда как умеренные концентрации желе-

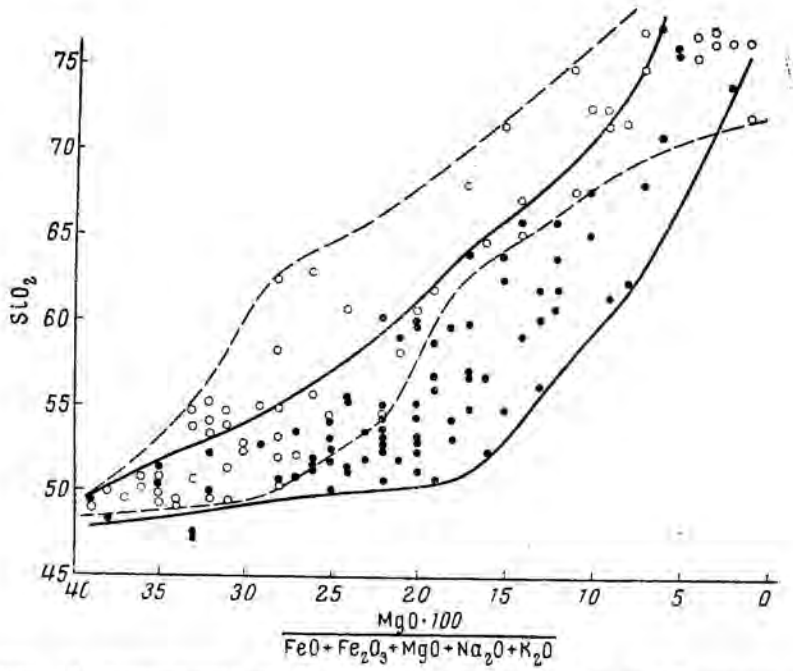


Рис. 14. Зависимость содержания SiO_2 от величины коэффициента затвердевания («*Sl*») в порфировидных и афировых породах высокоглиноземистой базальтовой серии. Кривые аналогичны кривым на рис. 6.

Обозначения те же, что на рис. 13

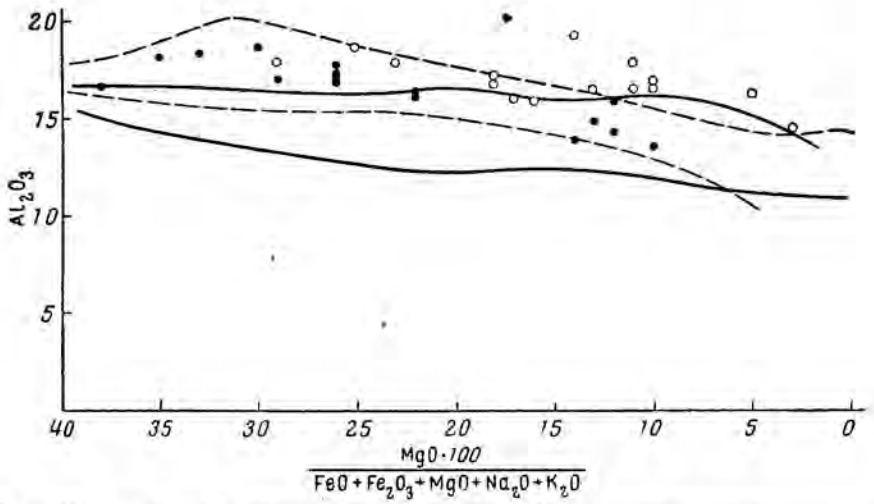


Рис. 15. Зависимость содержания Al_2O_3 от величины коэффициента затвердевания («*Sl*») в порфировидных и афировых породах высокоглиноземистой базальтовой серии.

Кривые аналогичны кривым на рис. 11. Обозначения те же, что на рис. 13

за при эволюции тех же магм наблюдаются в дайкообразных интрузиях (Палоло) и крупных магматических очагах, существующих, вероятно, под вулканическими аппаратами Японии и дающих начало разнообразным породам пижонитовой серии и серии высокоглиноземистого базальта.

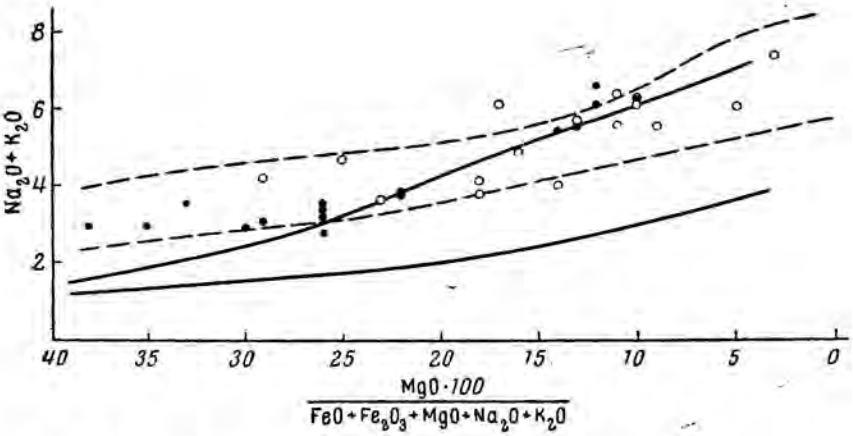


Рис. 16. Зависимость содержания суммы щелочей от величины коэффициента затвердевания («*SI*») в порфировидных и афировых породах высокоглиноземистой базальтовой серии.

Кривые аналогичны кривым на рис. 12. Обозначения те же, что на рис. 13

После внедрения пластовых интрузий и образования лавовых потоков легко может происходить удаление летучих соединений благодаря огромной поверхности соприкосновения магматических тел со вмещающими породами или атмосферой. Скаергаардская интрузия, в породах которой отмечается наиболее высокое содержание железа, имеет форму воронкообразного тела при незначительной мощности кровли [21]. И в этом случае летучие соединения могли легко удаляться из магмы. В дайке Палоло и в магматических очагах, питающих вулканы, летучие компоненты, напротив, не могли быстро удалиться после внедрения вследствие незначительной площади горизонтальной поверхности по сравнению с вертикальной протяженностью, и скорее могли концентрироваться в апикальной части магматических тел. Поэтому, вероятно, быстрое удаление летучих компонентов способствует высокой концентрации железа в ходе дифференциации магмы.

Автор [8] полагает, что более низкое содержание железа в пижонитовых сериях по сравнению со Скаергаардской интрузией связано с более высокой степенью окисления железа в первых, что вызывает раннее выделение магнетита. Кеннеди [6] считает, что этим же процессом объясняются различия в порядке кристаллизации Скаергаардской интрузии и в обычной серии базальт—андезит—дацит — риолит. Он установил, что более высокая степень окисления железа обусловлена соответствующим повышением концентрации воды в магме. Концентрация воды в апикальной части магматических тел, имеющих значительную протяженность по вертикали, по-видимому, приводит к ранней кристаллизации магнетита. В то же время быстрое удаление воды из магмы в пластовых интрузиях, лавовых потоках и воронкообразных интрузиях препятствует раннему выделению магнетита в случае первоначальной низкой степени окисления. Вероятно, это является причиной приуроченности высоких концентраций железа к пластовым интрузиям и т. п.

На основании экспериментальных работ Осборн [16] установил, что в ходе кристаллизационной дифференциации магмы содержание железа уменьшается, а содержание кремнезема увеличивается при высокой степени окисления железа и сохранении постоянного парциального давления кислорода, в то время как возрастание содержания железа и падение содержания кремнезема наблюдается при низкой степени окисления железа,

а постоянство P_{O_2} не достигается. Он предполагает, что высокое содержание воды в магме может обеспечить почти постоянное парциальное давление кислорода; в этом случае могут образоваться известково-щелочные серии пород, для которых характерно непрерывное падение содержания железа и возрастание содержания SiO_2 в ходе кристаллизационной дифференциации.

В соответствии с описанными выше полевыми наблюдениями можно заключить, что различия в путях кристаллизации магм с высокими и умеренными концентрациями железа в высокоглиноземистых базальтовых, а также в толеитовых сериях, обусловлены степенью отделения водяного пара из магм в ходе их кристаллизационной дифференциации, что в свою очередь, по-видимому, зависит от формы магматических тел и пористости вмещающих пород. Кроме того, существенным фактором, вероятно, является первоначальная степень окисления железа в магматическом расплаве.

В таком случае не исключено, что гиперстеновые серии, а возможно, известково-щелочные серии в целом образовались путем фракционирования одной или нескольких магм, более обогащенных водой и имеющих более высокое отношение Fe_2O_3/FeO, чем высокоглиноземистые базальтовые и толеитовые серии с умеренными концентрациями железа в этих породах. Каковы должны быть условия, необходимые для столь высоких содержаний воды в магме?

Обычное присутствие вкрапленников кварца и натриевого плагиоклаза в гиперстеновых сериях пород [7], а также отсутствие этих серий в океанических областях указывает, что высокие содержания воды наблюдаются в связи с явлениями контаминации магм сиалическим материалом.

Присутствие вкрапленников, по-видимому, связано с более сильно выраженной способностью магм, обогащенных водой, перерабатывать породы, вмещающие магматический очаг (если такая способность вообще проявлена). Образование рассматриваемых серий пород из магм любого состава без контаминации сиалического материала нам представляется мало вероятным.

Поскольку наиболее вероятно, что гиперстеновые серии пород Изу и Хаконе в основном являются дериватами высокоглиноземистой базальтовой магмы, нет причины исключать возможность образования тех же серий путем контаминации и дифференциации толеитовой и щелочной оливиновой базальтовой магмы, так как гиперстеновые серии тесно связаны со всеми другими сериями пород во многих вулканах Японии [9, 10].

ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СЕРИЙ ГОРНЫХ ПОРОД

Поскольку концентрация воды в магме приводит к понижению температуры кристаллизации силикатов, следует ожидать, что при кристаллизационной дифференциации магм, контролируемой низкими содержаниями воды, например, в Скаергаардской интрузии, будут наблюдаться наиболее высокие температуры кристаллизации пород. Случаям наиболее высоких содержаний воды, например, в гиперстеновых сериях, будут отвечать наиболее низкие температуры. Средним концентрациям воды (пижонитовые серии) соответствуют средние температуры кристаллизации. Эти предполагаемые соотношения температур кристаллизации могут быть подтверждены путем изучения ассоциаций темноцветных минералов в различных сериях пород.

В Скаергаардской интрузии в изменении состава минеральных ассоциаций, образующихся при кристаллизации последовательно формирующихся расплавов, выделяется шесть стадий (см. рис. 1): 1) Mg-оливин; 2) ортопироксен; 3) пижонит + авгит; 4) пижонит + авгит + Fe-оливин; 5) Fe-авгит + Fe-оливин и 6) Fe-волластонит + Fe-оливин. Если считать,

что образование авгита, Fe-авгита и Fe-волластонита не зависит от других минеральных фаз, то смену минеральных ассоциаций можно объяснить, используя фазовые соотношения для солидуса в системе $MgSiO_3$ — $FeSiO_3$ [2]. Кривая *Sk* на рис. 17 показывает изменение температуры и отношения $MgSiO_3$: $FeSiO_3$ в твердых фазах, выпадающих из последовательно образующихся расплавов в Скаергаардской интрузии. Таким образом, 2-я стадия кристаллизации представлена отрезком кривой *Sk*, лежащим в поле устойчивости ортопироксена, 3-я — в поле клинопироксена (пижонита), 4-я — в поле клинопироксен + оливин + тридимита, 5-я и 6-я — в поле

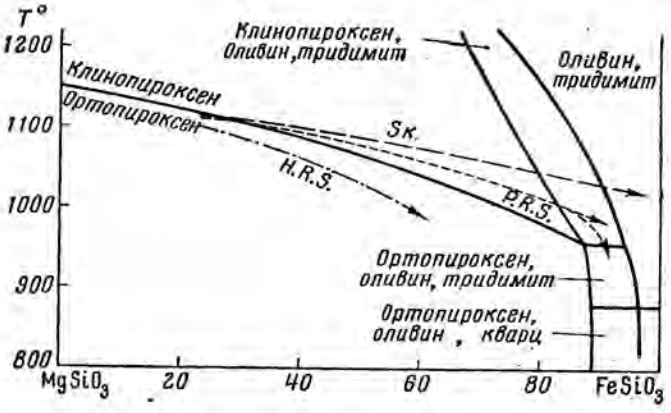


Рис. 17. Фазовые отношения для солидуса в системе $MgSiO_3$— $FeSiO_3$ [2].

Кривые, отмеченные индексами «*Sk*» «*PRS*» и «*HRS*», показывают отношения состав — температура для компонентов $MgSiO_3$ — $FeSiO_3$ для твердых фаз, кристаллизующихся при последовательном фракционировании магмы Скаергаардской интрузии (*Sk*), пижонитовой серии (*PRS*) и гиперстеновой серии (*HRS*)

оливин + тридимита (рис. 17). Температура кристаллизации минералов 6-й стадии составляет около 950°, на что указывает образование Fe-волластонита, примерно отвечающего по составу геденбергиту [3].

Состав минеральных ассоциаций пижонитовой серии пород изменяется в следующем направлении (см. рис. 3, *4*): 1) Mg-оливин; 2) ортопироксен + + авгит; 3) авгит + пижонит; 4) пижонит и 5) пижонит + Fe-оливин. Эти соотношения изображены на кривой *PRS* на рис. 17. Кривая показана таким образом, чтобы представить несколько более низкие температуры, чем на кривой *Sk*, поскольку инверсия ортопироксен → пижонит в этой серии происходит обычно в пределах составов, более богатых железом, чем в Скаергаардской интрузии, а также потому, что Fe-оливин ассоциирует с Fe-ортопироксеном (эулитом) в некоторых дацитах пижонитовой серии, что показано в конце кривой на ее нижней ветви.

Состав минеральных ассоциаций гиперстеновой серии пород (см. рис. 9, 10) изменяется по кривой *HRS* на рис. 17. Если пренебречь появлением роговой обманки и биотита, отсутствие пижонита в породах данной серии определяет положение значительного отрезка кривой *HRS* ниже кривой инверсии ортопироксен — клинопироксен.

Стоимость химических анализов, использованных в данной статье, была оплачена с помощью субсидии от Японского правительственного банка научных исследований, а также от Национального фонда науки США

в связи с объединенным проектом работ с Уотерсом и Фиске из Университета Джона Гопкинса. Эти субсидии были для нас весьма ценными.

Пользуясь случаем, приношу благодарность м-ру Харамура из Геологического института Токийского университета, выполнившему большое количество анализов пород, использованных в данной работе.

Геологический институт Токийского университета, Токио

Литература

1. N. L. Bowen. The evolution of the igneous rocks. Princeton Univ. Press, 1928, 60.
2. N. L. Bowen, J. F. Schairer. The system MgO — FeO — SiO_2.— Amer. J. Sci., 1935, 29, 151—217.
3. N. L. Bowen, J. F. Schairer, E. Posnjak. The system CaO — FeO — SiO_2.— Amer. J. Sci., 1933, 26, 193—284.
4. G. M. Brown. Pyroxenes from the early and middle stages of fractionation of the Skaergaard intrusion, East Greenland.— Mineral. Mag., 1957, 31, 511—543.
5. P. E. Hotz. Petrology of granophyre in diabase near Dillsburg, Pennsylvania.— Bull. Geol. Soc. America, 1953, 64, 675—704.
6. G. C. Kennedy. Some aspects of role of water in rock melts. Crust of the Earth.— Geol. Soc. America, Spec. Paper 62, 1955, 489—504.
7. H. Kuno. Petrology of Hakone Volcano and adjacent areas.— Japan. Bull. Geol. Soc. America, 1950, 61, 957—1020.
8. H. Kuno. Formation of calderas and magmatic evolution.— Trans. Amer. Geophys. Union, 1953, 34, 267—280.
9. H. Kuno. Origin of Cenozoic petrographic provinces of Japan and surrounding areas.— Bull. volcanol., Ser. 2, 1959, 20, 37—76.
10. H. Kuno. High-alumina basalt.— J. Petrol., 1960, 1, 121—145.
11. H. Kuno. Frequency distribution of rock types in oceanic, orogenic and kratogenic volcanic associations.— Amer. Geophys. Union, Monogr. (в печати).
12. H. Kuno, K. Yamasaki, C. Iida, K. Nagashima. Differentiation of Hawaiian magmas.— Japan. J. Geol. and Geogr., 1957, 30, 259—272.
13. I. Kushiro. Preliminary note on alkali-dolerite of Atumi district, Northern Japan.— Japan. J. Geol. and Geogr., 1959, 30, 259—272.
14. I. Kushiro, H. Kuno. Origin of primary basalt magmas.— J. Petrol., 1963 (в печати).
15. I. D. Muir. The clinopyroxenes of the Skaergaard intrusion, Eastern Greenland.— Mineral. Mag., 1951, 29, 690—714.
16. E. F. Osborn. Reaction series for subalkaline igneous rocks based on different oxygen pressure.— Amer. Mineralogist, 1962, 47, 211—226.
17. A. Poldervaart. The petrology of the Elephant's Head dike and the New Amalfi sheet (Matatiele).— Trans. Roy. Soc. S. Africa, 1944, 30, 85—119.
18. C. E. Tilley. Some aspects of magmatic evolution.— Quart. J. Geol. Soc. London, 1950, 106, 37—61.
19. H. Tsuya. Geological and petrological studies of Volcano Fuji, V. On the 1707 eruption of Volcano Fuji.— Bull. Earthquake Res. Inst., 1955, 33, 341—383.
20. L. R. Wager. The major element variation of the layered series of the Skaergaard intrusion and re-examination of the average composition of the hidden layered series and of successive residual magmas.— J. Petrol., 1960, 1, 364—398.
21. L. R. Wager, W. A. Deer. The petrology of the Skaergaard intrusion, Kangerdluarssuak.— Medd. Grönland, 1939, 105, N 4.
22. F. Walker, Differentiation of the Palisade diabase, New Jersey.— Bull. Geol. Soc. America, 1940, 51, 1059—1106.
23. F. Walker, A. Poldervaart. Karroo dolerites of the Union of South Africa.— Bull. Geol. Soc. America, 1949, 60, 591—706.
24. T. Yajima. The geology and petrology of the Sanogawa gabbro-diorite complex and its surrounding area. M. Sci. Theses. Univ. Tokyo, 1961.
25. H. S. Yoder, C. E. Tilley. Basalt magmas.— Year Book Carnegie Inst. Washington, 1957, 56, 156—161.
26. H. S. Yoder. Simple basalt systems. Year-Book Carnegie Inst. Washington, 1961, 60, 106—113.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

А. А. Маракушев

НЕКОТОРЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ИХ ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В СВЯЗИ С ГЕОХИМИЧЕСКИМИ УСЛОВИЯМИ МЕТАМОРФИЗМА

В известных минералогических исследованиях В. И. Вернадского подчеркивалось существенное отличие процессов природного минералообразования от тех, которые имеют место в лабораторных условиях [2]. В отличие от экспериментального синтеза минералов глубинное высокотемпературное минералообразование протекает, по-видимому, относительно близко к условиям термодинамического равновесия. Об этом свидетельствуют закономерные соотношения составов сосуществующих минералов в горных породах, повторяемость минеральных ассоциаций в сходных условиях и соответствие их правилу фаз, что неоднократно отмечалось в работах Гольдшмидта [32], Эскола [29], Д. С. Коржинского [5, 7] и многих других исследователей. Такой режим минералообразования хорошо объясняется представлением Д. С. Коржинского [6] о «мозаичном» или «локальном» равновесии, согласно которому изменение интенсивных параметров в глубинных процессах происходит медленнее, чем устанавливается химическое равновесие между сосуществующими фазами в каждом участке. При анализе природных минеральных парагенезисов установление равновесных соотношений составов сосуществующих минералов имеет особенно большое значение. С их учетом становится возможным составление реакций между минералами [1], в какой-то мере соответствующих равновесному, обратимому процессу, отвечающему условию постоянства интенсивных параметров. Рассмотрим это на примере равновесия между оливином и гиперстеном. На рис. 1 показано соотношение железистости этих минералов, по данным Рамберга и Деворе [42], Н. И. Половко и Г. В. Жукова [20], Л. П. Бондаренко [1] и нашим измерениям. Из этой диаграммы видно, что в общем случае железистость гиперстена и оливина, находящихся в равновесии, т. е. при одинаковом химическом потенциале железа и магния, существенно различна, что связано с различием их кристаллохимических свойств. Поэтому общепринятая форма реакции между гиперстеном и оливином: $(MgFe)_2SiO_4 + SiO_2 = 2(MgFe)SiO_3$, т. е. $Ol_n + Q = Hyp_n$, в общем случае не представляет равновесия между этими минералами, а характеризует необратимый процесс образования гиперстена с изменением химических потенциалов железа и магния. Этот процесс является необратимым при любом соотношении железистости этих минералов, отличном от

[1] Принятые автором сокращения: Alm_{50} — гранат пироп-альмандинового ряда и его железистость, Bi_{63} — биотит, Cor_{18} — кордиерит, Hyp_{29} — гиперстен, Hyp_{33} — гиперстен с высоким содержанием алюминия, F — железистость минералов [(FeO/(FeO + MgO)·100%], Mt — магнетит, Ol_{26} — оливин, Or — ортоклаз или микроклин, Q — кварц, $Sill$ — силлиманит, Spl_{18} — шпинель и ее железистость

равновесного. Например, при составах минералов $Hyp_{60}Ol_{70}$ при наличии магнетита реакция будет иметь следующий вид: $Mg_{0,6}Fe_{1,4}SiO_4 + 0{,}5\,SiO_2 + 0{,}16(O) = 1{,}5Mg_{0,4}Fe_{0,6}SiO_3 + 0{,}16Fe_3O_4$, т. е. $Ol_{70} + Q$ + кислород = $= Hyp_{60} + Mt$.

В данном случае образование гиперстена происходит с изменением химического потенциала кислорода, т. е. неравновесно. Хотя процесс при таком содержании составов минералов и при избытке магнетита сопровождается поглощением кислорода, он происходит с понижением кислородного потенциала, так как ассоциация $Ol_{70} + Mt + Q$ отвечает более высокому потенциалу кислорода по сравнению с ассоциацией $Hyp_{60} + Mt$, в равновесии с которой, как видно на диаграмме рис. 1, устойчив Ol_{80}. В результате

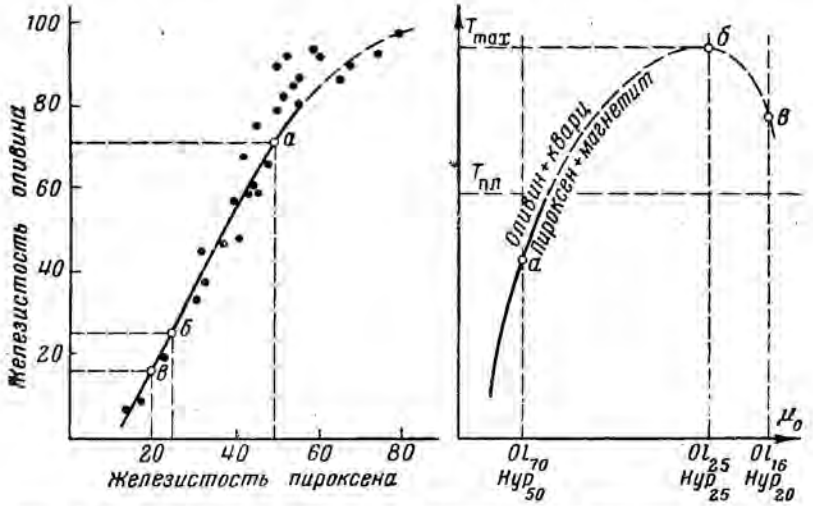


Рис. 1. Соотношение железистости оливина и ромбического пироксена и изобара равновесия оливин + кварц + пироксен + магнетит на диаграмме температура (T) — химический потенциал кислорода (μ_O).

Железистость минералов в этом равновесии уменьшается с ростом химического потенциала кислорода [15]. Объяснение значений *а*, *б*, *в* приведены в тексте

неравновесности процесса (большой его скорости) кислород был «недопоглощен» сравнительно с равновесным процессом, чем и объясняется снижение кислородного потенциала. На обратимое разложение ассоциации $Ol_{70} + Q$ кислорода требуется больше, о чем можно судить по следующей реакции, при составлении которой соотношение железистости минералов принято в соответствии с диаграммой рис. 1:

$$Mg_{0,6}Fe_{1,4}SiO_4 + 0{,}2SiO_2 + 0{,}26\,(O) \rightleftarrows 1{,}2\,Mg_{0,5}Fe_{0,5}SiO_3 + 0{,}26\ Fe_3O_4, \text{ т. е.}$$
$$Ol_{70} + Q + \text{кислород} \rightleftarrows Hyp_{50} + Mt.$$

Минеральные ассоциации правой и левой сторон реакции в данном случае отвечают одинаковому химическому потенциалу кислорода, хотя содержание его в них различно. К анализу подобных «изопотенциальных» процессов с изменением химического состава системы приложимы, как известно [8, 15], термодинамические потенциалы Д. С. Коржинского. В данном случае

$$z_0 = f(pT\mu_O n_{Fe} n_{MgO}\, n_{SiO_2}) = \mu_{Fe} n_{Fe} + \mu_{MgO} n_{MgO} + \mu_{SiO_2} n_{SiO_2},$$
$$dz_0 = -SdT + Vdp - n_O d\mu_O + \mu_{Fe} dn_{Fe} + \mu_{MgO} dn_{MgO} + \mu_{SiO_2} dn_{SiO_2}.$$

Учитывая, что величина термодинамического потенциала правой и левой сторон реакции является одинаковой, находим уравнение, связывающее интенсивные параметры этого равновесия:

$$-S_1dT + V_1dp - n'_O d\mu_O + \mu_{Fe}dn_{Fe} + \mu_{MgO}\,dn_{MgO} + \mu_{SiO_2}dn_{SiO_2} =$$
$$= -S_2dT + V_2dp - n''_O d\mu_O + \mu_{Fe}dn_{Fe} + \mu_{MgO}dn_{MgO} + \mu_{SiO_2}dn_{SiO_2}$$
$$-\Delta SdT + \Delta Vdp - \Delta n_O d\mu_O = 0.$$

Из него можно получить частные зависимости. Здесь мы ограничимся рассмотрением изобары этого равновесия: $\left(\frac{\partial T}{\partial \mu_O}\right)_p = -\frac{\Delta n_O}{\Delta S} = \frac{T\Delta n_O}{\Delta Q} = \operatorname{tg}\alpha$, где α — угол наклона линии равновесия на диаграмме $T - \mu_O$.

Как видно на рис. 1, в соотношении железистости оливина и гиперстена имеет место инверсионная точка, в которой железистость оливина и пироксена становится одинаковой (Т.*б*; $f = 25$). При более железистых составах железистость оливина выше, чем гиперстена (и чем дальше от инверсионной точки, тем разница в железистости больше), при менее железистых составах железистость оливина ниже, чем гиперстена. Рассчитаем равновесия между этими минералами в трех указанных состояниях (рис. 1, *а*, *б*, *в*), используя для расчета тепло́ты образования минералов переменного состава, полученные интерполяцией, исходя из данных, имеющихся для крайних членов [18].

а — $0{,}5Mg_{0,6}Fe_{1,4}SiO_4 + 0{,}1SiO_2 + 0{,}13\,(O) = 0{,}6Mg_{0,5}Fe_{0,5}SiO_3 + 0{,}13Fe_3O_4$; $\Delta Q = +8{,}35$ *ккал*;

б — $0{,}75\,Mg_{1,5}Fe_{0,5}SiO_4 + 0{,}75\,SiO_2 = 1{,}5\,Mg_{0,75}Fe_{0,25}SiO_3$; $\Delta Q = +3{,}6$ *ккал*;

в — $0{,}8\,Mg_{1,68}Fe_{0,32}SiO_4 + 0{,}88\,SiO_2 + 0{,}026\,Fe_3O_4 = 1{,}68\,Mg_{0,84}Fe_{0,16}SiO_3 + 0{,}024\,(O)$; $\Delta Q = +0{,}6$ *ккал*.

По выведенной выше формуле вычисляем углы наклона линий равновесия между оливином и пироксеном при различной железистости (рис. 1, *а*, *б*, *в* на диаграмме $T - \mu_O$):

а) $\operatorname{tg}\alpha_1 = \frac{\Delta n_O T}{\Delta Q} = \frac{0{,}13\,T}{8{,}35} = +0{,}016\,T$;

б) $\operatorname{tg}\alpha_2 = \frac{T\Delta n_O}{\Delta Q} = \frac{T\cdot 0}{\Delta Q} = 0$;

в) $\operatorname{tg}\alpha_3 = \frac{T\Delta n_O}{\Delta Q} = -\frac{0{,}024\,T}{0{,}6} = -0{,}04T$.

Как видно из этой диаграммы, одинаковая железистость оливина и пироксена в присутствии кварца становится возможна лишь при максимальном значении температуры (при постоянном давлении). Аналогично можно показать, что эта точка отвечает экстремуму давления (при постоянной температуре).

В данном равновесии с кварцем это экстремальное состояние не представляет интереса, так как оно располагается в метастабильной области (выше температуры плавления этой ассоциации). Вообще же учет экстремальных состояний имеет очень большое значение при изучении минеральных равновесий, позволяя лучше понять термодинамические и геохимические условия их образования и нередко сложные и противоречивые соотношения составов минералов в парагенезисах. Поэтому остановимся на этом вопросе подробнее.

Теорема экстремумов температуры и давления была рассмотрена Гиббсом (1906 г.) и независимо от него Д. П. Коноваловым для двухкомпонентных систем. Позднее Сорелем она была распространена на многоком-

понентные закрытые системы, что рассматривалось также в работах Жуге и затем А. В. Сторонкина [23]. Дальнейшее развитие эта теорема получила в работах Д. С. Коржинского [9, 10], в которых она была распространена на случаи экстремумов не только температуры и давления, но и экстремумов химических потенциалов компонентов и впервые нашла применение при анализе парагенезисов минералов [11].

Согласно этой теореме при моновариантном изменении двух интенсивных параметров минерального равновесия (при постоянстве остальных интенсивных факторов) экстремуму одного из них соответствует состояние, в котором удельные параметры в фазах (содержания компонентов, удельные энтропии, объемы) линейно зависимы. При этом линейная зависимость не распространяется на удельный параметр, сопряженный с фактором, находящимся в экстремуме.

Наиболее удобной формой для изучения экстремальных состояний является таблица параметров, предложенная Д. С. Коржинским [10]:

$t_1, t_2 \ldots t_{\varphi+l}$	$t_{\varphi+l+1} \ldots t_{k+2}$
$x_1^1, x_2^1 \ldots x_{\varphi+l}^1$	$x_{\varphi+l+1}^1 \ldots x_{k+2}^1$
$\ldots\ldots\ldots\ldots$	$\ldots\ldots\ldots\ldots$
$\ldots\ldots\ldots\ldots$	$\ldots\ldots\ldots\ldots$
$x_1^\varphi, x_2^\varphi \ldots x_{\varphi+l}^\varphi$	$x_{\varphi+l+1}^\varphi \ldots x_{k+2}^\varphi$

В верхнем ряду таблицы расположены интенсивные параметры ($t_1 \ldots t_{k+2}$). Под каждым находятся сопряженные с ним экстенсивные параметры фаз ($x_1^1 \ldots x_{k+2}^\varphi$), причем каждой фазе отвечает особая строчка. Справа от вертикальной линии расположены интенсивные параметры, каждый из которых экстремален при постоянстве остальных, если экстенсивные параметры левого нижнего сектора таблицы связаны между собой линейной зависимостью, т. е. определитель, составленный из них, равен нулю. Например, для рассмотренного выше экстремального состояния равновесия $Hyp + Ol + Q + Mt$ таблица параметров имеет следующий вид:

	μ_{Mg}	μ_{Si}	μ_{Fe}	μ_O	P	T
Ol_{25}	1,5	1,0	0,5	4,0	V^{Ol}	S^{Ol}
Hyp_{25}	0,75	1,0	0,25	3,0	V^{Hyp}	S^{Hyp}
Q	0	1,0	0	2,0	V^{Q}	S^{Q}
Mt	0	0	3,0	4,0	V^{Mt}	S^{Mt}

Определитель, составленный из членов левого нижнего сектора таблицы, равен нулю, что свидетельствует об экстремальном состоянии температуры (при постоянстве давления) и давления (при постоянстве температуры):

$$\begin{vmatrix} 1,5 & 1,0 & 0,5 & 4,0 \\ 0,75 & 1,0 & 0,25 & 3,0 \\ 0 & 1,0 & 0 & 2,0 \\ 0 & 0 & 3,0 & 4,0 \end{vmatrix} = 0$$

Эта таблица в ряде случаев позволяет приходить к выводам о возможности или невозможности экстремумов тех или иных интенсивных параметров даже при самом общем рассмотрении минеральных равновесий. Например, в равновесиях с участием только одного минерала, содержащего воду (или другой летучий компонент), при числе минералов, равном числу компонентов, возможны только экстремумы температуры и химического

потенциала воды. Для этого случая таблица параметров имеет следующий вид:

μ_1 μ_2		μ_{k-1} P	T μ_{H_2O}
N_1^1 N_2^1	. . . . .	$N_{k-1}^1 V^1$	S^1 0
N_1^2 N_2^2	. . . . .	$N_{k-1}^2 V^2$	S^2 $N_{H_2O}^2$
. . . . .			. . . .
N_1^ϕ N_2^ϕ	. . . . .	$N_{k-1}^\phi V^\phi$	S^ϕ 0

Нижний индекс относится к компонентам, число которых равно k, верхний индекс — к фазам (минералам), число которых $\phi = k$. Поскольку число столбцов слева от вертикальной черты не может быть меньше числа фаз, допущение в данном случае экстремумов других интенсивных параметров вместо T и μ_{H_2O} означало бы распространение линейной зависимости на числа молей воды или энтропии, что невозможно при наличии только одного водного минерала, и известную зависимость химического потенциала воды от температуры [8].

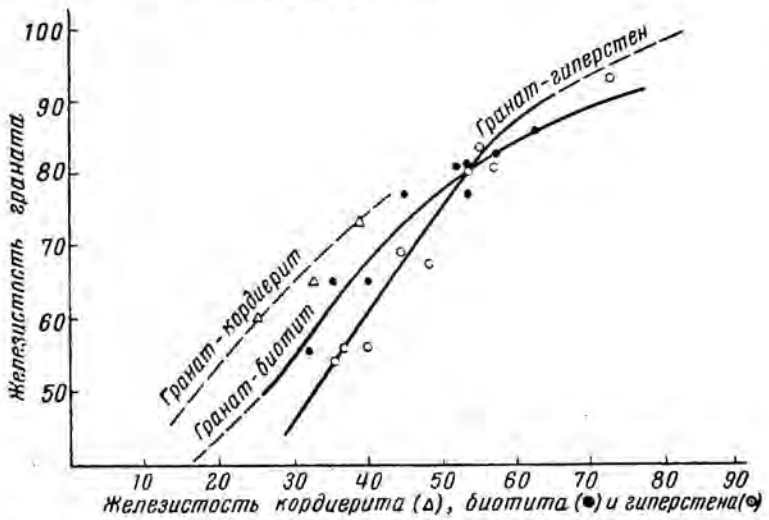


Рис. 2. Соотношение железистости граната, кордиерита, биотита и гиперстена в высокотемпературных метаморфических породах, бедных кальцием (по данным химических анализов)

Возможность экстремумов давления в равновесиях этого типа появляется лишь при числе минералов, на единицу меньшем числа компонентов ($\phi = k - 1$):

μ_1 μ_2	. . . . .	μ_{k-1}	P T μ_{H_2O}
N_1^1 N_2^1	. . . . .	N_{k-1}^1	V^1 S^1 0
N_1^2 N_2^2	. . . . .	N_{k-1}^2	V^2 S^2 $N_{H_2O}^2$
. . . . .			. . . . .
N_1^ϕ N_2^ϕ	. . . . .	N_{k-1}^ϕ	V^ϕ S^ϕ 0

Анализ минеральных равновесий с участием одного водного минерала имеет большое значение при изучении высокотемпературных метаморфических пород, в состав которых из гидроксилсодержащих минералов обычно входит один биотит или высокотемпературная роговая обманка. Здесь мы ограничимся рассмотрением равновесий биотита с минералами, бедными кальцием (гранатом, гиперстеном, кордиеритом, силлиманитом, орто-

Таблица 1

Результаты химических анализов биотита и ассоциирующих с ним граната и гиперстена (в вес. %)

Компоненты	1		2		3		4		5	
	биотит	гранат	биотит	гранат	биотит	гранат	биотит	гранат	отит	гиперстен
SiO_2	35,60	38,48	37,40	39,13	34,98	39,22	37,92	37,16	36,91	51,38
TiO_2	3,16	0,30	5,75	0,17	3,84	—	2,02	—	5,21	0,22
Al_2O_3	21,54	22,00	16,37	21,45	12,18	18,15	16,33	19,96	13,70	3,54
Fe_2O_3	0,10	1,92	1,19	1,28	5,14	0,99	3,26	6,38	1,79	1,01
FeO	15,42	28,38	12,89	27,37	23,30	32,22	19,54	23,93	13,20	21,82
MnO	0,07	0,85	0,01	0,32	Сл.	1,08	0,22	2,10	Сл.	0,19
MgO	11,0	4,80	13,89	8,18	7,59	2,96	9,30	4,14	15,50	21,65
CaO	0,60	1,34	0,07	1,53	1,26	4,92	0,98	5,78	0,56	0,06
Na_2O	0,28	0,10	0,43	0,25	1,89	—	0,21	—	0,28	0,08
K_2O	9,24	0,11	8,55	0,10	6,33	—	6,06	—	9,44	0,09
$H_2O_{общ}$	2,24	1,52	3,76	0,55	3,75	—	4,31	1,05	3,30	—
F	0,60	—	Сл.	—	—	—	—	—	0,83	—
P_2O_5	0,16	0,09	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма . . .	100,01	99,89	100,31	100,33	100,26	99,54	101,15	100,50	100,72	100,04

1 — биотит-гранатовый гнейс, архей (Корея, Джонбан, обр. Э-505б); 2 — кордиерит-биотит-гранатовый гнейс, архей (Алданский щит, р. Учур, обр. 34д); 3 — биотит-гранатовый мигматит, архей (Алданский щит, р. Учур, обр. 34д); 4 — биотит-гранат-плагиоклазовая порода с роговой обманкой, протерозой (Корея, Пухэ, обр. С-629); 5 — биотит-гиперстеновый мигматит, архей (Корея, Кимчек, обр. Э-999).

клазом и кварцем). Соотношение составов этих минералов в различных парагенезисах изучалось рядом исследователей [4, 12, 14, 16, 20, 30, 33, 34, 36, 37 и др.]. В табл. 1 приводятся новые химические анализы ассоциирующих минералов этого ряда, выполненные в лаборатории ДВГИ М. Г. Погореловой. В табл. 2 дается сопоставление железистости минералов с учетом также и литературных данных. На диаграмме рис. 2 показаны линии взаимозависимости их железистости. Эти линии выведены по данным химических анализов, но они находятся в хорошем соответствии с результатами определения железистости минералов по оптическим константам (табл. 3).

На диаграмме (рис. 2) видно, что в равновесии биотит — гиперстен намечается инверсионная точка, отвечающая железистости 53, в которой соотношение железистости этих минералов меняется на обратное. Она отвечает биотитам «нормальной» титанистости, $TiO_2 = 3—6\%$. Высокотитанистые биотиты имеют более низкую относительную железистость. Так биотит № 19 (табл. 2) с содержанием TiO_2, равным 13,95%, имеет железистость 29 при железистости ассоциирующего с ним гиперстена 43. Следовательно, инверсионная точка в равновесии гиперстен — высокотитанистый биотит если и имеет место, то при более железистых составах. Относительная железистость биотита снижается также с падением температуры, что, по-видимому, связано с уменьшением в биотите роли замены кремния на алюминий [40, 16]. Поэтому низко- и среднетемпературные биотиты («вторичные» и из парагенезисов с мусковитом) в приведенное сопоставление не включались. Биотиты рассматриваемых пород представлены разновидностями, близкими к ряду истонит — сидерофиллит. Поэтому они обычно богаче глиноземом по сравнению с ассоциацией ортоклаза с гиперстеном, на что впервые обратил внимание В. С. Соболев [21, 3], показавший, что потенциал калия является важным фактором биотитовых

Таблица 2

Железистость ассоциирующих граната, биотита, кордиерита и гиперстена по данным химических анализов

№ п.п.	Минерал	FeO		MgO		$\frac{FeO}{FeO+MgO} \times 100\%$	Примечание
		вес. %	молекулярное колич.	вес. %	молекулярное колич.		
1	Гранат	32,22	448	2,96	74	86	Полные анализы в табл. 1 (№ 3)
	Биотит	23,30	324	7,59	189	63	
2	Гранат	—	—	—	—	83	Miyashiro, 1953 [37]
	Биотит	—	—	—	—	57	
3	Гранат	29,62	412	3,88	97	81	
	Биотит	16,36	227	8,31	206	52	
4	Гранат	33,68	468	4,48	112	81	Heald, 1950 [33]
	Биотит	18,45	256	9,05	223	54	
5	Гранат	23,93	335	4,14	103	78	Полные анализы в табл.1 (№ 4 и 1)
	Биотит	19,54	272	9,30	231	54	
6	Гранат	28,38	396	4,80	119	77	
	Биотит	15,42	214	11,00	273	44	
7	Гранат	22,50	313	6,95	173	65	В. П. Костюк, 1955 [12]
	Биотит	10,65	149	8,80	218	40	
8	Гранат	27,37	381	8,18	203	65	Полные анализы в табл. 1 (№ 2)
	Биотит	12,89	180	13,89	345	35	
9	Гранат	30,58	425	1,25	31	93	Howie, 1955 [35]
	Гиперстен	39,41	547	8,02	198	73	
10	Гранат	27,65	384	3,74	93	80	Howie, Subramanian, 1957 [36]
	Гиперстен	32,01	444	13,32	330	57	
11	Гранат	28,54	396	3,12	78	83	
	Гиперстен	31,56	438	14,25	353	55	
12	Гранат	28,12	391	7,87	195	67	
	Гиперстен	27,50	382	16,51	409	48	
13	Гранат	22,15	307	9,74	242	56	
	Гиперстен	23,13	323	19,65	487	40	
14	Гранат	27,72	344	11,80	293	54	Escola, 1952 [30]
	Гиперстен	19,88	277	20,02	496	35	
15	Гранат	23,63	328	8,97	223	60	
	Кордиерит	5,15	71	7,82	194	26	
16	Гранат	22,50	313	6,95	173	65	В. П. Костюк, 1955 [12]
	Кордиерит	2,90	40	3,20	79	34	
17	Гранат	—	—	—	—	74	Follinsbee, 1941 [31]
	Кордиерит	—	—	—	—	39	
18	Кордиерит	2,12	29	12,06	299	9	Hietanen, 1959 [34]
	Биотит	5,81	81	19,13	475	15	
19	Гиперстен	24,40	339	17,65	438	43	Naidu, 1954 [39]
	Биотит	8,14	119	11,42	298	29	
20	Гиперстен	24,64	342	18,48	459	43	В. П. Костюк, 1955 [12]
	Биотит	10,65	149	8,80	218	40	
21	Гиперстен	21,82	304	21,65	537	36	Полные анализы в табл. 1 (№ 5)
	Биотит	13,20	184	15,50	384	32	

Таблица 3

Оптические константы граната и ассоциирующих с ним кордиерита и гиперстена из докембрийских метаморфических комплексов

№ пп	Минералы	*Ng*	*Np*	*f*	Порода, местонахождение
1	Гранат	1,794	—	66	Биотит-силлиманит-кордиерит-гранатовый гнейс, архей, Корея (Ханнимский массив, район Канге), обр. 1150, 527, 673
	Кордиерит	1,552	1,541	26	
2	Гранат	1,794	—	67	
	Кордиерит	1,553	1,542	28	
3	Гранат	1,796	—	71	
	Кордиерит	1,555	1,544	37	
4	Гранат	1,802	—	76	Силлиманит-кордиерит-гранатовый гнейс, архей, Приморье (Ханкайский массив) обр. К-4
	Кордиерит	1,556	1,543	39	
5	Гранат	1,808	—	83	Биотит-кордиерит - силлиманит-гранатовый микрогнейс, протерозой, Корея (район Пукчен), обр. 1109
	Кордиерит	1,559	1,546	50	
6	Гранат	1,780	—	55	Гиперстен-гранатовые кристаллические сланцы, архей, Алданский щит (междуречье Сутам-Гонам), обр. 159, 248, 168
	Гиперстен	1,707	1,694	35	
7	Гранат	1,790	—	65	
	Гиперстен	1,716	1,703	42	
8	Гранат	1,789	—	64	
	Гиперстен	1,714	1,700	41	
9	Гранат	1,788	—	64	Гиперстен-гранатовый гнейс, архей, Корея (Ханнимский массив, район Канге), обр. 592
	Гиперстен	1,721	1,708	44	

равновесий. С возрастанием потенциала калия поле устойчивости биотита сокращается вследствие расширения области устойчивости парагенезисов ортоклаза с гиперстеном:

$$H_4K_2(MgFe)_5Al_4Si_5O_{24} + 12SiO_2 + (K_2O) =$$
$$= 4KAlSi_3O_8 + 5(MgFe)SiO_3 + 2H_2O, \text{ т. е. } Bi + Q + (K_2O) =$$
$$= Or + Hyp + (2H_2O).$$

Эта зависимость имеет важное петрологическое значение, позволяя понять ряд особенностей генезиса пород, и в частности, как показал Д. С. Коржинский [11], известную приуроченность гиперстеновых мигматитов к глубинным областям широкого развития процессов калиевого метасоматоза. Однако она имеет место лишь до некоторого предела температуры и давления, который определяется появлением в породах богатых алюминием гиперстенов. Рассмотрим это подробнее. В гиперстенах мигматитовых комплексов обычно содержание глинозема равно 3—4% (см., например, табл. 1, ан. 5), но в некоторых из них оно возрастает до 8—10% [36, 43]. На диаграмме рис. 3 показаны составы таких богатых алюминием гиперстенов в сравнении с составами биотитов, которые нанесены на диаграмму после вычитания группы $(KNa)AlSi_3O_8$, соответствующей ортоклазу. Диаграмма показывает, что эти гиперстены вполне сопоставимы с биотитами по содержанию глинозема. Пересчет одного из них, по Рао [43], дает следующую формулу минерала:

$$Mg_{0,33}Fe^{2+}_{0,26}Fe^{3+}_{0,06}Ti_{0,0187}Al_{0,199}[Al_{0,027}Si_{0,973}O_3].$$

При таком составе гиперстена реакция разложения биотита не сопровождается поглощением калия:

$$H_4K_2(Fe^{2+}_{2,3}Mg_{2,92}Fe^{3+}_{0,53}Ti_{0,16}Al_{1,33})[Al_{2,67}Si_{4,33}O_{24}] + 10{,}28SiO_2 =$$
$$= 8{,}85(Mg_{0,33}Fe^{2+}_{0,26}Fe^{3+}_{0,06}Ti_{0,0187}Al_{0,199})[Al_{0,027}Si_{0,973}O_3] + 2KAlSi_3O_8 + 2H_2O,$$

т. е. $Bi + Q = Hyp^{Al} + Or + (2H_2O)$; $\Delta V = -18{,}6$ *см*^{3}.

Равновесие между гиперстеном и биотитом при переменном содержании глинозема в гиперстене показано на диаграмме $\mu_{H_2O} - \mu_{K_2O}$ (рис. 4), которая позволяет заключить, что разложение биотита без поглощения (или освобождения) калия имеет место в экстремальном состоянии при

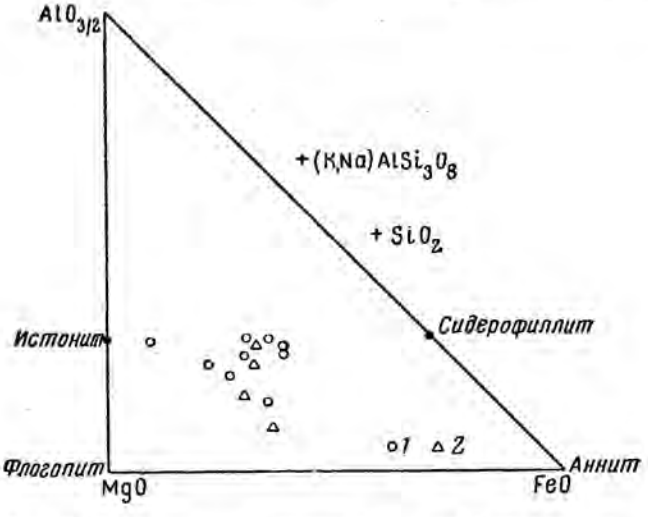


Рис. 3. Сопоставление составов биотита и богатого алюминием гиперстена из архейских чарнокитовых комплексов

1 — составы биотита, *2* — составы глиноземистого гиперстена

максимуме температуры (минимуме μ_{H_2O}) (см. точки *а*, *б*, *в* на диаграмме $\mu_{H_2O} - \mu_{K_2O}$). На диаграмме $\mu_{H_2O} - \mu_{FeO}$ показана зависимость этих экстремумов от железистости. Углы наклона этой линии (α) определяются из реакций между биотитом и богатым алюминием гиперстеном, составленных с учетом равновесного соотношения железистости этих минералов (см. рис. 2). Они имеют следующий общий вид:

$$Bi + Q \pm (f\mathrm{FeO}) = Hyp^{Al} + Or + (h\mathrm{H_2O}), \quad \mathrm{tg}\,\alpha = \frac{f}{h}.$$

Диаграмма показывает, что в равновесии биотит — гиперстен имеется экстремум второго порядка при железистости минералов 54 (рис. 4, *а*). Признаком такого состояния может служить совпадение составов биотита и гиперстена на диаграмме рис. 3. Как видно из рассчитанной выше реакции, разложение в этих условиях биотита на глиноземистый гиперстен и ортоклаз сопровождается сокращением объема ($\Delta V = -18{,}6$ *см*^{3}). Поэтому на этот процесс существенное влияние оказывает давление (глубинность), благоприятствующее разложению биотита на богатый алюминием гиперстен и ортоклаз. Наиболее удобной формой установления влияния давления на температуру этого и других минеральных равновесий с участием водных минералов является диаграмма химический потенциал воды (μ_{H_2O}) — давление на твердые фазы (P), в какой-то мере замещающая диаграмму $T - P$, для построения которой термодинамических данных по

породообразующим минералам, как правило, недостаточно. Использование диаграммы $\mu_{H_2O} - P$ вместо диаграммы $T - P$ основывается на принятом большинством геологов [29, 4, 21] допущении, что метаморфизм горных пород осуществляется при избытке воды, химический потенциал которой находится в определенной зависимости от температуры [8]. С возрастанием температуры химический потенциал воды снижается, и тем самым вызываются эндотермические реакции дегидратации между минералами.

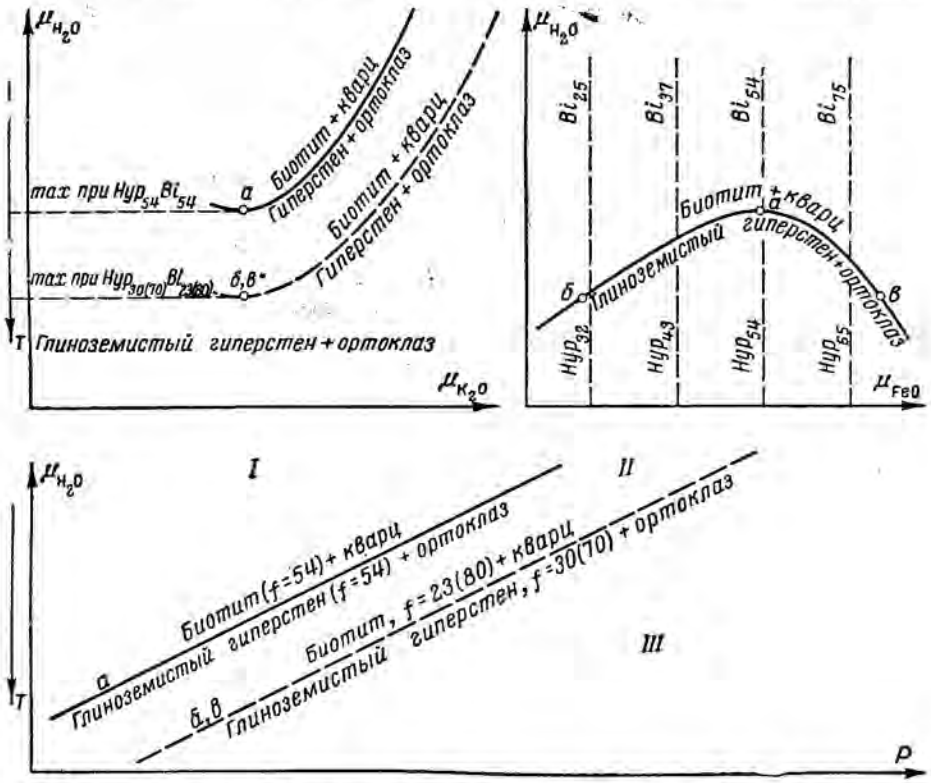


Рис. 4. Равновесие биотита с гиперстеном, ортоклазом и кварцем. В равновесии на диаграмме $\mu_{H_2O} - \mu_{K_2O}$ участвует гиперстен с переменным содержанием алюминия. Точки *а*, *б*, *в* отвечают экстремальным состояниям этого равновесия при различной железистости минералов. На диаграммах $\mu_{H_2O} - \mu_{H_2O}$ и $\mu_{H_2O} - P$ показаны линии этих экстремумов

Углы наклона (α) линий моновариантных равновесий на диаграмме $\mu_{H_2O} - P$ определяются обычным способом смещенного равновесия [8] с помощью термодинамического потенциала Z_0:

$$\operatorname{tg}\alpha = \left(\frac{\partial \mu_{H_2O}}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta V}{\Delta n_{H_2O}}\ см^3/моль = \frac{\Delta V}{\Delta n_{H_2O} \cdot m_{H_2O}}\ см^3/г,$$

где Δn_{H_2O} — число молей, m_{H_2O} — молекулярный вес воды, ΔV — объемный эффект реакции. В этой работе для диаграмм с осью P принята размерность давления в атмосферах химических потенциалов компонентов в $атм \cdot см^3/г$ и соответственно этому $\operatorname{tg}\alpha$ — в $см^3/г$. Угол наклона линии равновесия между биотитом и богатым алюминием гиперстеном, соответствующего экстремуму второго порядка (рис. 4, *а*), равен $\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta n_{H_2O} \cdot m_{H_2O}} = \frac{18,6}{2,0 \cdot 18,0} = 0,52\ см^3/г$. Параллельно этой линии на диаграмме $\mu_{H_2O} - P$ в области более высоких температур и давлений можно провести бесконечное число линий экстремумов первого порядка, которые отвечают равновесиям между биоти-

том и глиноземистым гиперстеном при различной железистости (горизонтальные сечения кривой на диаграмме $\mu_{H_2O} - \mu_{FeO}$, рис. 4). На диаграмме $\mu_{H_2O} - P$ показано пунктиром одно из таких сечений (*б* — *в*), соответствующее железистости биотита 23 (*б*) и 80 (*в*). Учитывая, что в высокотемпературных ассоциациях с кварцем и гиперстеном не встречаются ни более магнезиальные, ни более железистые биотиты, эту линию можно рассматривать в качестве верхней границы «кварц-биотитовой фации» (поля I и II). В пределах поля III устойчива эквивалентная биотиту ассоциация глиноземистого гиперстена с ортоклазом при любой железистости в интервале составов гиперстена 30—70. В поле II ассоциация глиноземистого гиперстена с ортоклазом устойчива наряду с биотитом, диапазон составов которого расширяется с падением температуры и давления. В пределах биотитового поля I ассоциация гиперстена с ортоклазом устойчива только при относительно низком содержании алюминия в гиперстене ($Al_{Hyp} + Al_{Or} < Al_{Bi}$).

Положение рассмотренных линий экстремумов на диаграмме $\mu_{H_2O} - P$ не является постоянным, изменяясь под влиянием целого ряда геохимических факторов. В числе их наиболее существенным является титанистость пород, с возрастанием которой поле устойчивости биотита расширяется, что впервые было отмечено Рамбергом [40]. При этом линии, ограничивающие «кварц-биотитовую фацию», на диаграмме рис. 4 смещаются вниз и вправо. Это связано с тем, что биотит в высокотемпературных условиях является минералом — концентратором титана (табл. 4), содержание TiO_2 в нем может достигать 15%. Такой высокой растворимостью титана в биотите объясняется обычное отсутствие самостоятельных титановых минералов в наиболее высокотемпературных биотитсодержащих породах этой группы.

Таблица 4

Распределение титана между биотитом и ассоциирующими с ним гиперстеном, кордиеритом и гранатом

№ пп	Минерал	TiO_2, вес. %	Fe_2O_3, вес. %	FeO, вес. %	MgO, вес. %	$\frac{Ti \cdot 100}{Ti + Fe + Mg}$, атомн. %	Примечание
1	Биотит	5,2	1,79	13,20	15,50	11,0	Полные анализы в табл. 1 (№ 5)
	Гиперстен	0,22	1,01	21,82	21,65	0,4	
2	Биотит	13,95	—	8,14	11,42	30,6	Naidu, 1954 [39]
	Гиперстен	1,60	5,55	24,40	17,65	2,3	
3	Биотит	0,58	0,30	5,81	19,13	1,1	Hietanen, 1959 [34]
	Кордиерит	0,01	0,14	2,12	12,06	0,03	
4	Биотит	5,75	1,19	12,89	13,89	11,9	Полные анализы в табл. 1 (№ 2)
	Гранат	0,17	1,28	27,37	8,18	0,5	
5	Биотит	3,16	0,10	15,42	11,0	7,5	Полные анализы в табл. 1 (№ 1)
	Гранат	0,30	1,92	28,38	4,80	0,7	
6	Биотит	3,28	0,79	18,45	9,05	7,8	Heald, 1950 [33]
	Гранат	0,31	0,77	33,68	4,48	0,9	

Перейдем к рассмотрению минеральных равновесий в пределах поля I, где устойчив относительно бедный алюминием гиперстен с ортоклазом наряду с парагенезисом биотита с кварцем. Минеральные равновесия этой области в рассматриваемой системе из пяти инертных компонентов (MgO, FeO, Al_2O_3, SiO_2, K_2O) по числу минералов подразделяются на нонвариантные (семиминеральные), моновариантные (в общем случае шестиминеральные) и дивариантные (пятиминеральные). На диаграмме $P - \mu_{H_2O}$, как и на

соответствующей ей диаграмме $P - T$, первым отвечают точки, в которых пересекаются линии моновариантных равновесий, разделяющие поля устойчивости парагенезисов из пяти минералов. Нонвариантная точка, соответствующая устойчивости совместно всех семи минералов ($Bi + Alm + Hyp + Cor + Or + Q + Sill$), располагается на диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ в области высоких давлений, где становится устойчивым парагенезис ромбического пироксена с силлиманитом. В природных метаморфических комплексах он является редким. Единичные находки этого парагенезиса отмечаются в архее Лапландии [34], который является представителем наиболее глубинных регионально-метаморфических образований. В экспериментальных условиях ассоциация ромбического пироксена (энстатита) с силлиманитом была получена в результате разложения магнезиального кордиерита при давлении 10 000 *бар* [25].

Минимальная железистость гранатов, бедных кальцием и марганцем, в кварцсодержащих метаморфических породах близка к 50 и достигается только в наиболее глубинных комплексах [33]. Этот состав граната и принят для нонвариантной точки на диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ (рис. 5). При избытке ортоклаза и кварца из этой точки исходит пять стабильных моновариантных равновесий, из которых наибольший интерес представляют два, уходящие в область меньших давлений: 1) $Alm_{>50} + Bi_{>27} + Hyp_{>33} + Cor_{>17} + Q + Or$; 2) $Alm_{>50} + Bi_{>27} + Sill + Cor_{>17} + Q + Or$. Согласно правилу фаз в этих равновесиях с числом минералов, на единицу превышающим число инертных компонентов, имеется одна степень свободы. Следовательно, каждому произвольно выбранному значению давления (глубинности) отвечают строго определенные значения температуры и зависящего от нее μ_{H_2O} и химических потенциалов инертных компонентов. Поэтому на диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ в каждой точке кривых этих моновариантных равновесий составы минералов, и в частности их железистость, являются фиксированными. С понижением давления эти равновесия будут достигаться только при все увеличивающейся железистости минералов. Углы наклона соответствующих им линий на диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ определяются по выведенной выше формуле на основании реакций между составляющими их минералами при различной их железистости. Для примера приведем реакции при железистости граната 50 и 80. При вычислении объемного эффекта (ΔV) молекулярные объемы минералов определены интерполяцией, исходя из удельных объемов крайних членов изоморфных рядов [18]:

$$1{,}78H_4K_2Fe_{1{,}35}Mg_{3{,}65}Al_4Si_5O_{24} + 0{,}584Fe_{1{,}5}Mg_{1{,}5}Al_2Si_3O_{12} + 14{,}226SiO_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 11{,}84\,Mg_{0{,}54}Fe_{0{,}26}Al_{0{,}2}Si_{0{,}95}O_3 + 0{,}59\,Fe_{0{,}34}Mg_{1{,}66}Al_4Si_5O_{18} +$$
$$+ 3{,}56KAlSi_3O_8 + 3{,}56\,H_2O,\ \text{т. е. } Bi_{27} + Alm_{50} + Q \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows Hyp_{33}^{Al} + Cor_{17} + Or + 3{,}65\,H_2O;\ \Delta V = -14{,}74\ см^3;$$

$$H_4K_2Fe_{1{,}35}Mg_{3{,}65}Al_4Si_5O_{24} + 3Al_2SiO_5 + 8{,}25SiO_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 1{,}75\,Fe_{0{,}34}Mg_{1{,}66}Al_4Si_5O_{18} + 0{,}5\,Fe_{1{,}5}Mg_{1{,}5}Al_2Si_3O_{12} + 2KAlSi_3O_8 + 2H_2O,$$
т. е. $Bi_{27} + Sill + Q \rightleftarrows Cor_{17} + Alm_{50} + Or + 2H_2O;\ \Delta V = +38{,}24\ см^3;$

$$H_4K_2Fe_{2{,}7}Mg_{2{,}3}Al_4Si_5O_{24} + 7{,}35\,SiO_2 \rightleftarrows 0{,}447\,Fe_{0{,}9}Mg_{1{,}1}Al_4Si_5O_{18} +$$
$$+ 0{,}106\,Fe_{2{,}4}Mg_{0{,}6}Al_2Si_3O_{12} + 3{,}8\,Mg_{0{,}46}Fe_{0{,}54}SiO_3 + 2KAlSi_3O_8 + 2H_2O,$$
т. е. $Bi_{54} + Q \rightleftarrows Cor_{45} + Alm_{80} + Hyp_{54} + Or + 2H_2O;\ \Delta V = -17{,}44\ см^3;$

$$3{,}84H_4K_2Fe_{2{,}7}Mg_{2{,}3}Al_4Si_5O_{24} + 12{,}96\,Al_2SiO_5 + 33{,}48\,SiO_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 1{,}2\,Fe_{2{,}4}Mg_{0{,}6}Al_2Si_3O_{12} + 7{,}8\,Fe_{0{,}96}Mg_{1{,}04}Al_4Si_5O_{18} + 7{,}68\,KAlSi_3O_8 +$$
$$+ 7{,}68\,H_2O,$$
т. е. $Bi_{54} + Sill + Q = Alm_{80} + Cor_{48} + Or + 7{,}68\,H_2O;\ \Delta V = +210{,}54\ см^3.$

На диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ с приближением к этим линиям моновариантных равновесий имеет место сближение составов одноименных минералов в соответствующих дивариантных парагенезисах. Например, по направлению к линии равновесия $Cor + Alm + Or \rightleftarrows Bi + Sill + Q$ сближается, и на самой линии становится одинаковой железистость одноименных минералов в парагенезисах $Cor + Alm + Bi + Or + Q$ и $Cor + Alm + Sill + Q$ (приближение слева) и $Bi + Sill + Alm + Or + Q$ и $Bi + Cor + Sill + Q + Or$ (приближение справа). Вообще же в пределах полей диаграммы состав одноименных минералов различных дивариантных парагенезисов неодинаков. Для каждого парагенезиса он постоянен вдоль некоторых линий, показанных на диаграмме рис. 5 пунктиром. К расчету этих линий постоянного состава минералов и перейдем, начав с простейшего равновесия без биотита (и, следовательно, без ортоклаза): $Sill + Alm + Cor + Q$. В общей форме реакция, связывающая относительно магнезиальные минералы в этом парагенезисе с более железистыми, имеет следующий вид:

$$(1{,}0 + 4{,}166m)\,Mg_{0,6}Fe_{2,4}Al_2Si_3O_{12} + (1{,}0 - 6{,}25m)\,Mg_{1,2}Fe_{0,8}Al_4Si_5O_{18} +$$
$$+ 8{,}334m\,Al_2SiO_5 + 10{,}418m\,SiO_2 = Mg_{0,6-3m}Fe_{2,4+3m}Al_2Si_3O_{12} +$$
$$+ Mg_{1,2-2m}Fe_{0,8+2m}Al_4Si_5O_{18},\ \text{т. е.}\ aAlm_n + bCor_m + Sill + Q =$$
$$= (<a)\,Alm_{>n} + (>b)\,Cor_{>m}.$$

Эта реакция происходит с возрастанием объема ($\Delta V > 0$). Коэффициент m может быть каким угодно малым числом. Например, при $m=0{,}1$ объемный эффект реакции $\Delta V = +34{,}58$ *см*^{3}:

$$1{,}4166\,Mg_{0,6}Fe_{2,4}Al_2Si_3O_{12} + 0{,}375\,Mg_{1,2}Fe_{0,8}Al_4Si_5O_{18} + 0{,}8334\,Al_2SiO_5 +$$
$$+ 1{,}0418\,SiO_2 = Mg_{0,3}Fe_{2,7}Al_2Si_3O_{12} + Mg_{1,0}Fe_{1,0}Al_4Si_5O_{18},\ \text{т. е.}$$
$$1{,}416\,Alm_{80} + 0{,}375\,Cor_{40} + Sill + Q = 1{,}0\,Alm_{90} + 1{,}0\,Cor_{50}.$$

Эта реакция характеризует неравновесный процесс, так как связывает парагенезисы, отвечающие условиям различного давления. На диаграмме рис. 5 ей отвечает полоса, ограниченная линиями Alm_{80} и Alm_{90} соответствующего парагенезиса. С уменьшением величины m ширина полосы сокращается, и рассматриваемая реакция отвечает все меньшему перепаду давления, приближаясь, таким образом, к равновесию. При бесконечно малом значении m объемный эффект реакции также становится бесконечно малым (dv), и реакция отвечает линии постоянного состава минералов в данном парагенезисе ($\mathrm{tg}\,\alpha = 0$). К аналогичному результату приводит расчет другого равновесия без участия биотита: $Cor + Alm + Hyp + Q$. В обоих этих равновесиях железистость минералов возрастает с уменьшением давления (глубинности). В отличие от этих линий, параллельных оси μ_{H_2O}, линии постоянной железистости минералов для парагенезисов с биотитом наклонены на диаграмме относительно этой оси, так как состав минералов в них зависит не только от давления, но и от химического потенциала воды. В реакциях, аналогичных описанной выше, связывающих парагенезисы биотита с различной железистостью минералов, принимает участие вода, по количеству которой и объемному эффекту определяются углы наклона соответствующих линий. Для примера рассчитаем равновесие $Cor + Hyp + Bi + Or + Q$, интересное еще тем, что в нем намечается экстремальное состояние (при составе минералов $Hyp_{51,7}$, Cor_{43}, $Bi_{49,8}$), которым ограничивается область температуры (μ_{H_2O}) и давления. Таблица параметров для этого состояния имеет следующий вид:

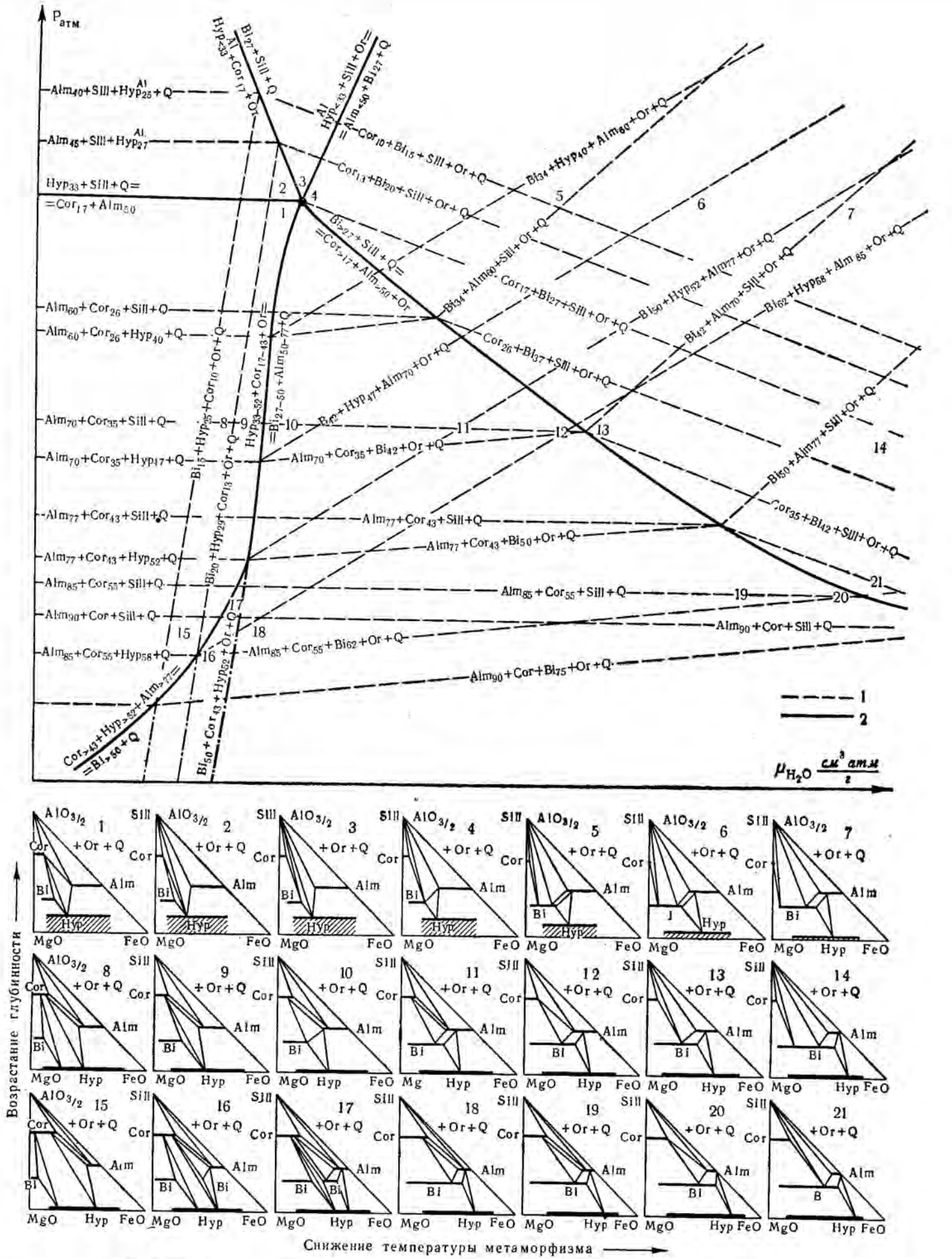


Рис. 5. Диаграмма $p - \mu_{H_2O}$ для высокотемпературных метаморфических пород, бедных кальцием

1 — линии постоянной железистости минералов в соответствующих парагенезисах; *2* — линия экстремумов (см. рис. 6). Парагенезисы минералов показаны на треугольных схемах, каждая из которых относится к конкретному месту диаграммы, обозначенному цифрой

	μ_{MgO}	μ_{FeO}	$\mu_{Al_2O_3}$	μ_{SiO_2}	μ_{K_2O}	P	T	μ_{H_2O}
$Bi_{49,8}$	2,502	2,498	2,0	5,0	1,0	306,6	S^{Bi}	2,0
Cor_{43}	1,14	0,86	2,0	5,0	0	231,68	S^{Cor}	0
$Hyp_{51,7}$	0,483	0,517	0	1,0	0	34,64	S^{Hyp}	0
Or	0	0	0,5	3,0	0,5	109,0	S^{Or}	0
Q	0	0	0	1,0	0	22,7	S^{Q}	0

Определитель, составленный из членов нижнего левого сектора таблицы, равен нулю:

$$\begin{vmatrix} 2,502 & 2,498 & 2,0 & 5,0 & 1,0 \\ 1,14 & 0,86 & 2,0 & 5,0 & 0 \\ 0,483 & 0,517 & 0 & 1,0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,5 & 3,0 & 0,5 \\ 0 & 0 & 0 & 1,0 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

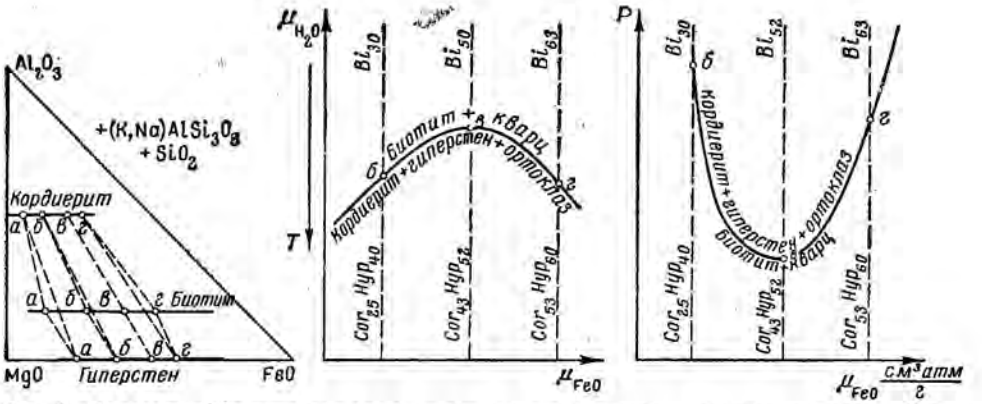


Рис. 6. Равновесие биотита с кварцем, кордиеритом, гиперстеном и ортоклазом. Экстремальное состояние этого равновесия (*в*) показано также на диаграмме рис. 5, *2*

Поэтому каждый из интенсивных параметров правой части таблицы (P, T, μ_{H_2O}) является экстремальным при постоянстве остальных параметров. Эти экстремумы могут быть показаны на диаграммах $\mu_{H_2O} - \mu_{FeO}$ и $P - \mu_{FeO}$, способ построения которых рассматривался в других работах [16, 17]. Для этого рассчитаем реакции между минералами при магнезиальном составе (рис. 6, *а*, *б*), в экстремальном состоянии (рис. 6, *в*) и для области железистых составов (рис. 6, *г*, треугольная схема):

а $H_4K_2Fe_{0,8}Mg_{4,2}Al_4Si_5O_{24} + 8{,}243SiO_2 + (0{,}74FeO) \rightleftarrows$
$\rightleftarrows 0{,}5Fe_{0,24}Mg_{1,76}Al_4Si_5O_{18} + 4{,}743Fe_{0,3}Mg_{0,7}SiO_3 + 2KAlSi_3O_8 + (2H_2O)$,
т. е. $Bi_{16} + Q + (0{,}81FeO) \rightleftarrows Cor_{12} + Hyp_{30} + Or + (2H_2O)$; $\Delta V = -2{,}14$ *см*³;

б $H_4K_2Fe_{1,5}Mg_{3,5}Al_4Si_5O_{24} + 8{,}08SiO_2 + (0{,}58FeO) \rightleftarrows$
$\rightleftarrows 0{,}5Fe_{0,5}Mg_{1,5}Al_4Si_5O_{18} + 4{,}583Fe_{0,4}Mg_{0,6}SiO_3 + 2KAlSi_3O_8 + (2H_2O)$,
т. е. $Bi_{30} + Q + (0{,}58FeO) \rightleftarrows Cor_{25} + Hyp_{40} + Or + (2H_2O)$; $\Delta V = -1{,}21$ *см*³;

в $H_4K_2Fe_{2,498}Mg_{2,502}Al_4Si_5O_{24} + 7{,}5SiO_2 \rightleftarrows$
$\rightleftarrows 0{,}5Fe_{0,86}Mg_{1,14}Al_4Si_5O_{18} + 4Fe_{0,517}Mg_{0,483}SiO_3 + 2KAlSi_3O_8 + (2H_2O)$,
т. е. $Bi_{49,8} + Q \rightleftarrows Cor_{43} + Hyp_{51,7} + Or + 2H_2O$; $\Delta V = -4{,}45$ *см*³;

г $H_4K_2Fe_{3,15}Mg_{1,85}Al_4Si_5O_{24} + 6{,}95SiO_2 \rightleftarrows 0{,}5Fe_{1,06}Mg_{0,94}Al_4Si_5O_{18} +$
$+ 3{,}45Fe_{0,6}Mg_{0,4}SiO_3 + 2KAlSi_3O_8 + (2H_2O + 0{,}55FeO)$,
т. е. $Bi_{63} + Q \rightleftarrows Cor_{53}Hyp_{60} + Or + (2H_2O + 0{,}55FeO)$; $\Delta V = -9{,}3$ *см*³.

По этим равновесиям построены диаграммы $\mu_{H_2O} - \mu_{FeO}$ и $P - \mu_{FeO}$ (рис. 6), на которых видно, что рассматриваемое состояние (*в*) отвечает максимуму μ_{H_2O} и минимуму T и P. На диаграмме $P - \mu_{H_2O}$ этому экстремальному состоянию отвечает линия экстремумов, которой ограничивается поле устойчивости ортоклаз-кордиерит-гиперстенового парагенезиса (рис. 5, *2*). Она является касательной к линии моновариантного равновесия $Hyp + Cor + Or + Bi + Alm + Q$ в точке, в которой составы соответствующих минералов в этом равновесии становятся такими же, как в рассматриваемом экстремальном состоянии ($Hyp_{51,7}Cor_{43}Bi_{49,8}$). Угол наклона этой линии определяется из приведенной выше реакции между минералами в экстремальном состоянии (*в*):

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta n_{H_2O} m_{H_2O}}{\Delta V} = \frac{2 \cdot 18}{4{,}45} = 8{,}1 \ г/см^3.$$

Параллельно ей располагаются линии постоянного состава минералов в рассматриваемом парагенезисе. Штрих-пунктиром показаны те их части (ниже линии равновесия $Hyp_{>52} + Cor_{>43} + Alm_{>77} \rightleftarrows Bi_{>50} + Q$), где устойчивы магнезиальный и железистый биотиты с разрывом между ними, отвечающие определенным сечениям кривых на диаграммах (рис. 6); см. также треугольные схемы 16, 17 (рис. 5).

Диаграмма $P - \mu_{H_2O}$ дает возможность наметить основные зависимости парагенезисов и вариации железистости составляющих их минералов в зависимости от давления (глубинности) и температуры (μ_{H_2O}). С изменением температуры составы минералов в одних и тех же парагенезисах закономерно изменяются, причем в различных условиях глубинности это изменение происходит по-разному, как видно на треугольных схемах (рис. 5). Например, с понижением температуры область устойчивости биотита расширяется, и он становится устойчив при все более железистых составах, вытесняя парагенезис граната с гиперстеном. Однако давление затрудняет этот процесс, так что при одних и тех же температурных условиях в фациях большой глубинности диапазон составов биотита более узкий по сравнению с фациями малой глубинности (см. диаграммы 6 и 19, 10 и 18 и т. д., рис. 5). Существенно влияние давления также на пределы устойчивости биотит-силлиманитового парагенезиса, образование которого за счет альмандин-кордиерит-ортоклазовой ассоциации происходит с большим сокращением объема (см. соответствующие реакции). Поэтому возрастание глубинности благоприятствует биотит-силлиманитовому парагенезису, который становится устойчивым при все более высокой температуре и магнезиальных составах биотита. Это объясняет очень широкое распространение биотит-силлиманитовых гнейсов в глубинных мигматитовых комплексах и нередко весьма магнезиальный состав в них биотита тогда как в контактовых породах малой глубинности шире распространены эквивалентные по составу биотит-кордиеритовые и кордиерит-силлиманитовые роговики (см. рис. 5, схемы 7, 14, 21, 20, отвечающие приблизительно одной температурной ступени). С возрастанием в породах содержания марганца после устойчивости биотит-силлиманитовых парагенезисов сокращается, так что они становятся устойчивы только при все более низких температурах. Поэтому в обогащенных марганцем породах биотит-силлиманитовые парагенезисы обычно отсутствуют, как показывает изучение спессартиновых докембрийских формаций (гондитов Маньчжурии, Индии и др.) и марганцовистых роговиков.

С изменением давления и температуры железистость минералов в различных парагенезисах изменяется по-разному, так что происходят определенные смещения парагенетических треугольников внутри треугольных схем (рис. 5). При этом возникают закономерные соотношения железистости минералов в различных парагенезисах, образованных в одинаковых условиях температуры и давления. Например, при наличии в одном мета-

морфическом комплексе гиперстен-альмандин-биотитовых и силлиманит-альмандин-биотитовых гнейсов железистость минералов в первых выше, чем во вторых. Например, в архее Алданского щита (р. Учур), как отмечалось в другой работе [16], железистость альмандина в биотит-альмандин-силлиманитовых гнейсах равна 69—70, а в ассоциирующих с ними биотит-гиперстен-альмандиновых гнейсах 79—81. Эта разница железистости минералов, как видно на диаграмме, с возрастанием глубинности постепенно исчезает (рис. 6, схема 4).

При изучении глубинности формирования метаморфических комплексов большое значение имеют минеральные равновесия без биотита, так как состав минералов в них зависит от давления в значительно большей степени, чем от температуры. На диаграмме $P-\mu_{H_2O}$ линии постоянного состава минералов в этих парагенезисах параллельны оси μ_{H_2O}. Зависимость состава минералов от давления в этих парагенезисах может быть наглядно показана также на диаграмме $P-\mu_{H_2O}$ (рис. 7), на которой для полноты картины сведены также равновесия минералов при недостатке кремнезема (с оливином и шпинелью). На этой диаграмме намечаются три условно нонвариантные точки при следующем составе минералов:

$$1)\ Alm_{50} + Hyp_{33}^{Al} + Cor_{17} + Sill + Q;$$
$$2)\ Alm_{2} + Hyp_{7}^{Al} + Cor_{0} + Sill + Spl_{8};$$
$$3)\ Alm_{65} + Hyp_{45} + Cor_{32} + Ol_{55} + Spl_{35}.$$

Первые два парагенезиса, как видно на диаграмме (рис. 5), устойчивы в условиях большой глубинности, располагаясь в области устойчивости парагенезиса силлиманита с гиперстеном, сравнительно богатым алюминием. Третий же парагенезис характерен для малоглубинных метаморфических пород, в которых устойчив парагенезис кордиерита с оливином. Образование этого парагенезиса вместо соответствующего ему по составу парагенезиса ромбического пироксена со шпинелью сопровождается значительным увеличением объема:

$$10MgSiO_3 + 2MgAl_2O_4 = Mg_2Al_4Si_5O_{18} + 5Mg_2SiO_4,$$
$$313{,}4\ см^3 \quad 40\ см^3 \quad 230\ см^3 \quad 216\ см^3$$
$$\text{т. е. } Hyp + Spl = Cor + Ol;\quad \Delta V = +170{,}6\ см^3.$$

Таким образом он устойчив лишь в условиях ларнит-мервинитовой и геленит-монтичеллитовой фаций глубинности [5], в контактах с лавами и неглубокими интрузиями [24, стр. 456]. Моновариантные равновесия из четырех минералов на диаграмме (рис. 7) отвечают линиям, углы наклона которых определяются из реакций между минералами. Например, при железистости граната 60 для равновесия $Alm + Sill + Cor + Q$ имеем следующую реакцию:

$$Fe_{1,8}Mg_{1,2}Al_2Si_3O_{12} + 0{,}6Al_2SiO_5 + 0{,}4SiO_2 =$$
$$= 0{,}8Fe_{0,5}Mg_{1,5}Al_4Si_5O_{18} + (1{,}4FeO),$$
$$\text{т. е. } Alm_{60} + Sill + Q = Cor_{25} + (1{,}4FeO);\quad \Delta V = +32{,}1\ см^3,$$

из которой определяется угол наклона линии (α) в точке, отвечающей этой железистости минералов:

$$\operatorname{tg}\alpha = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_{FeO}}\right)_T = \frac{\Delta n_{FeO} m_{FeO}}{\Delta V} = 4{,}4\ г/см^3.$$

Как видно из диаграммы, во всех моновариантных равновесиях с гранатом, как при избытке кварца, так и при недосыщении кремнеземом, понижение давления благоприятствует возрастанию железистости минера-

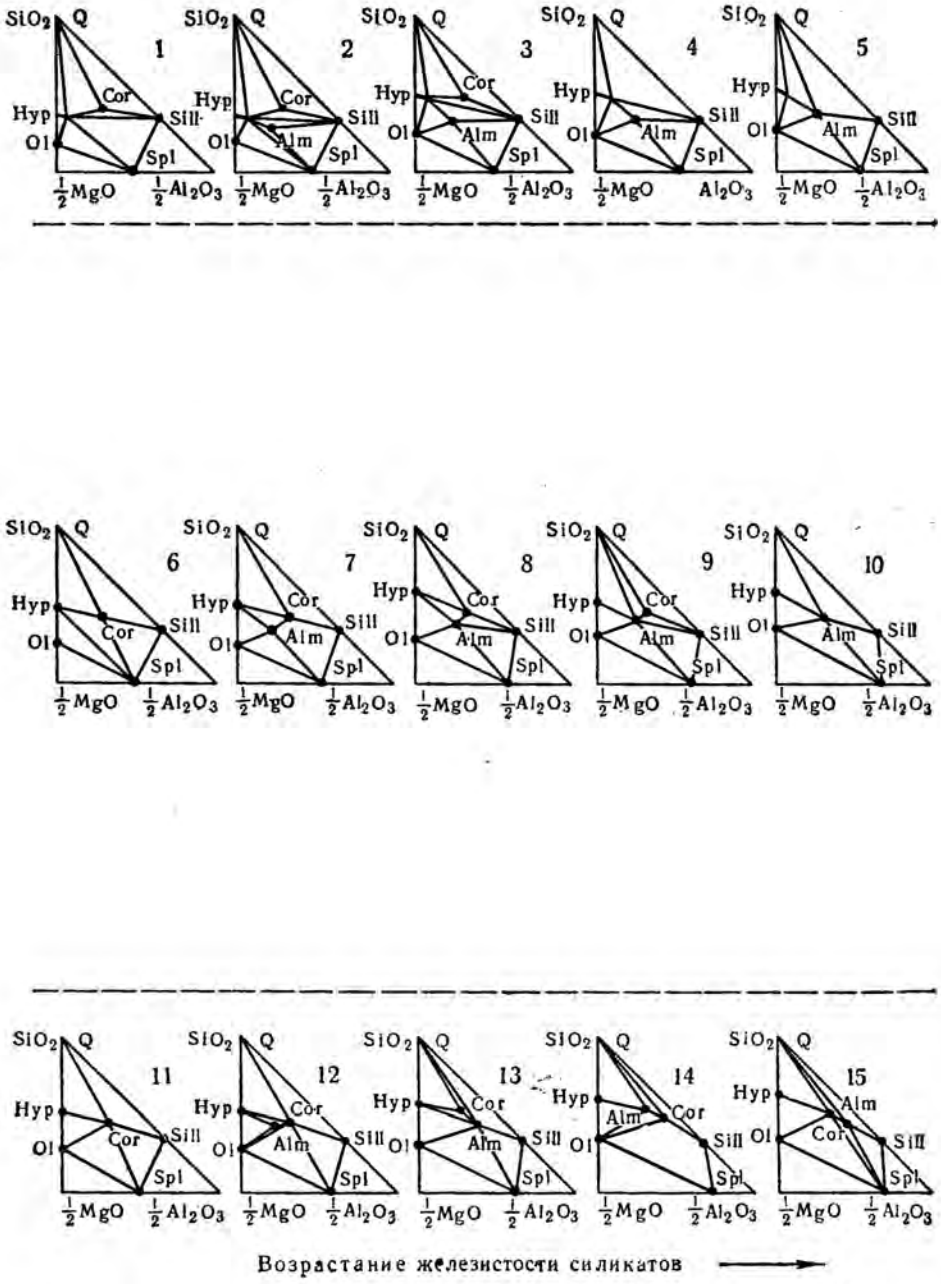
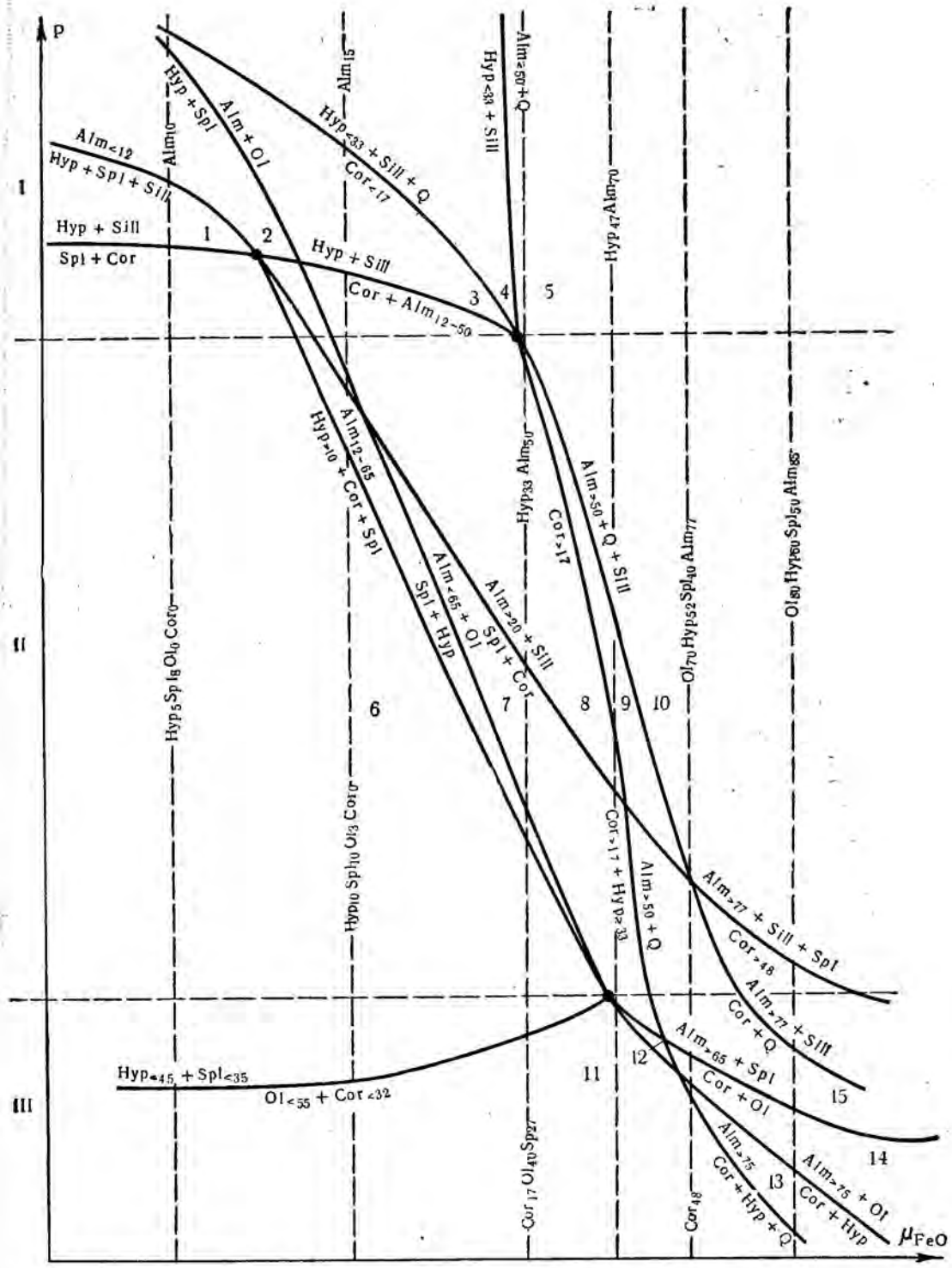


Рис. 7. Диаграмма P—μ_{FeO} для высокотемпературных метаморфических пород, бедных
местам диаграммы, обозначенным цифрами, показаны парагенезисы минералов



кальцием (равновесия без биотита). На треугольных схемах соответствующих определенным при неодинаковой железистости для различных условий глубинности метаморфизма

лов. С учетом этой зависимости рассматриваемые парагенезисы могут быть подразделены на три большие группы (рис. 7, I, II, III), отвечающие различной глубинности. На треугольных схемах для каждой группы показано изменение парагенезисов минералов с возрастанием их железистости.

В породах I группы, которая отвечает наиболее глубинным из известных метаморфических комплексов, устойчивы только крайние магнезиальные кордиериты. С возрастанием железистости они вытесняются парагенезисом глиноземистого гиперстена с силлиманитом и кварцем, который, в свою очередь, вытесняется парагенезисом кварца с альмандином.

Парагенезисы II группы пользуются неизмеримо более широким распространением по сравнению с образованиями I и III групп. Эта группа включает как глубинные метаморфические комплексы, составляющие древние щиты, так и породы умеренной глубинности. В соответствии с этим здесь мы имеем очень широкие колебания составов минералов в одном и том же парагенезисе. Приведем для примера результаты изучения состава граната кордиерит-силлиманит-гранатовых гнейсов различных структурно-фациальных зон докембрия Северо-Восточной Кореи. Здесь выделяются две крупные архейские структуры («поднятия») — Ханнимский (или Центрально-Корейский) и Кимчекский (или Восточно-Корейский) массивы, которые разделены Хэсано-Ривонской зоной протерозойской и рифейской складчатости. Кордиерит-силлиманит-гранатовые гнейсы встречаются во всех этих структурах, но пределы колебания железистости граната в них различны. Железистость граната в этих гнейсах варьирует в Кимчекском массиве в пределах 50—56 ($N = 1{,}772$—$1{,}775$), в Ханнимском — 66—72 ($N = 1{,}794$—$1{,}796$), а в Хэсан-Ривонской протерозойской зоне — 83—85 ($N = 1{,}808$—$1{,}810$). Эти данные позволяют сделать вывод о большей эродированности Кимчекского массива по сравнению с Ханнимским и о меньшей глубинности формирования протерозойского комплекса сравнительно с архейским, что находится в соответствии с геологическими представлениями. Так, к Кимчекскому массиву приурочены крупнейшие флогопитовые месторождения Кореи (район Пхосу), связанные, как известно, с наиболее глубинными докембрийскими комплексами [7]. Интересно, что в силлиманит-гранат-кордиеритовых гнейсах протерозойского комплекса железистость минералов очень высока: у граната $f = 83$ ($N = 1{,}808$), у кордиерита $f = 50$ ($Ng = 1{,}559$; $Np = 1{,}546$). В этом отношении эти гнейсы близки к силлиманит-кордиерит-гранатовым породам из контактов с палеозойскими гранитоидами Гродековской зоны в Приморье, что позволяет допустить сравнительную близость по глубинности формирования этих различных по возрасту и по структурному положению метаморфических образований.

Как видно из диаграммы, в породах рассматриваемой группы пределы колебания железистости минералов в различных парагенезисах неодинаковы. Например, нижний предел железистости граната в парагенезисе с оливином в породах этой группы колеблется с изменением глубинности от 13 до 65. В кварцсодержащих породах диапазон колебания нижнего предела состава граната более узкий. Например, для парагенезиса граната с кварцем и силлиманитом он соответствует интервалу железистости 50—85. Вообще область устойчивости граната в бескварцевых парагенезисах значительно шире, чем в парагенезисах с избытком кремнезема. Поэтому в условиях одной глубинности в породах, недосыщенных кремнеземом, возможны значительно более магнезиальные гранаты, чем в парагенезисах с кварцем. Парагенезисы III группы (рис. 7) характерны для метаморфических пород в контактах с неглубокими интрузиями. В отличие от I и II групп кордиерит здесь устойчив и в породах весьма высокой железистости. Примером могут служить связанные с региональными разломами гипабиссальные интрузии кварцевых андезитов и других пород

альпийского возраста в Испании, описанные Бурри [27], в которых силлиманит и кордиерит встречаются совместно с гранатом, железистость которого, по данным химического анализа, равна 93. В этих малоглубинных комплексах железистость самого кордиерита также нередко очень высока [31]. Например, в провинции Кай в Японии [44] кордиериты с железистостью до 87 связаны с пегматоидными гранитоидами и пегматитами последних фаз небольших интрузий, прорывающих миоценовые песчаники, глинистые породы и туфы серии Мисака и более древние образования. В контактах с ними образуются кордиеритовые роговики с гиперстеном, антофиллитом или силлиманитом и андалузитом. Кордиерит входит также в состав пегматитов, образуя в них графические срастания с кварцем.

Железистость кордиерита в рассматриваемой приповерхностной фации в какой-то мере приближается к железистости граната, чем и вызвано выполаживание на диаграмме (рис. 7) кривых, отвечающих равновесиям с участием обоих этих минералов. Для некоторых из этих равновесий намечаются экстремальные состояния с минимумом давления (см. рис. 7, равновесие $Alm + Spl + Cor + Ol$). Ими определяется предел устойчивости граната в отношении давления в соответствующих парагенезисах. Вообще же железистый гранат устойчив в определенных ассоциациях до самых низких давлений, как показано на рис. 7. Об этом можно судить по нередкому образованию его в эффузивах, гипабиссальных интрузивных породах и в связанных с ними контактовых роговиках [13, 38, 27, 28, 46].

Синтез альмандина осуществлен, как известно, Иодером, доказавшим устойчивость этого минерала в очень широком диапазоне давлений [25, 47]. В лаборатории Карнеги при низких давлениях был синтезирован и железистый кордиерит, который в отличие от граната с повышением давления становится неустойчивым [25].

Следует заметить, что впервые на значение кордиерит-гранатовых парагенезисов как показателей режима давления при метаморфизме обратил внимание В. С. Соболев [22].

В кордиеритовых парагенезисах обычно содержится магнетит, при избытке которого железистость кордиерита определяется не общим содержанием железа в породе, а окислительно-восстановительными условиями метаморфизма. С понижением химического потенциала кислорода железистость кордиерита снижается, как видно, например, из следующей реакции для парагенезиса $Cor + Sill + Q + Mt$:

$$(n - m)\,Mg_nFe_{2-n}Al_4Si_5O_{18} + \frac{2m}{3}Fe_3O_4 + 2m\,Al_2SiO_5 + 3m\,SiO_2 =$$

$$= n\,Mg_{n-m}\,Fe_{2-n+m}Al_4Si_5O_{18} + \frac{2m}{3}O,$$

т. е. $Cor_f + Mt + Sill + Q = Cor_{>f}$ + кислород.

Поэтому равновесия железистого кордиерита с альмандином и отмеченные выше их экстремальные и близкие к ним состояния возможны лишь в восстановительных условиях, чем и объясняется сравнительная их редкость, так как минералообразование в фациях малой глубинности имеет место в относительно окислительной обстановке [19]. Большое влияние на равновесия кордиерита с магнетитом оказывает температура, с возрастанием которой химическая активность кислорода, как и других летучих компонентов, снижается, что благоприятствует смещению реакции вправо, т. е. образованию более железистых кордиеритов.

Особенно большое влияние на равновесия граната с кордиеритом оказывает марганцовистость пород. Это связано с тем, что содержание марганца в гранате во много раз выше, чем в кордиерите и других, находящихся с ним в равновесии, минералах (табл. 5). Поэтому с возрастанием

марганцовистости граната поля его устойчивости в различных парагенезисах расширяются, причем соответствующие линии моновариантных равновесий на диаграмме (рис. 7) смещаются вниз и влево. Гранат, таким образом, становится устойчивым в ассоциациях со все более магнезиальным кордиеритом. Парагенезисы сравнительно магнезиальных кордиеритов с гранатами, богатыми спессартиновой составляющей, широко распространены как в контактовых, так и в регионально-метаморфических комплексах. Нами они изучались в образцах биотит-гранат-кордиеритовых плагиогнейсов Срединного хребта Камчатки с водораздела рек Хейван и Халтун, представленных нам М. М. Лебедевым. В парагенезисах с гранатом ($N = 1{,}792$) с содержанием спессартина до 20% здесь ассоциируется кордиерит с $f = 25$ ($Ng = 1{,}552$; $Np = 1{,}541$). В других геохимических условиях при низком содержании марганца в подобных комплексах малой глубинности в парагенезисах с гранатом устойчивы только наиболее железистые кордиериты.

Таблица 5

Распределение марганца между гранатом и ассоциирующими с ним кордиеритом, гиперстеном и биотитом

№ п.п.	Минерал	MnO		f	Примечания
		вес. %	мол. колич.		
1	Гранат	0,98	14	81	Heald, 1950 [33]
	Кордиерит	0,06	1	42	
2	Гранат	0,38	6	60	Escola, 1952 [30]
	Кордиерит	0,02	0	26	
3	Гранат	0,64	9	54	
	Гиперстен	0,20	3	35	
4	Гранат	0,80	11	56	Howie, 1955 [35]
	Гиперстен	0,24	3	40	
5	Гранат	2,19	31	93	
	Гиперстен	0,94	13	73	
6	Гранат	0,85	12	77	
	Биотит	0,07	1	44	
7	Гранат	2,10	30	78	Полные анализы в табл. 1, (№ 1, 4, 2).
	Биотит	0,22	3	54	
8	Гранат	0,32	4	65	
	Биотит	0,01	0	35	

Возрастание марганцовистости граната смещает в область более магнезиальных составов его равновесия не только с кордиеритом, но и с другими минералами. Гранат при этом становится устойчивым во все более магнезиальных породах. Интересные данные в этом отношении приводятся Миаширо [37] по метаморфическим породам плато Абукума в Японии, где распространены силлиманит-биотитовые гнейсы с гранатом различной марганцовистости, причем сравнительно бедные марганцем гранаты (MnO = 2,87%; $f = 81$) ассоциируют с весьма железистыми биотитами ($f = 53$; MnO = 0,05%), тогда как марганцовистые гранаты (MnO = = 16,22%; $f = 86$) — с биотитами относительно магнезиальными ($f = 45$; MnO = 0,42%).

Заканчивая рассмотрение минеральных равновесий, хотелось бы подчеркнуть то значение, которые имеют использованные в этой работе методы

их изучения для уточнения и детализации системы метаморфических фаций и субфаций. Фациальный принцип, введенный Эскола [29], сыграл, как известно, огромную роль в развитии учения о метаморфизме. Согласно этому принципу, к минеральной фации относят все породы, образованные или перекристаллизованные в условиях, отвечающих определенному полю диаграммы давление — температура (P — T). Однако для построения такой даже качественной диаграммы термодинамических данных по породообразующим минералам обычно недостаточно, и это, как кажется, является основным препятствием для приложения фациального принципа к изучению горных пород. Использованные в этой работе диаграммы (и особенно P — μ_{H_2O}) могут служить в какой-то мере заменителями диаграммы P — T. Построение их производится на основе приложения к анализу метаморфических минеральных равновесий термодинамических потенциалов Д. С. Коржинского [8]. При наличии в системе минералов переменного состава построение этих диаграмм дает возможность выводить зависимости их состава в определенных парагенезисах от давления и температуры (μ_{H_2O}) и, таким образом, более обоснованно судить о геохимических условиях метаморфизма. Пределы устойчивости многих парагенезисов в отношении температуры и давления определяются экстремальными состояниями минеральных равновесий, как это было показано на примере парагенезисов кварц — биотит (рис. 4), гиперстен — кордиерит (рис. 5, 6) и др. Поэтому только с учетом этих состояний возможно определение границ, соответствующих этим парагенезисам минеральных фаций и субфаций.

Дальневосточный геологический институт СО АН СССР

Литература

1. Л. П. Бондаренко. Магнетитсодержащие и другие породы гранулитовой фации метаморфизма (район оз. Чудзь-явр на Кольском полуострове).— Труды Лабор. геологии докембрия, 1960, вып. 11.
2. В. И. Вернадский. История минералов земной коры, т. I, вып. 1. Научное хим. техн. изд-во, 1923.
3. А. Н. Заварицкий, В. С. Соболев. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. Госгеолтехиздат, 1961.
4. Д. С. Коржинский. Парагенетический анализ кварцсодержащих бедных кальцием кристаллических сланцев архейского комплекса Южного Прибайкалья.— Записки Всеросс. минер. об-ва, серия 2, 1936, ч. 65, вып. 2.
5. Д. С. Коржинский. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности.— Труды Ин-та геол. наук, 1940, вып. 12.
6. Д. С. Коржинский. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья.— Труды Ин-та геол. наук, петрогр. серия, 1947, вып. 29, № 10.
7. D. С. Коржинский. Факторы равновесия при метасоматозе.— Изв. АН СССР, серия геол., 1950, № 3.
8. Д. С. Коржинский. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
9. Д. С. Коржинский. Экстремальные состояния в системах с вполне подвижными компонентами.— Ж. физ. хим., 1958, т. XXXII, вып. 7.
10. Д. С. Коржинский. Дополнительные замечания об экстремальных состояниях.— Ж. физ. хим., 1960, т. XXXIV, вып. 7.
11. Д. С. Коржинский. Роль щелочности в образовании чарнокитовых гнейсов. В сб.: «Геология и петрология докембрия». Труды Вост.-Спб. геол. ин-та, серия геол., 1962, вып. 5.
12. В. П. Костюк. Парагенетический анализ кристаллических пород в Подолии в районе г. Винницы. Изд-во АН УССР, 1955.
13. В. П. Костюк. Минералогическая характеристика магматического граната в вулканитах Закарпатья. Минер. сб. Львовского геол. об-ва, 1958, № 12.
14. Е. И. Лавренко. Парагенетические соотношения в богатых глиноземом кристаллических сланцах и гнейсах Алданского комплекса.— Записки Всесоюзн. минер. об-ва, 1957, ч. 86, вып. 1.
15. А. А. Маракушев. Факторы минеральных равновесий при метаморфизме.— Геология и геофизика, 1961, № 4.

16. А. А. Маракушев. Парагенезисы пересыщенных глиноземом архейских кристаллических сланцев Алданского щита. В сб.: «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Изд-во АН СССР, 1961.
17. А. А. Маракушев. К методике изучения метаморфических комплексов.— Труды Уральского петрограф. совещания, 1962.
18. В. А. Николаев, В. В. Доливо-Добровольский. Основы теории процессов магматизма и метаморфизма. Гос. научн. техн. изд-во, 1961.
19. Н. В. Павлов, И. И. Чупрыкина. О магномагнетитах как индикаторах глубинности оруденения.— Докл. АН СССР, 1955, 104, № 2.
20. Н. П. Семененко, Н. И. Половко, Г. В. Жуков, В. Д. Ладиева, А. А. Макухина. Петрография железисто-кремнистых формаций Украинской ССР. Изд-во АН УССР, 1956.
21. В. С. Соболев. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовского Гос. ун-та, 1949.
22. В. С. Соболев. О давлении при процессах метаморфизма. В сб.: «Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд». Изд-во АН СССР, 1961.
23. А. В. Сторонкин. Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем. Изд. ЛГУ, 1948.
24. Ф. Тернер, Дж. Ферхуген. Петрология изверженных и метаморфических пород. ИЛ, 1961.
25. Annual Report of the Director of the Geophysical Laboratory.— Year-Book Carnegie Inst. Washington, 56—60, 1956—1962.
26. F. Barker. Phase relations in cordierite — garnet-bearing Kinsman quartz monzonite and the enclosing schist, Lovewell Mountain quadrangle, New Hampsbire.— Amer. Mineralogist, 1961, 46, 1166.
27. C. Burri, P. Parga. Neue Beiträge zur Kenntnis des granatführenden Cordieritandesites vom Hoyazo bei Nijar (Provinz Almeria, Spanien).— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1936, 16, 226—262.
28. A. B. Edwards. On the occurrence of almandine garnets in some devonian igneous rocks of Victoria.— Proc. Roy. Soc. Victoria, N. Ser., 1936, 49.
29. P. Escola. The mineral facies of rocks.— Norsk geol. tidsskr., 1921, 6, 143.
30. P. Escola. On granulites of Lapland.— Amer. J. Sci., 1952. Bowen volume, pt I, 133.
31. R. E. Follinsbee. Optic properties of cordierite in relation to alkalies in the cordierite-beryl structure.— Amer. Mineralogist, 1941, 26, 485.
32. V. M. Goldschmidt. Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet.— Vidensk. Skr., Math.-naturk., 1911, Kl. N. 1.
33. M. T. Head. Structure and petrology of the Lovewell Mountain quadrangle New Hampshire.— Bull. Geol. Soc. America, 1950, 61. 43—89.
34. A. Hietanen. Kyanite-garnet gedritite near Orofino, Idaho.— Amer. Mineralogist, 1959, 44, 539.
35. R. A. Howie. The geochemistry of the charnokite series of Madras, India,— Trams. Roy. Soc. Edinburgh, 1955, 62, pt III, 725.
36. R. A. Howie, A. P. Subramanian. The paragenesis of garnet in charnockite, enderbite and related granulites.— Mineral. Mag., 1957, 31, N 238.
37. A. Miyashiro. Calcium-poor garnet in relation to metamorphism.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, 4, 179.
38. A. Miyashiro. Pyralspite garnets in volcanic rocks.— J. Geol. Soc. Japan, 1955, 61, 463.
39. I. Naidu. Minerals of charnockites from India.— Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1954, 34.
40. H. Ramberg. The origin of metamorphic and metamosomatic rocks. Univ. Chicago Press, 1952.
41. H. Ramberg. Chemical bonds and distribution of cations in silicates.— J. Geol. 1952, 60.
42. H. Ramberg, G. Devore. The distribution of Fe^{++} and Mg^{++} in coexisting olivines and pyroxenes.— J. Geol., 1951, 59, N 3.
43. B. R. Rao. Thr Charnockite rocks of Mysore.— Bull. Mysore Geol. Dept., 1945, N 18.
44. H. Shibata. Graphic intergrowth of cordierite and quartz in pegmatites from Sasago and Dosi, province of Kai, Japan.— Japan. Geol. and Geogr., 13, 205—229.
45. N. J. Snelling. Notes on the petrology and mineralogy of the Barrovian metamorphic zones.— Geol. Mag., 1957, 94, N 4.
46. M. Yamasaki. Garnets from volcanic rocks.— J. Geol. Soc. Japan, 1958, 64, N 759.
47. H. S. Yoder. Almandite garnet stability.— Amer. Mineralogist, 1955, 40, 3—4.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

П. Дж. Вилли (США)

ПРИЛОЖЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ К МЕТАМОРФИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ

ВВЕДЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований простых реакций можно использовать для оценки температур и давлений при метаморфизме. Однако хорошо известно, что положение метаморфических реакций диссоциации на PT-диаграмме зависит от состава и давления порового раствора, а эти параметры в свою очередь могут быть тесно связаны с процессами метаморфизма. Относительно роли поровых растворов имеется много точек зрения, которые влияют на оценки температур метаморфизма. Используя в качестве основы доступные экспериментальные данные, можно получить значения температур для некоторых метаморфических реакций, отличающиеся друг от друга более чем на 200°.

Недавно автор [31] привел сравнительные данные для систем $MgO - CO_2 - Ar$ и $MgO - CO_2 - H_2O$ и рассмотрел влияние различных процессов на температуры и общий характер реакций диссоциации. Позже в качестве петрогенетической модели, развивающей петрогенетическую диаграмму Боуэна [4], рассматривалась система $MgO - CO_2 - H_2O$ [32]. Данные по фазовым равновесиям были представлены таким образом, чтобы можно было учесть не только давление и температуру, но и процессы метаморфизма. Очевидно, что пока не понят сам процесс, нельзя успешно пользоваться экспериментальными данными для оценки метаморфических температур. Очень большие расхождения в значениях температур, возникающие в результате различной трактовки метаморфических процессов, делают бесплодными наши попытки измерить условия реакций экспериментально с точностью до $\pm 5°$. Будучи одним из исследователей, посвятивших себя экспериментальной работе и желающих видеть успешное использование экспериментальных данных, автор полагает, что имеет смысл подчеркнуть существование двух школ, по-разному трактующих метаморфические процессы. Цель настоящей работы — описать метод, который мог бы помочь в решении вопроса, какой из этих процессов является определяющим при метаморфизме различного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДИАГРАММЫ

Экспериментальные данные обычно получаются при четко определенных условиях, и их можно применять только к процессам, протекающим в таких же условиях. Следовательно, непосредственное приложение их к метаморфическим реакциям ограничено. Экспериментальные результаты можно представить в удобном виде на PT-проекции; моновариантные кривые реакций на этой проекции, отражающие равновесие твердых фаз с

однокомпонентной паровой фазой, составляют петрогенетическую диаграмму Боуэна [4], которая рассматривается в следующем разделе. Моновариантные реакционные кривые и дивариантные поверхности, определенные в присутствии смеси летучих, смещаются в сторону более низких температур [10, 12, 31] и отличаются от кривых петрогенетической диаграммы. Каждую группу экспериментальных кривых и поверхностей, соответствующую определенным экспериментальным условиям, можно назвать экспериментальной диаграммой. Это вполне однозначный термин, которому не приписывается никакое петрогенетическое значение.

Большинство имеющихся экспериментальных данных касается систем с паровой фазой, состоящей по существу из одного летучего компонента, с давлением паровой фазы (P_f), равным давлению на кристаллические фазы (P_s). Реакции дегидратации были изучены в присутствии H_2O, а реакции декарбонатизации — в присутствии CO_2. Недавно были исследованы несколько систем с паровой фазой, состоящей из двух компонентов, например $H_2O + Ar$, $CO_2 + Ar$ или $H_2O + CO_2$. Хотя эти эксперименты были выполнены в закрытых системах, полученные данные по фазовым соотношениям позволяют оценить природу некоторых реакций в открытых условиях. Эти вопросы недавно рассматривались автором [31]. Гринвуд [9] опубликовал предварительные результаты экспериментов с $P_f < P_s$. Благодаря все увеличивающимся возможностям экспериментальной методики можно ожидать в ближайшее время получения многих экспериментальных диаграмм.

ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКАЯ ДИАГРАММА И ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

В результате прогрессивного метаморфизма происходят реакции дегидратации, декарбонатизации и некоторые другие, не сопровождающиеся выделением летучих компонентов (реакции твердое — твердое). Петрогенетическая диаграмма Боуэна [4] является PT-проекцией с моновариантными кривыми для этих реакций, происходящих в присутствии «чистых» паровых фаз (H_2O для реакций дегидратации и CO_2 для реакций декарбонатизации) с давлением паровой фазы, равным общему давлению ($P_f = P_s$). Она является проекцией на плоскость PT отдельных частей двух экспериментальных диаграмм: одна для паровой фазы состава H_2O, другая — для состава CO_2. Моновариантные кривые для трех типов реакций приведены на рис. 1.

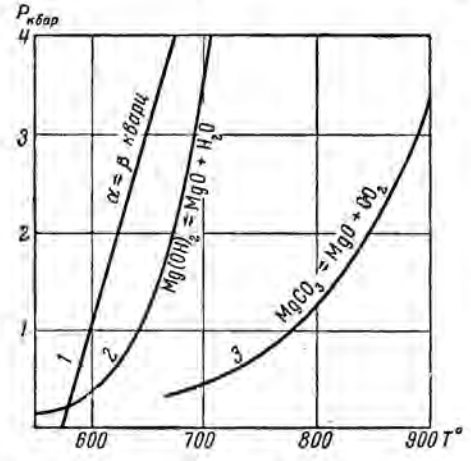


Рис. 1. Моновариантные PT-кривые для трех типов реакций, представленных на петрогенетической диаграмме.

1 — реакция твердое — твердое, по [33]; *2* — реакция дегидратации, по [24]; *3* — реакция декарбонатизации, по [13]

Боуэн ясно показал, что эти реакционные кривые представляют верхние температурные пределы устойчивости отдельных минералов или минеральных ассоциаций и что при соответствующих условиях метаморфизма реакции могли бы проходить при более низких температурах. Петрогенетическую диаграмму использовали широко, но она полезна только в пределах ограниченных условий, определенных Боуэном. В противном случае она потеряет какое-либо петрогенетическое значение.

H_2O и CO_2, вероятно, наиболее распространенные компоненты поровых растворов, причем в пелитовых породах преобладает H_2O, а в карбонатных — CO_2. Таким образом, в случае $P_f \doteq P_s$ основными являются три переменные: P, T и вариации относительного содержания H_2O и CO_2 в поровых растворах. Влияние этих трех переменных на реакции можно иллюстрировать графически на объемной модели с взаимноперпендикулярными осями, соответствующими температуре, давлению и составу растворов. На этой петрогенетической модели (рис. 2) можно показать значительно более широкие пределы условий (и экспериментальных и метаморфических), чем на петрогенетической диаграмме [32].

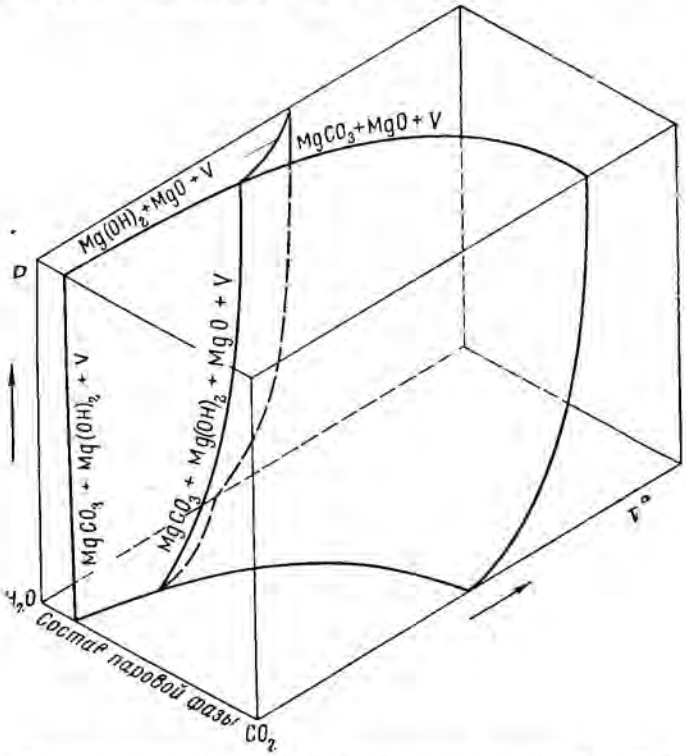


Рис. 2. Петрогенетическая модель, схематически иллюстрирующая положение поверхностей и линий реакций для системы $MgO—CO_2—H_2O$. Три дивариантные поверхности пересекаются по моновариантной линии и делят модель на три двухфазовых объема

На рис. 2 показаны реакции в системе $MgO — CO_2 — H_2O$ [30]. Одна грань этой модели является PT-плоскостью для реакций, протекающих в присутствии чистой H_2O, а противоположная — PT-плоскостью для реакций с участием чистой CO_2. Эти две плоскости соединены осью составов паровой фазы от 100% H_2O до 100% CO_2. На соответствующие грани спроектированы моновариантные кривые реакций диссоциации брусита и магнезита, которые соответствуют кривым на петрогенетической диаграмме (рис. 1). Внутри модели эти реакции характеризуются дивариантными поверхностями, связывающими давления и температуры, при которых они происходят, с составом паровой фазы. По мере того как увеличивается пропорция летучего компонента, не участвующего в реакции, эти поверхности, исходя из моновариантных кривых систем, спускаются в область более низких температур. Дивариантные поверхности пересекаются по моновариантной кривой, достаточно близкой к краевой систе-

ме с чистой H_2O, которая отражает равновесное сосуществование четырех фаз:

$$MgCO_3 + Mg(OH)_2 + MgO + \text{пар}.$$

От этой линии в область более низких температур отходит третья поверхность, представляющая сосуществование трех фаз:

$$MgCO_3 + Mg(OH)_2 + \text{пар}.$$

Эта поверхность отличается по форме от первых двух, так как последняя реакция не является реакцией диссоциации. Эти три поверхности делят модель на три двухфазовых объема, определяющих пределы давлений, температур и составов паровой фазы, в которых сосуществуют в равновесии $MgCO_3$ + пар, $Mg(OH)_2$ + пар или MgO + пар. Эта петрогенетическая модель построена на основании экспериментальных диаграмм, полученных для различных *PT*-сечений с известной пропорцией H_2O и CO_2 в паровой фазе.

Как описано в статье [33], плоскость CO_2 в петрогенетической модели соответствует реакциям декарбонатизации в присутствии чистой CO_2, но смещение по оси составов паровой фазы может отражать добавление не только одной H_2O, но и ее вместе с другими летучими компонентами, также не участвующими в реакциях декарбонатизации. Точно также и изменение условий реакций дегидратации можно рассматривать как результат добавления CO_2 и других, не участвующих в реакциях летучих компонентов. Таким образом, в этой петрогенетической модели можно изображать влияние не только H_2O и CO_2, но и других компонентов порового раствора, пока они не реагируют с кристаллическими фазами.

Таким же способом в петрогенетической модели могут быть построены линии и поверхности любых реакций дегидратации и декарбонатизации. Форму поверхностей диссоциации можно рассчитать термодинамически или изучить экспериментально. Гринвуд [10] использовал оба эти метода применительно к реакции диссоциации анальцима. Маловероятно, чтобы его результаты, полученные для диссоциации анальцима в присутствии H_2O и Ar, заметно отличались от результатов для случая с H_2O и CO_2 (по крайней мере в тех пределах, в которых CO_2 не реагирует с анальцимом). Поэтому полученную Гринвудом поверхность диссоциации можно использовать в петрогенетической модели.

Реакции твердое — твердое не зависят от состава поровых растворов, и на обеих *PT*-гранях петрогенетической модели они показаны моновариантными линиями, соответствующими линиям петрогенетической диаграммы (рис. 1). Внутри модели этим реакциям соответствуют поверхности, параллельные оси составов пара и перпендикулярные *PT*-плоскостям. Так, например, поверхность α — β-превращения в кварце пересекает модель без всякого изменения давления и температуры, независимо от вариаций состава порового раствора.

Боуэн [4] высказывал идею построения петрогенетической диаграммы, на которой реакционные кривые разделили бы *PT*-плоскость на сеть минеральных ассоциаций. Построение такой петрогенетической модели приведет к выделению в объеме внутри модели отдельных участков, разделенных реакционными поверхностями; каждому участку будет соответствовать минеральная ассоциация, которая могла бы существовать в данных пределах температуры и давления в присутствии порового раствора с ограниченным изменением состава. Относительное положение этих ассоциаций на *PT*-проекции могло бы заметно отличаться от их положения на петрогенетической диаграмме, и даже в модели могли бы образоваться области стабильного существования минеральных ассоциаций, совершенно не встречающихся на петрогенетической диаграмме. Петрогенетическая модель графически показывает, что метаморфические реакции могут осуществляться тремя путями: из области устойчивости одной ассоциации

в область другой ассоциации можно перейти в результате изменения температуры, давления или состава порового раствора. Примеры реакций этих типов рассмотрены в статье автора [32].

Боуэн [4] подчеркивал, что на петрогенетической диаграмме представлены лишь предельные условия метаморфизма и что она определяет только верхние температурные пределы устойчивости минералов или минеральных ассоциаций. Две причины могут вызвать понижение температуры реакций диссоциации в метаморфических условиях по сравнению с указанными на петрогенетической диаграмме. Во-первых, в случае $P_f = P_s$, понижение температур может быть вызвано тем, что поровый раствор содержит более одного компонента; эти условия иллюстрирует петрогенетическая модель. Во-вторых, этот же эффект наблюдается в случае, если давление на поровый раствор меньше, чем литостатическое давление на кристаллические фазы (поровый раствор может быть «чистым» и «грязным»). Обе эти причины понижают химический потенциал или летучесть реагирующих летучих компонентов, участвующих в реакции диссоциации, по сравнению с максимальными значениями, соответствующими петрогенетической диаграмме. В свою очередь, это понижает температуру реакции. Это изменение в условиях реакции можно представить дивариантными поверхностями, отходящими в область более низких температур от моновариантных кривых на петрогенетической диаграмме.

Если имеются достаточные экспериментальные и теоретические данные, то в петрогенетической модели можно будет построить дивариантные поверхности с линиями равных химических потенциалов или летучестей CO_2 для реакций декарбонатизации и с линиями равных химических потенциалов или летучестей H_2O для реакций дегидратации. Для реакций, в которых участвуют соединения, содержащие железо, можно было бы построить линии равных летучестей кислорода. Кроме того, на поверхностях можно показать линии равных равновесных давлений (в соответствии с методом, использованным Гринвудом). Рассмотренная петрогенетическая модель относится к условиям $P_f = P_s$. Однако если на дивариантных поверхностях показать линии равных летучестей, то она и при условии $P_f < P_s$ по существу представит такую же информацию, как и диаграммы, на которых по третьей оси отложены химический потенциал, осмотическое давление или равновесное давление. Петрогенетическая модель тем и привлекательна, что она в одной простой схеме отражает комбинацию всех этих сведений так же, как и состав паровой фазы. С помощью этой модели могут быть рассмотрены метасоматические процессы с миграцией H_2O и CO_2, но миграцию и реакции других компонентов учесть нельзя. Для исследования процессов с участием других подвижных компонентов необходимы диаграммы химических потенциалов, выведенные Д. С. Коржинским [2].

В настоящее время накопилось так много экспериментальных данных, характеризующих кривые на петрогенетической диаграмме, что невольно возникает желание использовать эти результаты для расчета значений P и T для изоград и границ фаций (см., например, главу V в книге Файфа, Тернера и Ферхугена [8]). По общему признанию такие расчеты являются ориентировочными, так как кривые на петрогенетической диаграмме соответствуют условиям, которые не могут быть получены при метаморфизме. Эти условия зависят от характера процессов метаморфизма, а эти процессы еще со всей ясностью не расшифрованы.

МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Причинами метаморфизма являются изменения температуры, давления и действие поровых растворов. Имеются доказательства, что одинаковая последовательность реакций может быть получена двумя путями: 1) в результате увеличения температуры вследствие захоронения в земной коре

(с одновременным увеличением давления) или вблизи магматических интрузий и 2) в результате изменения количества или состава порового раствора при постоянных температуре и давлении [1, 2, 34, 37]. Эти два процесса можно проиллюстрировать на петрогенетической модели [32]. Некоторые авторы полагают, что без значительной циркуляции химически активных поровых растворов метаморфизм вообще невозможен [2, 26]. Метаморфизм рассматривался также как спонтанный экзотермический процесс с реакциями, стимулируемыми кинетическими факторами. Предполагается, что химическая энергия метаморфизма черпается из солнечной энергии, накопленной в породах в процессах выветривания [25, 19]. Аргументы против этого были приведены в статье Рамберга, Беннингтона и Викса [23].

За исключением гипотезы, придающей большое значение солнечной энергии, различия представлений о метаморфических процессах основаны, главным образом, на разной интерпретации роли, которую играет поровый раствор, особенно на оценках состава, подвижности и давления порового раствора при метаморфизме. Некоторые представления и интерпретации рассмотрены ниже.

Состав порового раствора. Состав порового раствора зависит от геологической обстановки. Главным компонентом в реакциях дегидратации является, вероятно, H_2O, а в реакциях декарбонатизации — CO_2 [29], но мы не можем принять, что поровый раствор является всегда «чистым», т. е. состоящим из одного компонента [27, 2]. Вероятно, он постоянно содержит H_2O, CO_2, щелочи и небольшие количества других компонентов.

Подвижность порового раствора. Степень, в которой метаморфические системы являются открытыми для компонентов порового раствора, была предметом многих недавних дискуссий. Несколько примеров покажут расхождение во взглядах по этому поводу.

Эскола [6] рассматривал минеральные парагенезисы с точки зрения установления равновесия, по существу, в закрытых системах, но он считал H_2O исключительным компонентом, присутствующим всегда в избытке. Харкер [11] придерживался таких же взглядов. Йодер [34, 35] предполагал, что содержание H_2O в породах могло бы быть критической переменной. Коржинский [1, 2], изучавший открытые системы, ввел представления о вполне подвижных компонентах, химические потенциалы которых контролируются внешними условиями и не зависят от реакций, проходящих в самой системе. Подобным образом рассматривал открытые системы Томпсон [27]. Исследование сланцев Вермонта, проведенное Ценом [36], показало, что породы могли быть в процессе метаморфизма открыты для H_2O и CO_2. Более поздняя его работа [38] о пирофиллитовых месторождениях Северной Каролины позволила считать, что эти породы были закрытой системой для H_2O. Многие породы, в которых важным компонентом является железо, по-видимому, остаются при метаморфизме закрытыми относительно кислорода [15, 28, 5]. Кранк [18] привел доказательства, предполагающие, что при метаморфизме железистых формаций породы ведут себя как закрытые системы в отношении H_2O и CO_2.

Давление порового раствора. Основой понимания нами метаморфических процессов служит знание давления порового раствора при метаморфизме.

P_f может иметь любое значение между P_s и нулем ([20], стр. 261—265), также можно себе представить и условия $P_f > P_s$. Однако обычно предполагают, что метаморфические условия соответствуют либо случаю $P_f = P_s$, либо $P_f < P_s$ с довольно низким значением P_f.

Многие (например, Йодер [35]; Файф, Тернер и Ферхуген [8]; Д. С. Коржинский [2]; Гринвуд [10]) придерживаются взгляда, что

$P_f = P_s$, и концепция Эскола об избытке H_2O приложима приблизительно этим условиям. Если поровый раствор «чистый», то метаморфические реакции происходят так, как показано на петрогенетической диаграмме (рис. 1 и 4, *а*). Однако поскольку поровые растворы, вероятно, «грязные», температуры реакций диссоциации, видимо, будут несколько более низкими, как это следует из петрогенетической модели. Если обычным условием метаморфизма считать $P_f = P_s$, то летучие, выделяющиеся в реакциях, должны иметь возможность диффундировать из реагирующей системы способом, аналогичным описанному Йодером [35]. Это предполагает, что изменения в окружающей среде также могут вызвать миграцию компонентов порового раствора в породы, подвергающиеся метаморфизму. Если же обычными условиями метаморфизма считать $P_f < P_s$, то летучие, выделяющиеся в реакциях диссоциации, должны очень легко удаляться из системы. Они могут диффундировать прочь почти полностью, так что P_f становится очень низким ([3], стр. 287), причем этот процесс определяется региональным характером градиентов химических потенциалов [22, 27]. Для характеристики этих условий имеются только предварительные экспериментальные данные [9], но термодинамические расчеты показывают, что реакции дегидратации и декарбонатизации имеют отрицательный наклон на PT-диаграмме, как показано на рис. 3 ([3], стр. 287; [16, 27]). Экспериментальная диаграмма для условий $P_f < P$ может, таким образом, в значительной степени отличаться от петрогенетической диаграммы и от большинства экспериментальных диаграмм с $P_f = P_s$. PT-кривые для реакций диссоциации могут сместиться в область более низких температур, чем на петрогенетической диаграмме. В то же время кривые реакций твердое — твердое могут оставаться почти в одном и том же положении на всех PT-диаграммах (см. рис. 4).

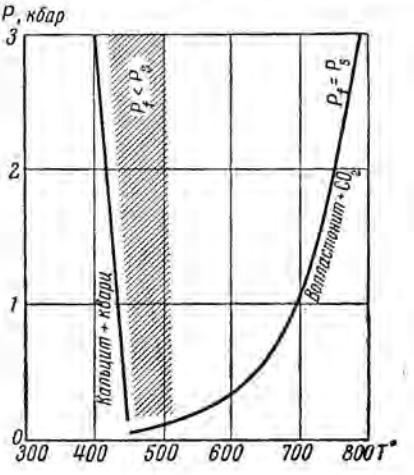


Рис. 3. Влияние давления порового раствора на реакцию $CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$, по [3]. Если $P_f = P_s$, реакция описывается высокотемпературной кривой, принадлежащей петрогенетической диаграмме [14]. Если CO_2 удаляется из системы, $P_f < P_s$, реакция описывается более низкотемпературной кривой. Согласно Барту ([3], стр. 105) реакция для большинства пород, вероятно, характеризуется диапазоном условий, показанным на рисунке заштрихованной областью

Роль порового раствора. Поровый раствор рассматривается как важный катализатор, но в представлениях относительно других его функций при метаморфизме существует множество оттенков. В общем можно выделить две группы представлений. Согласно одной, которая соответствует в о б щ е м условиям $P_f = P_s$, метаморфизм можно рассматривать как реакцию между минералами в породах и поровым раствором, а миграция компонентов порового раствора считается по крайней мере такой же важной причиной метаморфизма, как температура и давление ([8], стр. 192; [2, 26]). Согласно другому взгляду, который соответствует в о б щ е м условиям $P_f < P_s$, поровый раствор должен удаляться из пород. Хотя поровый раствор и может еще играть очень большую роль в этих условиях, она, вероятно, меньше, чем в случае $P_f = P_s$. Эта роль может быть подчинена роли возрастающих температуры и давления. Наиболее значительно различие между этими двумя точками зрения проявляется в случае, когда

хотят вскрыть причины метаморфизма; это различие становится существенным, если к метаморфическим реакциям применяются экспериментальные данные. Его можно вскрыть, проведя сравнение детальных анализов минеральных парагенезисов с результатами экспериментальных исследований, что будет рассмотрено далее.

МЕТАМОРФИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ И ОСВЕЩЕНИЕ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Одна из целей петрологов — определить на PT-диаграмме относительное расположение природных метаморфических реакций ([8], стр. 20). Минеральные парагенезисы, устойчивые в пределах полей между линия-

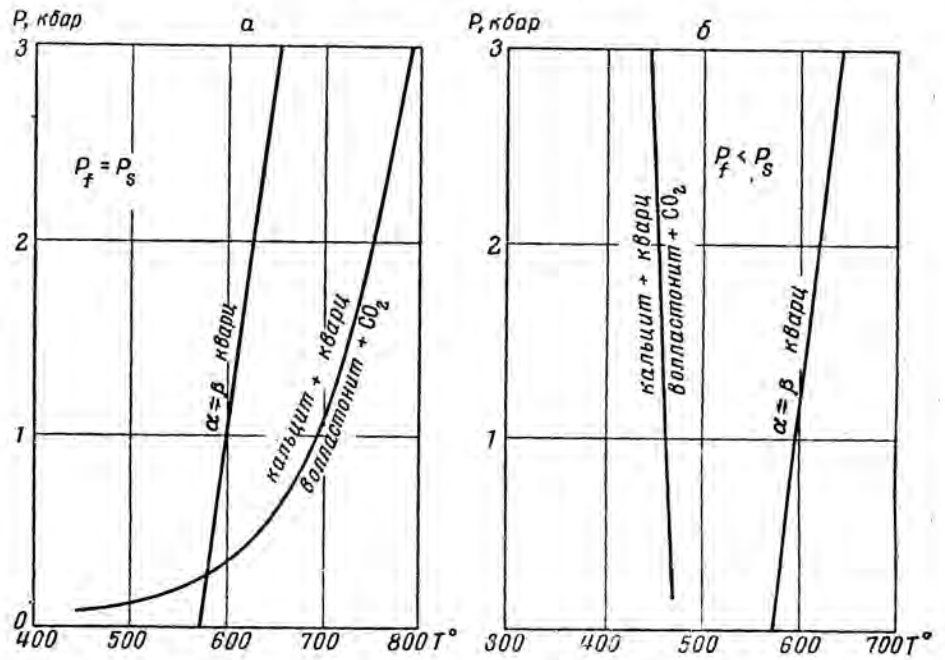


Рис. 4. Реакции $CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$ (по [14] и [3]) и α-кварц = β-кварц (по [33]).

Кривые, иллюстрирующие приблизительное положение реакций на метаморфической диаграмме, если условия метаморфизма соответствуют: $а$ — $P_f = P_s$ (петрогенетическая диаграмма), $б$ — $P_f < P_s$. Относительное положение реакций изменяется в зависимости от давления порового раствора

ми, которые характеризуют отдельные реакции, представляют собой метаморфические фации или субфации. Некоторые исследователи стремились любую PT-диаграмму такого типа описывать как петрогенетическую (см., например, работу Фрэнсиса [7]). Однако как упоминалось выше в связи с рассмотрением способа представления экспериментальных данных, неосмотрительное пользование термином «петрогенетическая диаграмма» должно привести к путанице. Во избежание этого мы предлагаем называть PT-диаграмму, представляющую реакции, допускаемые для метаморфизма, но не учитывающую такие переменные, как давление порового раствора, его состав, подвижность и т. д., *метаморфической диаграммой*. Во многих отношениях более подходящим был бы термин «петрогенетическая диаграмма», но последний был раньше предложен для предельных условий.

В случае $P_s = P_f$ метаморфическая диаграмма должна иметь такой же общий характер, как и петрогенетическая, но реакции диссоциации

должны иметь несколько пониженные температуры в соответствии с составом порового раствора (рис. 2 и 4, *а*), Для условий $P_f < P_s$ метаморфическая диаграмма должна заметно отличаться от петрогенетической, так как температура реакций диссоциации будет значительно более низкой (рис. 4, *б*). Этот случай рассмотрен в интересной статье Фрэнсиса [7], который построил метаморфическую диаграмму для регионально метаморфизованных пород Шотландских островов, принимая $P_f < P_s$.

В своих «Вводных замечаниях к петрогенетической диаграмме» Файф, Тернер и Ферхуген ([8], стр. 20) пишут: «В классификации глубинных зон Грубенмана и в классификации фаций Эскола минеральные ассоциации располагаются по классам в зависимости от химического состава и степени метаморфизма (как показывают, в первую очередь, полевые соотношения)... Боуэн подчеркивает необходимость построения петрогенетической диаграммы, на которой экспериментально определенные кривые метаморфических реакций будут обязательно нанесены в координатах давление — температура. Две схемы будут совершенствоваться на основании независимо определенных данных геолого-петрографических наблюдений и физико-химических экспериментальных данных. *Целью всех изучающих петрологию должно быть совмещение этих двух диаграмм*» (курсив мой.— *П. В.*).

Первая диаграмма является метаморфической диаграммой, а вторая — петрогенетической. Эти две диаграммы могут быть успешно сопоставлены только в том случае, если известно, что поровый раствор является «чистым» и $P_f = P_s$. Однако многие исследователи полагают, что метаморфизму больше отвечают условия $P_f < P_s$. Чтобы различия между этими двумя условиями стали ясны, необходимо сравнить метаморфические диаграммы не только с петрогенетической, но также и со всеми доступными экспериментальными. Сравнивая метаморфические и экспериментальные диаграммы и находя наиболее близкие друг к другу пары, мы можем в конце концов определить, какие из переменных имели наибольшее значение в данной природной системе. А затем непосредственно на соответствующих экспериментальных диаграммах могут быть прочитаны значения давлений и температур и, возможно, даже состав порового раствора для различных частей метаморфической диаграммы.

Критическим для выяснения, какие условия имели место при метаморфизме: $P_f = P_s$ или $P_f < P_s$,—является относительное положение на экспериментальных и метаморфических диаграммах реакций диссоциации и твердое— твердое. Реакции твердое — твердое относительно независимы от порового раствора, тогда как положение реакций диссоциации может изменяться более чем на 200° между этими двумя предельными условиями (рис. 3). Если бы метаморфические условия соответствовали случаю $P_f < P_s$, то относительное положение реакций диссоциации и твердое — твердое на метаморфической диаграмме могло бы отличаться от их положения на петрогенетической диаграмме. Иллюстрацией этого является рис. 4, который показывает положение кривых превращения кварца (твердое — твердое) и реакции образования волластонита (диссоциации) для условий $P_f = P_s$ и $P_f < P_s$. В работе Кеннеди [17] рассматривается практическое использование такой диаграммы для объяснения реакций образования волластонитового скарна. Он рассматривал пересечения PT-кривых для конкретных пар реакций, приведенных на рис. 4.

Если имеются указания, что нормальным условием метаморфизма является равенство давлений $P_f = P_s$, то петрогенетическая модель позволяет получить сведения о составе и подвижности порового раствора. Например, если есть признаки начала данной реакции диссоциации в породах более низкой степени метаморфизма, чем характерные для этой реакции в «чистых» условиях, то можно предполагать присутствие «грязного» порового раствора, изменяющего состав в течение реакции [31, 32].

Заключение

Температура, при которой происходят многие метаморфические реакции, зависит от типа процесса метаморфизма. По этим причинам до тех пор, пока прогресс экспериментальных исследований не обеспечит лучшие оценки температур, преобладающих при метаморфизме, мы не сможем продвинуться в выяснении характерных особенностей этих процессов. Сравнивая метаморфические и экспериментальные диаграммы, можно выяснить, какая интерпретация поведения порового раствора более правильная. Как только будет оценено относительное давление и роль порового раствора в региональном масштабе, можно будет разобраться в деталях поведения раствора в отдельных участках, сравнивая характер отдельных реакций в породах с их условиями, полученными экспериментально, например, пользуясь петрогенетической моделью. Особое значение имеют исследования условий начала реакций, ретроградных реакций и применения минералогического правила фаз для открытых и закрытых систем к минеральным парагенезисам. Если мы располагаем приемлемой упрощенной схемой процессов минералообразования, то экспериментальные диаграммы дают возможность оценить температуру и давление, при которых они происходят. Самая большая ценность экспериментальных исследований в петрологии заключается в том, что они остаются иллюстрацией различных процессов, которые могли бы привести к определенному конечному состоянию.

Я хочу поблагодарить Х. Л. Барнса, Дж. Э. Чиннера, Т. Н. Клиффорда, Х. И. Древера, Р. Джонстона, У. С. Маккензи, О. Ф. Таттла и Л. С. Уолтера за весьма полезное обсуждение материалов этой работы на различных стадиях ее подготовки. Дж. Л. Хаас мл. любезно вычертил диаграммы. Идеи, о которых говорилось в работе, являются результатом экспериментальных исследований, поддержанных Отделом научных и промышленных исследований (в Университете г. Лидса, Англия) и Национальным научным фондом.

Отдел минералогии, Пенсильванский государственный университет, Юниверсити Парк, Пенсильвания

Литература

1. Д. С. Коржинский. Подвижность и инертность компонентов при метасоматозе. — Изв. АН СССР, серия геол., 1936, № 1 (цитируется по [2]).
2. Д. С. Коржинский. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. Изд-во АН СССР, 1957.
3. T. F. Barth. Theoretical petrology. Wiley and Sons, Inc., N. Y., 1952.
4. N. L. Bowen. Progressive metamorphism of siliceous limestone and dolomite.— J. Geol., 1940, 48, 225—274.
5. G. A. Chinner. Pelitic gneisses with varying ferrous/ferric ratios from Glen Clover, Angus, Scotland.— J. Petrol., 1960, 1, 189—217.
6. P. Eskola. The mineral facies of rocks.— Norsk geol. tidsskr., 1920, 6, 143—194.
7. G. H. Francis. Facies boundaries at the middle grades of regional metamorphism.— Geol. Mag., 1956, 93, 353—368.
8. W. S. Fyfe, F. J. Turner, J. Verhoogen. Metamorphic reactions and metamorphic facies.— Mem. Geol. Soc. America, 1958, 73.
9. H. J. Greenwood. Water pressure and total pressure in metamorphic rocks.— Year.-Book Carnegie Inst. Washington, 1960, 59, 58—63.
10. H. J. Greenwood. The system $NaAlSi_2O_6$ — H_2O — argon: total pressure and water pressure in metamorphism.— J. Geophys. Res., 1961, 66, 3923—3946.
11. A. Harker. Metamorphism. 1st ed. Methuen, London, 1932.
12. R. I. Harker. The system MgO — CO_2 — A and the effect of inert pressure on certain types of hydrothermal reaction.— Amer. J. Sci., 1958, 256, 128—138.
13. R. I. Harker, O. F. Tuttle. Studies in the system CaO—MgO — CO_2. Pt. 1. The thermal dissociation of calcite, dolomite and magnetite.— Amer. J. Sci., 1955, 253, 209—224.

14. R. I. Harker, O. F. Tuttle. Experimental data on the P_{CO_2} T curve for the reaction: calcite + quartz = wollastonite + carbon dioxide.— Amer. J. Sci., 1956, 254, 239—256.
15. H. L. James, A. L. Howland. Mineral facies in iron-and silica-rich rocks. (Abstr.).— Bull. Geol. Soc. America, 1955, 66, 1580—1581.
16. J. Johnston, P. Niggli. The general principles underlying metamorphic processes.— J. Geol., 1913, 21, 481—516, 588—624.
17. W. Q. Kennedy. The formation of a diffusion reaction skarn by pure thermal metamorphism.— Mineral. Mag., 1959, 32, 244, p. 26—31.
18. S. H. Kranck. A study of phase equilibria in a metamorphic iron formation.— J. Petrol., 1961, 2, 137—184.
19. V. I. Lebedev, N. V. Belov. Chemical energy and metamorphism.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, 348.
20. B. Mason, Principles of geochemistry. 2nd ed. Wiley and Sons Inc., N. Y., 1958.
21. R. F. Mueller. Oxidation in high temperature petrogenesis.— Amer. J. Sci., 1961, 259, 460—480.
22. H. Ramberg. The origin of metamorphic and metasomatic rocks. Univ. Chicago Press, 1952.
23. H. Ramberg, K. O. Bennington. W. F. Weeks. Chemical energy and metamorphism; a discussion.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 11, 196—199.
24. D. M. Roy, R. Roy. A re-determination of equilibria in the system MgO — H_2O and comments on earlier work.— Amer. J. Sci., 1957, 255, 573—582.
25. V. A. Saull. Chemical energy and metamorphism.— Geochim. et cosmochim. acta, 1955, 8, 86—106.
26. N. P. Semenenko. Theory of metamorphism of mobile zones.— 21st Sess. Internat. Geol. Congr., Copenhagen, Repts, 1960, 14, 62—71.
27. J. B. Thompson. The thermodynamic basis for the mineral facies concept.— Amer. J. Sci., 1955, 253, 65—103.
28. J. B. Thompson. The graphical analysis of mineral assemblages in pelitic schists. — Amer. Mineralogist, 1957, 42, 842—858.
29. F. J. Turner, J. Verhoogen. Igneous and metamorphic petrology. McGraw-Hill Book Co., 1961.
30. L. S. Walter, P. J. Wyllie, O. F. Tuttle. The system MgO — CO_2 — H_2O at high pressures and temperatures.— J. Petrol., 1962, 3, 49—64.
31. P. J. Wyllie. The effect of inert volatiles on metamorphic dissociation reactions.— Mineral. Mag., 1962, 33, 9—25.
32. P. J. Wyllie. Petrogenetic model, an extension of Bowen's concept of a grid.— Geol. Mag., 1962, 99, 558—569.
33. H. S. Yoder. High-low quartz inversion up to 10,000 bars.— Trans. Amer. Geophys. Union, 1950, 31, 827—835.
34. H. S. Voder. The MgO — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O system and the related metamorphic facies.— Amer. J. Sci., 1952, Bowen Volume, 569—627.
35. H. S. Yoder. Role of water in metamorphism.— Geol. Soc. America. Spec. Paper 62, 1955, 505—523.
36. E. Zen. Metamorphism of lower paleozoic rocks in the vicinity of the Taconic Range in west-central Vermont.— Amer. Mineralogist, 1960, 45, 129—175.
37. E. Zen. The Zeolite facies: an interpretation,— Amer. J. Sci., 1961a, 259, 401—409.
38. E. Zen. Mineralogy and petrology of the system Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O in some pyrophyllite deposits of North Caroline.— Amer. Mineralogist, 1961, 46, 52—66.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II

1964

Такео Ватанабе (Япония)

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЦИКЛЫ И КОНЦЕНТРАЦИЯ БОРА В ЗЕМНОЙ КОРЕ

ВВЕДЕНИЕ

С тех пор, как Гольдшмидт и Петерс [15] впервые рассмотрели общие проблемы геохимии бора, данные о цикле бора в земной коре были значительно пополнены благодаря энергичным исследованиям Ландергрена [18, 19], Ранкама и Сахама [23], Хардера [16, 17], В. Л. Барсукова [1—4] и других. Важность эндогенных процессов была недавно ясно подчеркнута исследователями (Шабынин, Барсуков), которые изучали концентрации бора в земной коре. Настоящая статья посвящена обзору проблем, связанных с геохимической концентрацией, приводящей к образованию богатых борных месторождений в связи с циклом бора в земной коре. В статье обобщены основные представления о геохимии и концентрации бора и рассмотрены процессы образования эндогенных борных месторождений, особенно связанных с карбонатными породами.

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БОРА В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Бор — один из наиболее легких и самых подвижных элементов в земной коре. Общее распределение его в породах и минералах было изучено детально Гольдшмидтом и Петерсом спектральным методом в 1932 г. Позднее Ландергрен [18, 19] и Хардер [16, 17] добавили многое к нашим представлениям о геохимии бора. Тем не менее формы нахождения бора в рассеянном состоянии в минералах изучены недостаточно. Как установлено кристаллохимиками, наибольшие количества бора могут быть захвачены благодаря изоморфизму с алюминием. Поскольку бор не является типичным элементом с ионным типом связи, его химическое поведение в кристаллах может быть очень сложным. Эти вопросы были обсуждены В. Л. Барсуковым [1], Гольдшмидтом [14], В. И. Лебедевым [8], Н. В. Беловым [5] и другими исследователями.

В процессе кристаллизации магмы бор концентрируется в ее остаточных расплавах, где он может начать фиксироваться в виде устойчивых боросиликатов, таких, как турмалин. Однако главная часть бора будет удалена из магмы за ее пределы или даже вверх по направлению к поверхности.

Хотя большое количество бора может быть захвачено при реакции с силикатами пород на промежуточных уровнях, заметные количества его могут достичь областей вулканизма и, в конце концов, поверхности. На глубине железные, магнезиальные и марганцевые бораты образуются вследствие реакций обмена бора и CO_2 в карбонатных породах, приводящих к

образованию определенных эндогенных месторождений. Напротив, на поверхности Земли в аридных районах бор может концентрироваться в результате соединения с щелочными и щелочно-земельными элементами, образуя при этом главные экзогенные месторождения.

ПРОЦЕССЫ КОНЦЕНТРАЦИИ БОРА

Хотя бор — один из наиболее редких и рассеянных элементов земной коры, тем не менее существуют и экстраординарные концентрации борных минералов промышленного масштаба в некоторых определенных районах.

Главные процессы концентрации, приводящие к образованию различных видов борных месторождений, могут быть сведены к следующим:

А. Эндогенные процессы:
I. Кристаллизация минералов бора в остаточных расплавах и растворах.
II. Метасоматоз, вызванный магматическими эманациями и гидротермальной деятельностью.
III. Мобилизация и концентрация в процессах метаморфизма.
Б. Вулканические эксгаляции:
I. Фумарольная и сольфатарная деятельность.
II. Подводная эксгаляция.

В. Экзогенные процессы:
I. Механическая концентрация.
II. Химическое осадконакопление.

В следующем разделе вкратце рассмотрены эти процессы концентрации и приведены примеры минералов и пород, образующихся при этом.

Эндогенные процессы А —I (см. приведенную выше классификацию) могут быть подразделены следующим образом.

1. Концентрация в пегматитовую стадию

Вследствие специфики своей химической природы бор в основном концентрируется в остаточных растворах магмы вместо того, чтобы накапливаться в главных породообразующих силикатах. На поздней стадии магматической кристаллизации бор соединяется с кремнием, алюминием и т. д., образуя турмалин, наиболее обычный борсодержащий минерал в пегматитах и аплитах. В редких случаях образуются такие борсодержащие минералы, как гамбергит, еремеевит, дюмортьерит, родицит, норденшельдит.

2. Процессы концентрации гидротермально-пневматолитической стадии

Жилы, сложенные так называемыми высокотемпературными пневматолитическими минералами, образуются после пегматитовой и аплитовой стадий или одновременно с ними и особенно часто — в окружающих некарбонатных породах. Большое количество турмалина образуется в виде раннего минерала во многих рудоносных жилах пневматолито-гидротермального типа.

Процессы концентрации типа А—II обусловлены метасоматическим воздействием бороносных магматических флюидов и могут быть подразделены следующим образом.

1. Контактово-метасоматические или пирометасоматические концентрации в карбонатных породах

На поздней стадии магматической эволюции летучие, такие, как бор, фтор, хлор и другие, совместно с водой обычно накапливаются в остаточных растворах. Хотя действительная химическая природа остаточных растворов неизвестна, считают, что метасоматоз, судя по его продуктам, происходит при сравнительно высокой температуре (500—300°). Начиная с 1932 г. исследования автора были посвящены изучению парагенезиса боратов пирометасоматического происхождения. При открытии котоита ($Mg_3(BO_3)_2$) автор подчеркивал, что месторождения магнезиальных боратов могут быть ограничены площадями распространения доломитов. Все недавно открытые магнезиальные бораты, такие, как котоит, суанит, людвигит, флюоборит, ссайбелиит и т. д., отмечены в доломитовых и магнезитовых приконтактовых зонах. В таких зонах магнезиальные бораты обычно образуются после магнезиальных силикатов. Если в первичных доломитах содержатся большие количества, например, кремния, алюминия, то магний может быть израсходован на образование форстерита, шпинели и т. д., поэтому количество метасоматических магнезиальных боратов может быть невелико. Во многих районах отмечено, что в связи с добавлением железа из магматического источника были образованы большие количества людвигита и вонсенита. Недавно автор открыл интересное место-

Таблица 1

Минералогические данные для котоита и джимбоита

Свойства	Котоит (Хол Коль)	Джимбоит (Касо)
Формула	$Mg_3(BO_3)_2$	$Mn_3(BO_3)_2$
Сингония	Ромбическая	Ромбическая
Пространственная группа	$D_{2h}^{12} - Pnmn$	$D_{2h}^{12} - Pnmn$
a_0 (Å)	5,398	5,640
b_0 (Å)	8,426	8,715
c_0 (Å)	4,510	4,637
Z	2	2
Твердость	6,5	5,5
Удельный вес		
рассчитанный	3,12	4,00
измеренный	3,06	3,98
Цвет	Бесцветный	Пурпурно-коричневый
Спайность	{110}, совершенная	{110}, совершенная
N_p	1,652	1,792
N_m	1,653	1,794
N_g	1,673	1,821
$N_g - N_p$	0,021	0,029
$(+)\ 2V$	21°	35°
Дисперсия	$r > v$	$r > v$
Главные дифракционные линии и интенсивность	3,974—15 (011) 3,463—50 (101) 2,675—60 (121) 2,235—90 (211) 2,179—80 (131) 1,730—100 (202) 1,515—60 (330)	4,09—70 3,59—60 2,77—90 2,33—100 2,26—30 1,791—50 1,580—70

рождение нового бората джимбоита, имеющего состав $Mn_3(BO_3)_2$. Он был найден в марганцевых карбонатных рудах рудника Касо в Японии, в контактовом ореоле гранитной интрузии (табл. 1). Подобие парагенезисов магнезиальных и марганцевых минералов в контактовых ореолах заставляет предполагать, что условия образования марганцевых боратов в марганцевых карбонатных породах сходны с условиями образования магнезиальных боратов в доломитовых приконтактовых зонах.

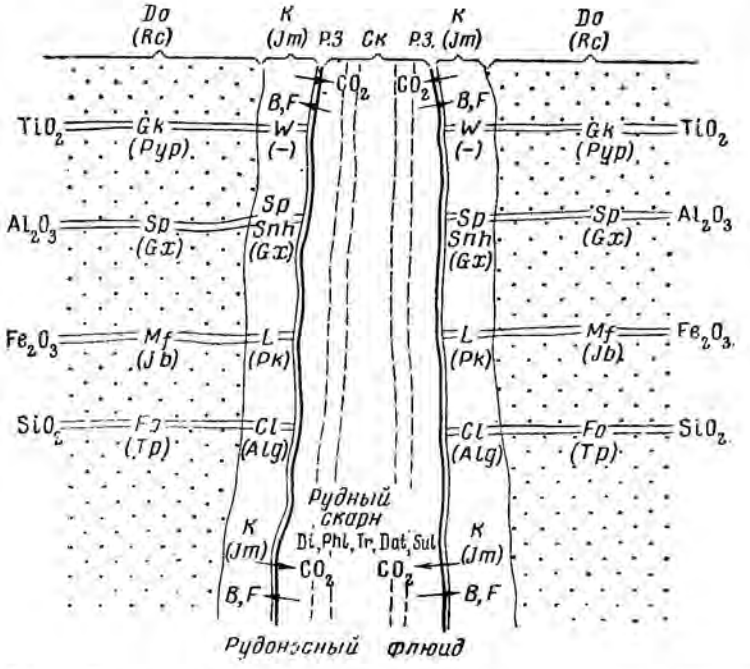


Рис. 1. Диаграмма бор-фторного метасоматоза в магнезиальных и марганецсодержащих карбонатных породах.

Минералы магнезиального окружения
Минералы марганцевого окружения
(на рис. в скобках)

Do — доломит	*Rc* — родохрозит
K — котоит	*Jm* — «джимбоит», [$Mn_3(BO_3)_2$]
Gk — гейкилит	*Pyp* — пирофанит
W — варвикит	*Gx* — галаксит
Sp — шпинель	
Snh — синхалит	
Mf — магнезиоферрит	*Jb* — якобсит
L — людвигит	*Pk* — пинакиолит
Fo — форстерит	*Tp* — тефроит
Cl — клиногумит	*Alg* — аллеганит

Ск — рудный скарн; Р. З — реакционная зона; *Di* — диопсид; *Phl* — флогопит; *Tr* — тремолит; *Dat* — датолит; *Sul* — сульфидные минералы

Однако такие борсодержащие кальциевые (известковые) силикаты, как датолит, данбурит и аксинит, образуются в ассоциации с такими кальциево-железистыми силикатами, как андрадит, геденбергит, эпидот. Водные бораты также образуются на поздних стадиях образования скарнов. Благодаря последним исследованиям, проведенным Шабыниным, Барсуковым и другими, расширены наши представления об условиях образования котоита, ссайбелиита и других борсодержащих силикатов. Парагенетические соотношения борсодержащих магнезиальных и марганцевых минералов, изученные автором, графически изображены на диаг-

рамме (рис. 1), а также в табл. 2 и 3. В Хол Кол (и в Якутии?) количество фиксированного бора в доломитах достаточно велико для промышленных целей. Значение продуктов этих процессов концентрации, вероятно, в будущем возрастет.

2. Концентрации в некарбонатных породах контактово-метасоматического типа

В некарбонатных породах в приконтактовых ореолах бор также образуется в виде боросиликатов, таких, как турмалин, дюмортьерит и др. Черный турмалин (шерл) бывает рассеян в кислых изверженных породах граничащих с пелитовыми породами. Ранние импрегнации турмалина во вмещающих породах медных месторождений, таких, как Браден, и оловянных месторождений, таких, как месторождения Боливии, очень обычны. Турмалин, богатый дравитовой молекулой, обычно образуется в породах, содержащих магний, таких, как метаморфизованные основные туфы или магнезиальные пелитовые породы. Дравитсодержащие сланцы известные, например, в Северо-Восточной Корее, могут в будущем также стать источником бора. Концентрация бора в виде дюмортьерита часто отмечается в кислых изверженных породах субвулканических районов.

В связи с метаморфическими процессами (А—III) бор, захваченный в осадках, мобилизуется и иногда фиксируется в определенных породах в специфичном окружении. Дравит в магнезиальных сланцах и датолитовые жилы в сланцах представляют этот тип концентрации.

Процессы типа Б—I очень обычны в активных вулканических районах. В таких районах бор часто обнаруживается в различного рода эманациях, связанных с вулканическим процессом. Даже в Японии, относительно гумидном районе, сассолитовые инкрустации часто находят в фумаролах вулканов Шоу-Шинцан и Асама. В районе Тосканы в Италии (единственный случай) борсодержащие воды используются для получения борной кислоты и для производства электроэнергии.

Концентрация бора, обусловленная подводными вулканическими эксгаляциями, недостаточно хорошо изучена. Высокое содержание B_2O_3 в морских осадках может быть отчасти обусловлено этим процессом.

Экзогенные процессы (В) концентрации бора давно изучались многими авторами. Автор желает только объяснить принципы классификации. Можно выделить следующие главные процессы:

I. Механическая концентрация остаточных борсодержащих минералов. Турмалин иногда концентрируется в песчаниках как остаточный и тяжелый минерал.

II. Химическое осаждение. Важные, пригодные для разработки, промышленные месторождения бора образованы путем химического осаждения. Сюда включаются следующие процессы.

1. Концентрация, обусловленная испарением на поверхности Земли

а — наземные эвапориты и аридные месторождения мелководных зон и бассейнов, продуктивные в Северной и Южной Америке, Тибете и других районах; *б* — концентрация бора в соленых водах в вулканических аридных районах.

При процессах концентрации этого типа испарение воды в рассолах играет важную роль, поскольку бор в них захватывается ионами натрия, магния, кальция. Если соленые бассейны осушены нагреванием солнца,

Таблица 2

Термальный метаморфизм и борный метасоматоз доломитов

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 \rightarrow \underset{\text{периклаз}}{MgO} + \underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + CO_2$$

$$\underset{\text{периклаз}}{MgO} + H_2O \rightarrow \underset{\text{брусит}}{Mg(OH)_2}$$

пенкатит — предаццит *

$$2(CaCO_3 \cdot MgCO_3) + SiO_2 \rightarrow \underset{\text{форстерит}}{2MgO \cdot SiO_2} + \underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + CO_2$$

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 + 2SiO_2 \rightarrow \underset{\text{диопсид}}{CaMgSi_2O_6} + 2CO_2$$

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 + TiO_2 \rightarrow \underset{\text{гейкилит}}{MgO \cdot TiO_2} + \underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + CO_2$$

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 + Al_2O_3 \rightarrow \underset{\text{шпинель}}{MgO \cdot Al_2O_3} + \underset{\text{кальцит}}{CaCO_3} + CO_2$$

$$5(CaCO_3 \cdot MgCO_3) + 2SiO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{хондродит}}{2(2MgO \cdot SiO_2) \cdot Mg(OH)} + \underset{\text{кальцит}}{5CaCO} + 5CO_2$$

$$3(CaCO_3 \cdot MgCO_3) + B_2O_3 \rightarrow \underset{\text{котоит}}{3MgO \cdot B_2O_3} + \underset{\text{кальцит}}{3CaCO_3} + 3CO_2$$

$$2(CaCO_3 \cdot MgCO_3) + B_2O_3 \rightarrow \underset{\text{суанит}}{2MgO \cdot B_2O_3} + \underset{\text{кальцит}}{2CaCO_3} + 2CO_2$$

$$2(CaCO_3 \cdot MgCO_3) + B_2O_3 + H_2O \rightarrow \underset{\text{ссайбелпит}}{2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O} + \underset{\text{кальцит}}{2CaCO_3} + 2CO_2$$

* Пенкатит, или предаццит,— мрамор с бруситом, гидромагнезитом и периклазом.— *Прим. ред.*

Таблица 3

Термальный метаморфизм и борный метасоматоз марганцево-карбонатных руд

$$\underset{\text{родохрозит}}{MnCO_3} \rightarrow MnCO_3$$

$$MnCO_3 \rightarrow \underset{\text{манганозит}}{MnO} + CO_2$$

$$\underset{\text{манганозит}}{MnO} + H_2O \rightarrow \underset{\text{пирохроит}}{Mn(OH)_2}$$

$$2MnCO_3 + SiO_2 \rightarrow \underset{\text{тефроит}}{2MnO \cdot SiO_2} + 2CO_2$$

$$MnCO_3 + MnO \cdot SiO_2 \rightarrow \underset{\text{тефроит}}{2MnO \cdot SiO_2} + CO_2$$

$$MnCO_3 + SiO_2 \rightarrow \underset{\text{пироксмангит}}{MnO \cdot SiO_2} + CO_2$$

$$(Mn, Ca)CO_3 + SiO_2 \rightarrow \underset{\text{родонит}}{(Mn, Ca)O \cdot SiO_2} + CO_2$$

$$MnCO_3 \cdot CaCO_3 + SiO_2 \rightarrow \underset{\text{бустамит}}{CaMnSi_2O_6} + CO_2$$

$$MnCO_3 + TiO_2 \rightarrow \underset{\text{пирофанит}}{MnO \cdot TiO_2} + CO_2$$

$$MnCO_3 + Al_2O_3 \rightarrow \underset{\text{галаксит}}{MnO \cdot Al_2O_3} + CO_2$$

$$MnCO_3 + Fe_2O_3 \rightarrow \underset{\text{якобсит}}{MnO \cdot Fe_2O_3} + CO_2$$

$$3MnCO_3 + Al_2O_3 + SiO_2 \rightarrow \underset{\text{спессартин}}{3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2} + 3CO_2$$

$$5MnCO_3 + 2SiO_2 + H_2O \rightarrow \underset{\text{аллеганит}}{2(2MnO \cdot SiO_2) \cdot Mn(OH)_2} + 5CO_2$$

$$3MnCO_3 + B_2O_3 \rightarrow \underset{\text{«джимбоит»}}{3MnO \cdot B_2O_3} + 3CO_2$$

$$2MnCO_3 + B_2O_3 + H_2O \rightarrow \underset{\text{суссексит}}{2MnO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O} + 2CO_2$$

растворенные соли, включая бораты, могут быть осаждены. В вулканических аридных районах в Калифорнии существует много концентрированных рассолов, содержащих бораты, поташ и другие соединения.

2. Концентрации, обусловленные испарением морской воды

1. *Бораты в морских эвапоритах.* В пустынных районах происходит испарение морской воды. Благодаря этому процессу небольшие количества бора, содержащиеся в морской воде, могут быть постепенно сконцентрированы. Однако содержание бора в морской воде мало по сравнению с его содержанием в наземных соленых водах. В течение длительной истории Земли большие количества морской воды должны были быть выпарены, чтобы образовать значительные месторождения солей. В этом случае бор был также сконцентрирован в таких морских эвапоритах. Засоленные глины, ассоциирующие с эвапоритами, обычно содержат большие количества бора в результате абсорбирующего действия глинистых материалов (иллита).

2. *Образование боратов в соляных куполах.* В связи с образованием соляных куполов иногда небольшие количества бора могут сконцентрироваться в породах кровли и на поверхности над куполом. Бораты в Индерских месторождениях концентрировались в сложных условиях, описанных Годлевским и другими.

3. *Более поздняя концентрация подземными водами.* В аридных районах циркуляция грунтовых вод может быть как глубинной, так и поверхностной.

Борсодержащие воды, извлекающие часть бора с поверхности, проникают в погребенные осадки, и в них образуются различные натриево-кальциевые или кальциевые бораты. Подобным обогащением бором, вызываемым подземными водами, не следует пренебрегать во многих районах. Например, такие вторичные концентрации известны в Калифорнии и Турции.

МИРОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БОРА

В соответствии с типами процессов концентрации бора известные в мире главные борные месторождения могут быть классифицированы следующим образом [1].

I. Эндогенные месторождения (Еп): *а*) турмалинсодержащие пегматиты; *б*) турмалинсодержащие жилы и импрегнации гидротермального типа; *в*) пирометасоматические месторождения магнезиальных боратов; *г*) турмалинсодержащие породы метаморфического происхождения.

II. Вулканические эксгаляционные месторождения (V): *а*) месторождения типа соффиони.

III. Экзогенные месторождения (Ех): *а*) современные поверхностные месторождения мелководных бассейнов; *б*) рассолы; *в*) подземные соляные месторождения; *г*) борсодержащие морские соляные месторождения; *д*) борсодержащие соляные купола.

Расположение известных борных месторождений показано на рис. 2.

Как видно на карте, все экзогенные месторождения найдены в современных аридных районах, где вулканическая активность имела место в течение кайнозойского времени. Интересно отметить, что большинство промышленных борных месторождений расположено только в аридных районах. Большинство минералов, слагающих эти месторождения, растворимы в природных водах или легко разрушаются при процессах

[1] На рис. 2 расположение месторождений приведено по литературным источникам.

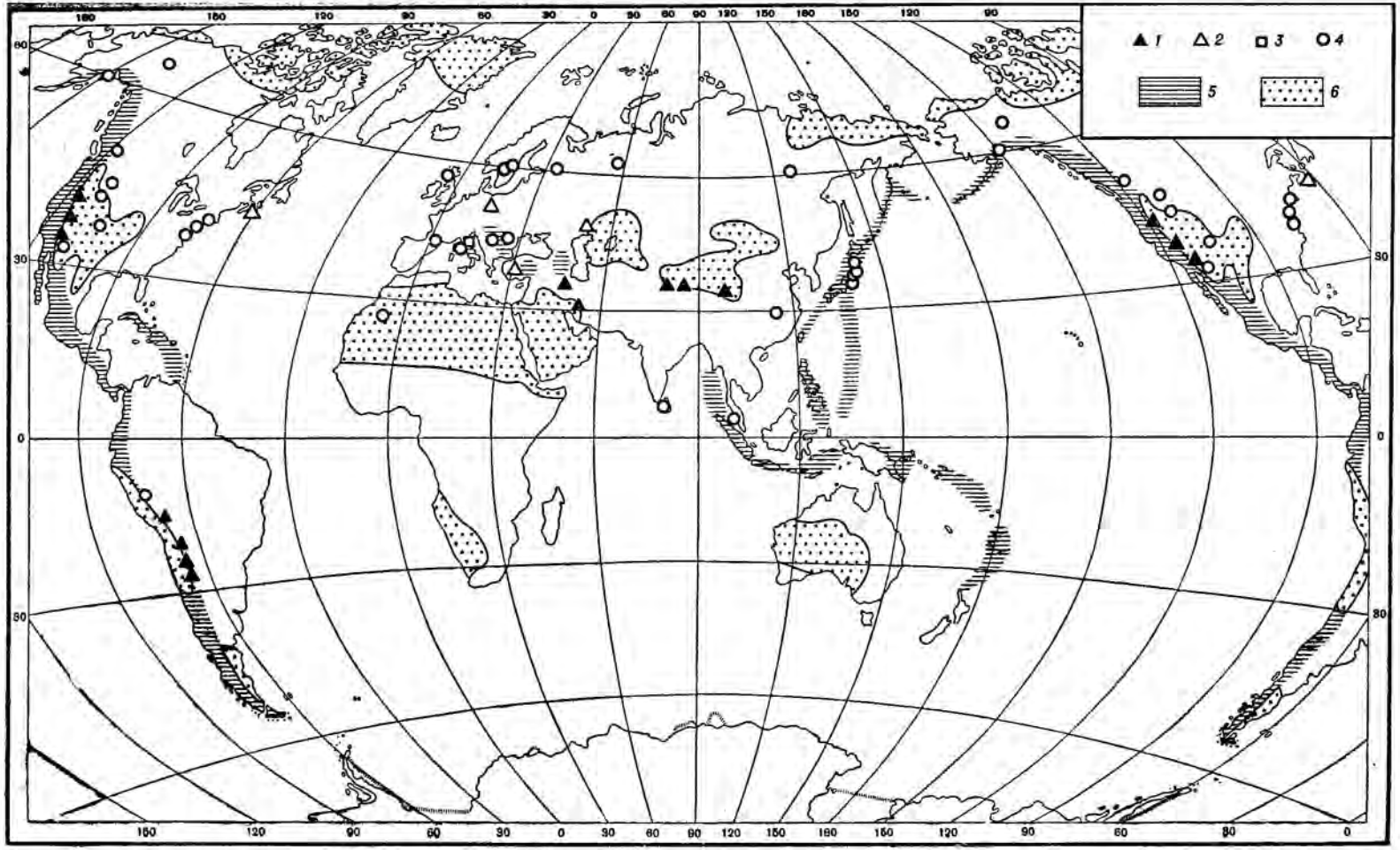


Рис. 2. Схематическая карта распределения месторождений бора

1 — экзогенные месторождения (поверхностные); *2* — экзогенные месторождения (погребенные); *3* — эксгаляционные месторождения; *4* — эндогенные месторождения; *5* — вулканические зоны, *6* — аридные зоны

выветривания. Поэтому трудно ожидать находок таких месторождений в гумидных районах.

Вулканические зоны, показанные на рис. 2, представляют собой зоны современной главной магматической деятельности вдоль тектонических поясов. Для них характерны андезито-риолитовые магмы. Главным источником бора, по-видимому, должны быть вулканические эманации из таких магм. Воды горячих источников и вулканические эманации вулканических районов, таких, как Япония, где пригодные для разработки месторождения не найдены, также содержат бор в заметных количествах. Однако месторождения боратов и сассолита очень редки ввиду трудности сохранения таких минералов в гумидных условиях. В этих гумидных районах бóльшая часть эманированного из более глубоких была частей Земли бора вынесена поверхностными водами в море. Бор в морской воде, конечно, мог быть сконцентрирован и в невулканических аридных районах. Но количество бора в морской воде недостаточно велико для образования пригодных для разработки рассолов или осажденных солей даже в морях вблизи вулканических регионов.

Однако некоторые ископаемые экзогенные борные месторождения, образованные в результате испарения морской воды в прошлые геологические эпохи, были найдены в невулканических районах и даже в современных гумидных областях. В этих месторождениях бор фиксировался в относительно нерастворимых минералах, таких, как борацит, ссайбелиит и другие. Бор в месторождениях калийных солей типа Страссфуртских месторождений извлекался промышленно в Германии как попутный продукт. Месторождения небольших количеств таких боратов были отмечены на некоторых других соляных месторождениях. В связи с образованием соляных куполов часть бора, содержавшегося в первичных соляных пластах, концентрировалась в новых местах с образованием некоторых кальциево-натриево-марганцевых боратов. Борные месторождения района Индера вблизи Каспийского моря принадлежат к этому типу.

Теперь нужно кратко упомянуть об особенностях мирового распределения эндогенных месторождений.

Как показано на карте (рис. 2), известные эндогенные месторождения промышленного значения ныне являются редкими и распределены незакономерно. Эндогенные месторождения были образованы в прошлые геологические эпохи под поверхностью Земли, главным образом в связи с активностью глубоко расположенной магмы. Таким образом, распределение подобных месторождений определяется не современными чертами поверхности, но, главным образом, тектонической деятельностью Земли. Борные минералы, содержащиеся в эндогенных месторождениях, обычно нерастворимы в водах, и большинство из них не следует рассматривать как промышленные минералы, за исключением котоита и датолита. Однако среди эндогенных борных месторождений турмалинсодержащие породы и месторождения магнезиальных боратов могут стать в будущем промышленно важными, поскольку их запасы достаточно велики, а техника обогащения и обработки будет достаточно развита. Однако трудности поисков в поле эндогенных боратов, таких, как котоит и вонсенит, будут задерживать новые открытия месторождений боратов этого типа. Наиболее важные эндогенные бораты, очевидно, будут найдены в районах, где доломитовые осадки интрудированы гранитными породами.

ЦИКЛ БОРА

В связи с изучением проблемы о геохимическом количестве бора в земной коре предыдущими исследователями (Гольдшмидт, Ландергрен и Хардер) было рассмотрено его циклическое поведение. Хотя количества бора невелики в земной коре, миграция его по сравнению с другими эле-

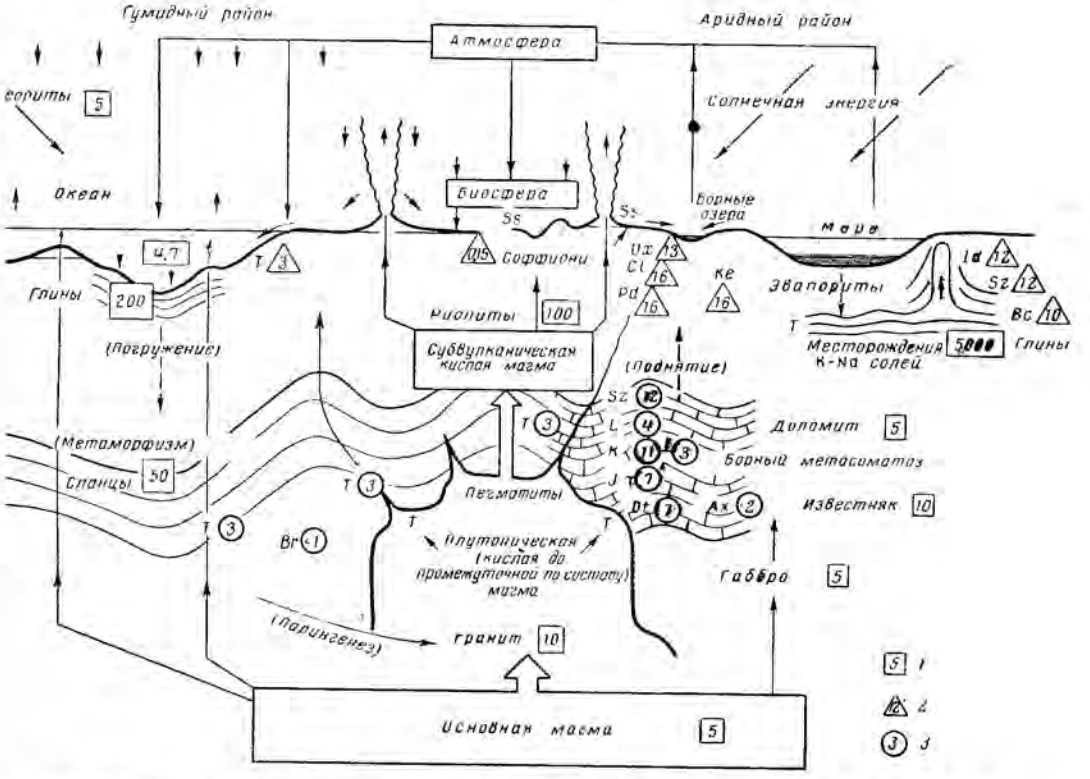


Рис. 3. Схематическая диаграмма цикла бора и мест его концентрации. Данные по содержанию бора в породах приведены по Гольдшмидту [14, 15], Ландергрену [18, 19], Хардеру [16, 17]

1 — среднее содержание бора в породах (в г/т); *2* — экзогенные концентрации бора (в %); *3* — эндогенные концентрации бора (в %); *Us* — сассолит; *Ux* — улексит; *Cl* — колеманит; *Pd* — пандермит; *Ke* — кернит; *In* — индерит; *Bc* — борацит; *Sz* — ссайбелиит; *L* — людвигит; *K* — котоит; *I* — «джимбоит» [$Mn_3(BO_3)_2$]; *Dt* — датолит; *Ax* — аксинит; *T* — турмалин; *Br* — браунит

ментами была хорошо прослежена (рис. 3). Были установлены важные поверхностные концентрации и фиксация бора, также как и значительные эндогенные концентрации, обусловленные реакциями обмена между B_2O_3 и CO_2. Более того, показано, что вулканические процессы и климатические условия являются важными контролирующими факторами при формировании экзогенных концентраций бора, в то время как особенности геологической ситуации в глубоких зонах приводят к эндогенным концентрациям.

Автор весьма благодарен профессору В. Ф. Дженксу из Университета Цинциннати за его любезные указания и чтение рукописи. Автор также благодарит доктора А. Като и мисс И. Ден за их любезную помощь при подготовке этой статьи.

Геологический институт Токийского университета, Токио

Литература

1. В. Л. Барсуков. Об изоморфизме бора в силикатах.— Геохимия, 1958, № 7.
2. В. Л. Барсуков, Н. Н. Дерюгина. Экспериментальное исследование условий образования котоит-ашаритовых руд.— Геохимия, 1960, № 3.
3. В. Л. Барсуков, Н. Н. Дерюгина. Некоторые экспериментальные данные по условиям образования данбурита и датолита.— Геохимия, 1961, № 3.
4. В. Л. Барсуков, Г. Е. Курильчикова. Об условиях образования эндогенного ашарита.— Геохимия, 1957, № 4.
5. Н. В. Белов. Кристаллохимические рамки рассмотрения вопросов изоморфного вхождения бора в силикаты.— Геохимия, 1960, № 6.
6. И. А. Ефимов. О наличии борной минерализации на месторождении Железный Кряж.— Докл. АН СССР, 1955, 105, 1306.
7. А. П. Егоров. Роль магния в составе метасоматических образований с боратной минерализацией.—Геохимия, 1960, № 2.
8. В. И. Лебедев. Об изоморфизме бора в силикатах (дискуссия).— Геохимия, 1960, № 6.
9. А. А. Маракушев. Парагенезисы борсодержащих магнезиальных скарнов в Таежном месторождении в архее Алданской плиты.— Геохимия, 1958, № 1.
10. Л. И. Шабынин. О генезисе Южно-Якутских железорудных месторождений.— Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 1.
11. Л. И. Шабынин. О закономерностях размещения и условиях образования концентраций бора в эндогенных боратных скарновых месторождениях.— Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 3.
12. Л. И. Шабынин. О контактово-метасоматических месторождениях бора в магнезиальных скарнах.— Геол. руд. месторожд., 1961, № 3.
13. P. Geijer. The paragenesis of ludwigite in Swedish Iron ores.— Geol. fören. i Stockholm förhandl., 1939, 61, 19—33.
14. V. M. Goldschmidt. Geochemistry. Oxford, 1954, 280—291.
15. V. M. Goldschmidt, C. Peters. Zur Geochemie des Bors, I, II.— Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.- phys. Kl., 1932, 5.
16. H. Harder. Beitrag zur Geochemie des Bors. T. I. Bor in Mineralien und magmatischen Gesteinen. 1959; T. II. Bor in Sedimenten, 1959; T. III. Bor in metamorphen Gesteinen und in geochemischen Kreislauf, 1961.
17. H. Harder. Das Bor in Kreislauf der Gesteine. Rept. 21 Sess. Internat. Geol. Congr., Norden, Pt I, Geochem. cycle, 1960, 10—13.
18. S. Landergren. Contribution to the geochemistry of boron. I. Spectrochemical determination of boron in silicates, rocks and sediments. —Arkiv kemi, mineralogi och geol., 1945, 19A,N 25.
19. S. Landergren. The distribution of boron in some Swedish sediments and iron ores. The boron cycle in the upper lithosphere.— Arkiv kemi, mineralogi och geol., 1945, 19A, N 26, 1—31.
20. B. F. Leonard, A. C. Vlisidis. Vonsenite at the Jayville mag netite deposit. St. Lawrence County, New York.— Amer. Mineralogist, 1961, 46, 798—811.
21. H. Meixner. Neue türkische Boratlagerstätten.— Berg-und Hüttenmänn Monatsh., 1953, 98, (5), 86—91.
22. S. Muto. Recent studies on boron chemistry.— Chem. and Ind., 1951, 9, 2, 40—50. (in Japan.).
23. K. Rankama, Th. G. Sahama. Geochemistry. Chicago, 1950, 485—497.
24. W. C. Smith. Borax and borates.— Ind. Min. Rocks. A. I. M. E., 3rd ed., 1960, 103—118.
25. C. E. Tilley. The zoned contact skarns of the Broadford area. Skye. A study of boron-fluorine metasomatism in dolomites.— Mineral. Mag., 1951, 29, 621—672.
26. A. Tsusue. Parageneses of minerals of ludwigite series.— J. Japan. Assoc. Mineral., Petrol. and Econ. Geologists, 1959, 43, 309—317 (in Japan.)
27. A. Tsusue. Contact metasomatic iron and copper ore deposits of the Kamaishi Mining District, Northeastern Japan.— J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, Ser. II, 1961, 13, 2, 133—179.
28. T. Watanabe, Kotoit. $Mg_3B_2O_6$, ein neues gesteinbildendes Mineral.— Forschr. Mineral. Kristallogr. und Petrogr., 1939, 23, 166—167.
29. T. Watanabe. Kotoit, ein neues gesteinbildendes Magnesiumborat.— Schweiz. Mineral. und Petrogr. Mitt., 1939, 50, 441—463.
30. T. Watanabe. Geology and mineralization of the Suian (Suan) district, Tyosen (Korea).— J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. IV, 1943, 6, 3—4, 205—303.
31. T. Watanabe. Suanite, a new magnesium borate mineral from Hol Kol, Suan, North Korea.— Mineral. J., 1953, 1.
32. T. Watanabe. Genesis of the contact metasomatic iron ore deposits in Japan with special reference to those of the Kamaishi iron mine.— Compt. rend., 19 Sess. Conrg. Geol. Internat. Fasc. Alger., 1953, 10, 51—61.

33. T. Watanabe. On the occurrence of warwickite (Mg, Fe)$_3$TiB$_2$O$_8$ at Hol Kol, Korea. A study of boron metasomatism.— J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, Ser. II, 1954, 9, 2, 337—344.
34. T. Watanabe. On the occurrence and paragenesis of magnesium-borate minerals in dolomite contact skarns.— J. Mineral. Soc. Japan., 1958, 3, 747—762.
35. T. Watanabe, J. Ito. Paigeite (ferroludwigite) from the Kamaishi iron mine, Iwate Prefecture.— Mineral. J., 1954, 1, 84—88.
36. T. Watanabe, A. Kato, T. Katsura. Kotoite, $Mg_3(BO_3)_2$, from the Neichi mine, Iwate Prefecture, Japan — Proc. Japan Acad., 1963 (в печати).
37. T. Watanabe, A. Kato, T. Matsumoto, J. Ito. Jimboite, $Mn_3(BO_3)_2$, a new mineral from the Kaso mine, Tochigi Prefecture, Japan.— Proc. Japan Acad., 1963 (в печати).
38. B. Wasserstein. Boron in braunite and manganese ores.— Econ. Geol., 1942, 38, 389—398.
39. W. Wetzel. Jod and Bor. В кн. O. Stutzer. Die wichtigsten Lagerstätten der Nichterze, 1933, Bd. 5, 205—246.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Ж. Виар (Франция)

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ВОДЫ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ И ПРЕВРАЩЕНИИ СИЛИКАТОВ

Великий геохимик Вернадский в 1930 г. в журнале «Бюллетень французского минералогического общества» опубликовал работу, посвященную классификации и химическому составу природных вод [9], в которой он писал:

«В истории нашей планеты и ее химических элементов и атомов вода занимает совсем особое и единственное в своем роде положение». «Она по весу преобладает в верхних геосферах, в частности, в особенности в биосфере и определяет всю их химию». «В геохимии ни одно вещество не может сравниться по значимости с природными водами».

Именно это действие воды, геохимическое значение которой так ясно подчеркнуто Вернадским, мы в течение многих лет изучаем в Лаборатории минералогии и кристаллографии Сорбонны с целью выяснения генезиса силикатов, распространенных в некоторых изверженных породах (например гранитах), а также определения химических равновесий, устанавливающихся при определенных условиях температуры и давления, между этими различными силикатами.

Уже в 1931 г. Горансон [5] показал, что можно из гранита, подвергнутого воздействию сравнительно низкой температуры (750°), получить однородное стекло. Многие авторы подтвердили такое действие воды на температуру плавления силикатов: работы Боуэна и Таттла [3] по щелочным полевым шпатам и по системе щелочные полевые шпаты — кремнезем [8]; Йодера [19]— по изучению системы диопсид — анортит. Следующий опыт [15] особенно очевидно раскрывает исключительный характер химического состава гранита, который соответствует среде с максимальной плавкостью при воздействии воды под давлением. В одном автоклаве мы поместили один на другой шесть маленьких тиглей, каждый из которых содержал пробу размельченной породы весом около 1 *г*, причем в различных пробах возрастало содержание кремния. Химический состав и петрографический характер проб приведены в таблице.

Автоклав в течение 24 час. выдерживался при 800° под давлением в 1500 *бар*. После охлаждения можно было констатировать, что только гранит расплавился полностью; фонолит расплавился лишь частично, в то время как другие породы остались порошковидными или спеклись. Стекло, образовавшееся при расплавлении гранита, содержит немного более 5% воды; оно совершенно без пузырей, и мениск, образовавшийся на его поверхности, указывает на слабую вязкость. Сосье, а затем Сабатье [7] в Лаборатории удалось измерить эту вязкость, которая, снижаясь до 10^4 *пуаз* при 800° под давлением воды в 2000 *бар*, сравнима с вязкостью расплавленного базальта.

Химический состав проб пород, подвергавшихся одновременному нагреву в автоклаве при температуре 800° и давлении 1500 *бар*

Компоненты	Базальт оливиновый	Трахит кальциево-щелочной	Андезит андезиновый	Трахит щелочной	Фонолит с нефелином	Гранит ультращелочной
SiO_2	45,00	51,41	57,48	58,30	58,60	74,62
Al_2O_3	13,40	16,50	17,61	22,50	19,70	11,87
Fe_2O_3	5,87	4,63	4,71	1,20	2,85	2,43
FeO	7,18	2,70	2,19	0,41	1,50	2,80
MgO	9,32	2,20	2,06	1,00	0,30	0,41
CaO	8,80	7,53	4,50	0,95	1,15	0,72
Na_2O	2,15	4,58	4,25	6,00	7,80	3,66
K_2O	2,88	3,74	3,99	4,70	4,90	3,33
TiO_2	2,94	2,60	1,91	0,25	0,40	—
P_2O_5	0,57	0,30	0,97	0,05	—	0,05
H_2O	1,83	1,25	0,06	4,50	2,50	—
Сумма . . .	99,94	100,44	99,73	99,86	99,70	100,50*

* В том числе: MnO — 0,12; H_2O^+ — 0,36; H_2O — 0,12; в остальных пробах эти компоненты не определялись.

В 1955 г., нагревая в автоклаве призмы обсидиана в несколько граммов весом до температур от 400 до 700° под давлением воды в несколько сот бар, я показал, что проникание воды сопровождается кристаллизацией сначала полевого шпата, затем кварца. Если опыт длится достаточно долго (около ста часов), то вся призма целиком раскристаллизовывается и изготовленные из нее шлифы показывают под поляризационным микроскопом, что мы имеем дело с гранитом. Все эти опыты подчеркивают действие воды на смесь силикатов, в которой среднее содержание кремния близко к 70% и преобладают каркасные силикаты — полевые шпаты и кварц. При 800° и достаточно высоком давлении воды, порядка 1500 *бар*, эта смесь дает жидкость с содержанием воды 5—6%, которая при охлаждении вновь кристаллизуется, образуя минералы, кристаллизующиеся последовательно в том же порядке, что и минералы гранита. Так как вода присутствует во всех осадках, накопляющихся в геосинклиналях, то очевидно, что она будет участвовать в явлениях гранитизации.

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ВОДЫ

Для уточнения этого механизма мы осуществили в нашей лаборатории опыты по изотопному обмену кислорода между разными силикатами, с одной стороны, и водой или CO_2 — с другой [18, 12, 4].

Мы использовали воду, сильно обогащенную O^{18}, и определяли масс-спектрально его исходный состав t_0, который можно определить отношением

$$t_0 = \frac{O^{18}}{O^{18} + O^{16}},$$

где O^{18} обозначает число атомов кислорода с массой 18. Известное количество этой воды M_e вводится в автоклав одновременно с количеством силиката (M_s), размельченного в тонкий порошок, предварительно просеянный для получения однородной фракции. Автоклав в течение определенного

времени нагревали до известной температуры, которая определяет и давление.

Если изотопное равновесие достигнуто, т. е. статистическое распределение O^{18} и O^{16} одинаково в воде и в силикате, то в конце опыта для воды находят состав

$$t_{eq} = t_{\text{равновесн}} = \frac{M_e n_e t_0 + M_s n_s t_s}{M_e n_e + M_s n_s},$$

где n_e и n_s — количества атомов кислорода, содержащиеся в 1 $г$ воды или силиката. Выражение $M_s n_s t_s$ является лишь небольшой поправкой, и для изученных силикатов можно принять величину $t_s = 0{,}002$. Фактически измеряемый изотопный состав кислорода воды t заключается между t_0, если нет никакого обмена, и t_e, если обмен полный, и степень обмена кислорода между водой и силикатом можно измерить при помощи отношения

$$R = \frac{t_0 - s}{t_0 - t_{eq}}.$$

Если $R=0$, нет никакого обмена, если $R=1$, обмен полный.

Мы производили опыты без силиката при температуре 800° и давлении 850 *бар*, которые нам показали, что загрязнение от автоклава совсем ничтожно или отсутствует и находится в границах ошибок измерения после многих десятков часов.

Обмен зависит от температуры, от давления воды, от удельной поверхности твердого вещества, от времени контакта и, главным образом, от превращений, от фазовых изменений, которым может подвергнуться силикат. Если силикат термодинамически устойчив, обмен сравнительно слабый. Так, с кварцем в зернах размером 50 μ при температуре 500° и давлении 800 *бар* в течение 60 час. коэффициент обмена $R=0{,}15$, обмен слабый. С микроклином $KAlSi_3O_8$ в зернах размером 25 μ, при температуре 690° и давлении 400 *бар* в течение 24 час. $R=0{,}37$. С гранитом в зернах размером 50 μ при температуре 800° и давлении 500 *бар* за 24 час. $R=0{,}26$.

Но если увеличить количество воды в автоклаве, для того чтобы достигнуть при той же температуре (800°) давления в 1800 *бар*, то происходит плавление, и обмен ($R = 0{,}72$) после 24 час. гораздо значительнее. Это общее явление: каждый раз, когда происходит изменение фазы, обмен кислорода становится почти полным за сравнительно короткий промежуток времени.

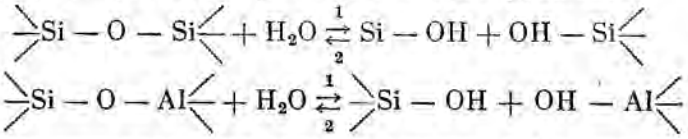
Так, гель аморфного кремнезема при температуре 550° под давлением в 700 *бар* кристаллизуется в кварц, и изотопный обмен получается полный ($R=1$) через несколько часов.

Стекло ретинита, измельченное в зерна размером 50 μ, нагретое до температуры 750° под давлением в 1800 *бар* в течение 39 час. остается стекловатым, и $R=0{,}65$. Однако при температуре 620° под более слабым давлением оно теряет свою воду и кристаллизуется в полевой шпат и кварц в 24 час. с полным обменом кислородов ($R=1$).

Роль воды еще более подчеркивается, если применить углекислый газ CO_2, как это сделала Донцова [1] при других условиях (более высокие температуры при атмосферном давлении). Если этот газ совершенно сухой, обмен кислорода слабый, например, с кварцем (50 μ, 100 час., 600° и 650 *бар*) $R=0{,}07$, но если к углекислому газу при тех же физических условиях добавлять очень малые, равномерно увеличивающиеся количества воды, то можно констатировать, что обмен также равномерно увеличивается, асимптотически стремясь к величине 0,17, которой достигает после добавления 2 $см^3$ воды в автоклав объемом в 40 $см^3$. С продуктом перекристаллизации ретинита обмен (в тех же условиях) с сухим CO_2 незначителен

($R=0{,}27$), но он увеличивается, как только вводят небольшие количества воды ($R=0{,}70$).

Атомная структура изученных каркасных силикатов и кремнезема состоит существенно из ассоциаций почти правильных тетраэдров SiO_4 и AlO_4, соединенных своими вершинами, и мы предполагаем, что проникновение воды в кристаллическую решетку сопровождается разрывом связей между тетраэдрами, согласно реакциям, например, таким:



Раскрытие тетраэдров при течении реакции в 1-м направлении и их смыкание во 2-м направлении облегчают диффузию атомов, которые легко принимают положения, соответствующие термодинамическому равновесию. Если раскрытие полное, образуется молекула $Si(OH)_4$; известна высокая растворимость кварца в надкритическом водяном паре и большая подвижность кремнезема в этих условиях.

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ИЗУЧЕНИИ РАВНОВЕСИЯ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Большое число пород, распространенных на земном шаре, состоит в основном из сочетания щелочного полевого шпата и плагиоклаза, и именно характер этого сочетания служит основанием для классификации пород. Это относится к гранитам, гнейсам, сиенитам из изверженных пород и трахитам из группы лав. Одному общему химическому составу ассоциации из двух полевых шпатов могут соответствовать различные минералогические ассоциации, так как натрий, являющийся общим элементом для обоих полевых шпатов, может входить в них в различных пропорциях. Так, в граните плагиоклаз, как и олигоклаз, сосуществует с богатым калием щелочным полевым шпатом — микроклином. Если часть натрия олигоклаза переходит в щелочной полевой шпат, это приводит к ассоциации более кальциевого плагиоклаза—андезина—и санидина, сравнительно богатого калием. Это, например, происходит в трахитах.

Мы предприняли экспериментальное изучение равновесий этих двух полевых шпатов [13, 14, 16, 17], и мне хотелось бы привести здесь некоторые результаты этих исследований, подчеркивающие влияние действия воды.

Предположим, что при данных температуре и давлении щелочной полевой шпат находится в равновесии с плагиоклазом. К этой системе применимо правило фаз. Мы имеем три независимые составляющие — ортоклаз, альбит, анортит и две твердые фазы; вариантность равна 3. Так как две степени свободы использованы на фиксирование температуры и давления, достаточно определить состав, например, щелочного полевого шпата, для того чтобы вывести состав плагиоклаза.

Если состав полевого шпата выразить соотношением $Na/(Na + K)$, а состав плагиоклаза — соотношением $Na/(Na + Ca)$, то между этими двумя переменными будет существовать определенное соотношение для данных температуры и давления.

При проведении опытов в нашей Лаборатории для установления этого соотношения мы столкнулись с двумя видами затруднений. Одно из них возникает из-за того, что почти невозможно различать плагиоклазы при помощи рентгенограмм, которые в значительной степени сходны для всего ряда от альбита до анортита. Главная же трудность заключается в медленном протекании реакций, так как перенос определенного количества альбита из одной фазы в другую требует разрушения плагиоклаза для

образования щелочного полевого шпата, т. е. одновременного перемещения и перераспределения ионов натрия, калия, алюминия и кремния. Следовательно, щелочной полевой шпат и плагиоклаз могут очень легко сосуществовать вне равновесия. Мы показали [13, 14, 16], что сухим путем при обычном давлении можно легко осуществить обмен атомов натрия и калия в полевом шпате; можно даже провести этот обмен в плагиоклазе, таком, как лабрадор, и получить полевой шпат, атомная структура которого останется такой, как у исходного лабрадора, но с замещением натрия калием. Этот силикат никогда не наблюдается в природе, потому что, если присутствует вода при температуре порядка 500° и давлении 600 *бар*, он немедленно распадается на калиевый полевой шпат и плагиоклаз, более близкий к анортиту, чем исходный лабрадор. Таким образом, вода, действуя по описанному выше механизму, приводя в движение не только щелочные ионы, но также и ионы алюминия и кремния, более прочно связанные с решеткой, позволит осуществить термодинамическое равновесие между различными имеющимися фазами. В присутствии раствора хлористых натрия и калия щелочной полевой шпат обменивает свои ионы натрия и калия на ионы раствора, если температура превышает 350°. При заданных температуре и давлении состав минерала зависит только от соотношения $C_{Na}/(C_{Na} + C_K)$ концентраций C_{Na} и C_K ионов натрия и калия в растворе, если последний достаточно разбавлен [13, 14, 6].

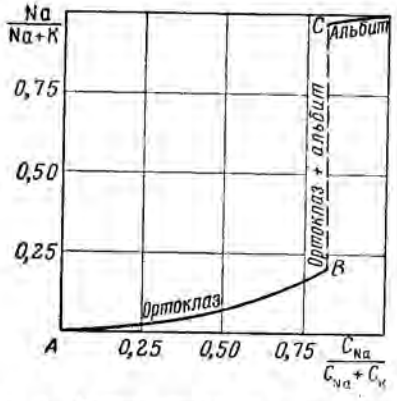


Рис. 1. Состав щелочных полевых шпатов, выраженный соотношением количеств атомов Na/(Na + K) в зависимости от состава растворов, с которыми они находятся в равновесии при 500° под давлением 650 *бар*, выраженным соотношением (в количествах атомов) концентраций $C_{Na}/(C_{Na} + C_K)$

На рис. 1 показано равновесие щелочного полевого шпата с раствором при температуре 500° под давлением 650 *бар*. На нем можно различить три области: в растворах, где соотношение $C_{Na}/(C_{Na}+C_K) < 0{,}82$, устойчив только ортоклаз; для соотношений, превышающих 0,82, имеется область устойчивости альбита; если $C_{Na}/(C_{Na}+C_K)=0{,}82$, ортоклаз состава B сосуществует с альбитом состава C.

Если при температурах и давлениях того же порядка, как и предыдущие, поместить в автоклав плагиоклаз и раствор хлористого калия, также произойдет реакция обмена натрия полевого шпата с калием раствора. Но как только слабая растворимость калия в плагиоклазе оказалась превышенной, мы увидели, что две твердые фазы — ортоклаз и плагиоклаз, более близкий к анортиту, появляются за счет первоначального плагиоклаза. Таким образом, к концу реакции имеются три фазы: натриево-калиевый раствор, щелочной полевой шпат и плагиоклаз. Для того чтобы применить правило фаз, мы можем рассмотреть пять независимых составных частей: альбит, анортит, воду, NaCl и KCl (ортоклаз не входит как независимая составная часть, поскольку его можно получить обменом ионов между альбитом и KCl). Таким обазом, число степеней свободы в системе равно четырем. Если фиксировать температуру и давление, состояние системы будет определяться двумя переменными, например, концентрациями C_{Na} и C_K раствора. Следовательно, составы щелочного полевого шпата и плагиоклаза являются при определенных температуре и давлении функциями концентраций C_{Na} и C_K. Если эти функции определить экспериментально, то можно вывести состав одного из полевых шпатов, если известен состав другого.

Если растворы не слишком концентрированы, можно легко убедиться в том, что главную роль играет только отношение C_{Na}/C_K, или, что то же самое, отношение $C_{Na}/(C_{Na}+C_K)$, которое становится единственным параметром и от которого зависит состав двух полевых шпатов.

Именно эти равновесия мы пытаемся установить для различных температур и давлений. В автоклав емкостью 40 $см^3$ вводится около 300 *мг* плагиоклаза известного состава с 15 $см^3$ сильно разбавленного раствора (300 *мг/л*) хлористого калия. Так как масса плагиоклаза велика по сравнению с количеством калия, присутствующего в растворе, можно считать, что состав плагиоклаза останется существенно одним и тем же в течение опыта. Автоклав выдерживают при намеченной температуре до установления равновесия. Затем автоклав быстро охлаждают и пламенной фотометрией определяют количество натрия и калия в растворе, что дает соотношение $C_{Na}/(C_{Na}+C_K)$. Так как состав плагиоклаза известен, то таким образом находится точка на кривой, определяющей состав плагиоклаза в зависимости от состава раствора.

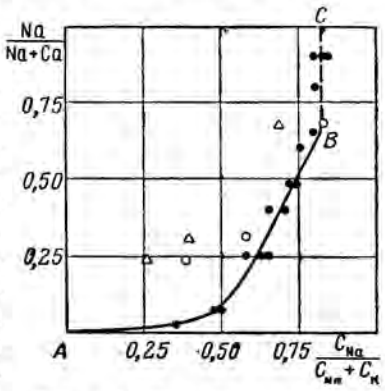


Рис. 2. Состав плагиоклазов, выраженный соотношением количества атомов Na/(Na+Ca) в зависимости от состава растворов, с которыми они находятся в равновесии при 500°, под давлением 650 *бар*, в присутствии щелочного полевого шпата.

Опыты проведены с синтетическими плагиоклазами (●) и природными плагиоклазами 50 μ (△) и с очень мелко раздробленными (до нескольких микрон) плагиоклазами (○)

На рис. 2 показано равновесие при температуре 500° под давлением воды 650 *бар*. Были использованы плагиоклазы, полученные путем гидротермального синтеза при температуре 650° и давлении 800 *бар* или путем реакции в твердом состоянии при температуре 1200° из смеси геля кремнезема, гидрата глинозема, карбоната, кальция и натрия, подобранных в соответствующих пропорциях. Эти синтетические полевые шпаты представляют собой кристаллы размером порядка микрона, тем не менее равновесие устанавливается медленно, по крайней мере, после 250 час. Этот срок недостаточен для осуществления равновесия, если исходить из природных плагиоклазов с зернами размером 50 μ, но если продолжать измельчение зерен, экспериментальные точки приближаются к кривой, полученной с синтетическими продуктами. Кривая на рис. 2 состоит из двух отдельных частей AB и BC. По AB состав плагиоклаза меняется последовательно в зависимости от состава раствора от анортита до плагиоклаза B, близкого к границе андезин — олигоклаз. По BC происходит переход от этого плагиоклаза B к альбиту, в то время как соотношение $C_{Na}/(C_{Na}+C_K)$ раствора остается постоянно равным 0,82, что соответствует точно величине, полученной при той же температуре и давлении для сосуществования ортоклаза и альбита (рис. 1). Все происходит так, как будто бы число степеней свободы стало меньше на единицу, т. е. появилась добавочная фаза. Мы предполагаем, что при этой температуре и этом давлении

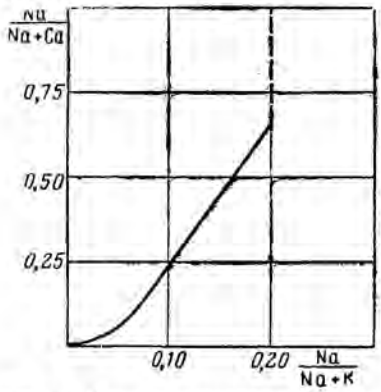


Рис. 3. Состав плагиоклазов в зависимости от состава щелочных полевых шпатов, с которыми они находятся в равновесии при 500° под давлением в 650 *бар*

с ортоклазом B (рис. 1) сосуществуют два плагиоклаза, из которых один имеет состав B (рис. 2), а второй C — будет альбитом.

Сопоставление равновесий, изображенных на рис. 1 и 2, позволяет нам представить рис. 3, на который состав плагиоклаза нанесен в зависимости от состава щелочного полевого шпата, с которым он находится в равновесии при температуре 500° под давлением воды 650 *бар*.

С петрографической точки зрения важно знать эти равновесия для других температур. Они уточняют условия генезиса горных пород и в особенности температуру их образования. Подобные исследования были выполнены Т. Ф. Бартом [2], исходя из гипотезы о распределении натрия в обоих полевых шпатах.

Эти опыты подчеркивают исключительную роль воды, которая, облегчая диффузию атомов, составляющих полевые шпаты, осуществляет термодинамические равновесия, от которых зависит характер изверженных пород.

Лаборатория минералогии и кристаллографии,
Университет, Сорбонна

Литература

1. Е. И. Донцова. К вопросу об изотопном составе и обменных равновесиях кислорода в литосфере.— Геохимия, 1956, № 6, 81.
2. T. F. W. Barth. The feldspar geologic thermometers.— Neues Jahrb. Mineral., 1951, 82, 143.
3. N. L. Bowen, O. F. Tuttle. The system $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — H_2O.— J. Geol., 1950, 58, 489.
4. J. Fructus-Ricquebourg, J. Merigoux. Echange isotopique de l'oxygéne et mécanisme des changements de phase dans les silicates.— J. chim. phys., 1963 (в печати).
5. R. W. Goranson. The solubility of water in granitic magmas.— Amer. J. Sci., 1931, 22, 481.
6. R. M. Orville. Alkali feldspar — alkali chloride hydrothermal ion exchange.— Carnegie Inst. Washington, 1960, Year-Book 59.
7. G. Sabatier. Influence de la teneur en eau sur la viscosité d'une rétinite, verre ayant la composition chimique d'un granite.—C. R. Acad. Sci., 1956, 242, 1340.
8. O. F. Tuttle, N. L. Bowen. The system $NaAlSi_3O_8$ — $KAlSi_3O_8$ — SiO_2 — —H_2O. Carnegie Inst. Washington, 1952, Year-Book 51, 37.
9. W. Vernadsky. Sur la classification et sur la composition chimique des eaux naturelles.— Bull. Soc. franç. minéral., 1930, 53, 417.
10. J. Wyart. Synthèse d'un granite.— C. R. Acad. Sci., 1955, 241, 1398.
11. J. Wyart. Cristallisation par voie hydrothermale d'un verre naturel et origin du granite.— Science terre, 1955, 177.
12. J. Wyart, H. Curien, G. Sabatier. Echanges isotopiques des atomes d'oxygéne dans les silicates et mècanisme d'interaction eau-silicate. Inst. «Lucas Mallada», Fasc. 8, 27, Madrid, 1961.
13. J. Wyart, G. Sabatier. Mobilité des ions alcalins et alcalino-terreux dans les feldspaths.— Bull. Soc. franç. minénal. et cristallogr., 1956, 79, 444.
14. J. Wyart, G. Sabatier. Transformations mutuelles des feldspaths alcalins; reproduction de microcline et de l'albite.— Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1956, 79, 574.
15. J. Wyart, G. Sabatier. Sur la fusion des roches eruptives et en particulier du granite.— Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, 399.
16. J. Wyart, G. Sabatier. Mobilité des ions silicium et aluminium dans les cristaux de feldspath.— Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1958, 81, 223.
17. J. Wyart, G. Sabatier. Sur le probleme de l'equilibre des feldspaths alcalins et des plagioclases.— C. R. Acad. Sci., 1962, 255, 1551.
18. J. Wyart, G. Sabatier, H. Curien, G. Ducheylard, H. Severin. Echanges isotopiques des atomes d'oxygène dans les silicates.— Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1959, 82, 387.
19. H. S. Yoder (см. Р. Рой и О. Татл. Исследования в гидротермальных условиях. В сб.: «Физика и химия Земли», ИЛ, 1958, стр. 231).

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Л. В. Дмитриев

О ХИМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОМПОНЕНТОВ В РАСПЛАВАХ В СВЯЗИ С ВОПРОСАМИ ГЕНЕЗИСА ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД

Совпадение направлений вариационных линий составов большинства естественных комагматических серий с направлениями линий кристаллизации на экспериментальных диаграммах плавкости подчеркивалось еще А. Н. Заварицким и трактовалось многими исследователями как признак того, что эти серии могли возникать путем кристаллизационной дифференциации. Отклонения от идеальных схем кристаллизации связывают обычно с особенностями физико-химических условий эволюции расплавов. К этим особенностям относят, например, разную степень насыщенности исходных расплавов летучими компонентами или кристаллизацию в условиях повышенных химических потенциалов щелочей. Отклонения от идеальных схем могут быть обусловлены также диффузионными явлениями в расплаве, связанными с явлениями контаминации и гибридизма. В настоящей работе эти явления не рассматриваются.

Любой вид этих отклонений свидетельствует о том, что магматическая система является открытой по крайней мере для летучих или легко подвижных компонентов.

Для решения ряда петрологических и геохимических задач весьма важно выяснение относительной роли процессов, вызывающих эти отклонения (открытая система), и процессов кристаллизационной дифференциации (закрытая система).

Исходя из этого, в настоящей работе сделана попытка объяснить особенность изменения величины $Fe'/(Mg+Ca)$, где $Fe'=Fe^{2+}+Fe^{3+}$, где в некоторых хорошо изученных комагматических сериях, отличающихся по составу и по условиям формирования.

1. ВЫБОР КООРДИНАТ ТРЕУГОЛЬНИКА СОСТАВОВ ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОД И СРАВНЕНИЕ СРЕДНИХ ТИПОВ ПОРОД ПО ДЭЛИ

Для сравнения особенностей эволюции естественных комагматических серий наиболее удобны тройные экспериментальные системы плавкости, изученные Боуэном и Шерером [3, 8] (рис. 1, 2). Удобство этих диаграмм состоит в том, что их координатами служат главные компоненты магматических пород, наиболее сильно отличающиеся по основности.

Действительно, главные петрогенные компоненты сухой магматической системы (т. е. не содержащей воду, фтор, хлор и др.) по тем химическим свойствам, которые у них проявляются в расплаве и в магматогенных минералах, можно разбить на три группы.

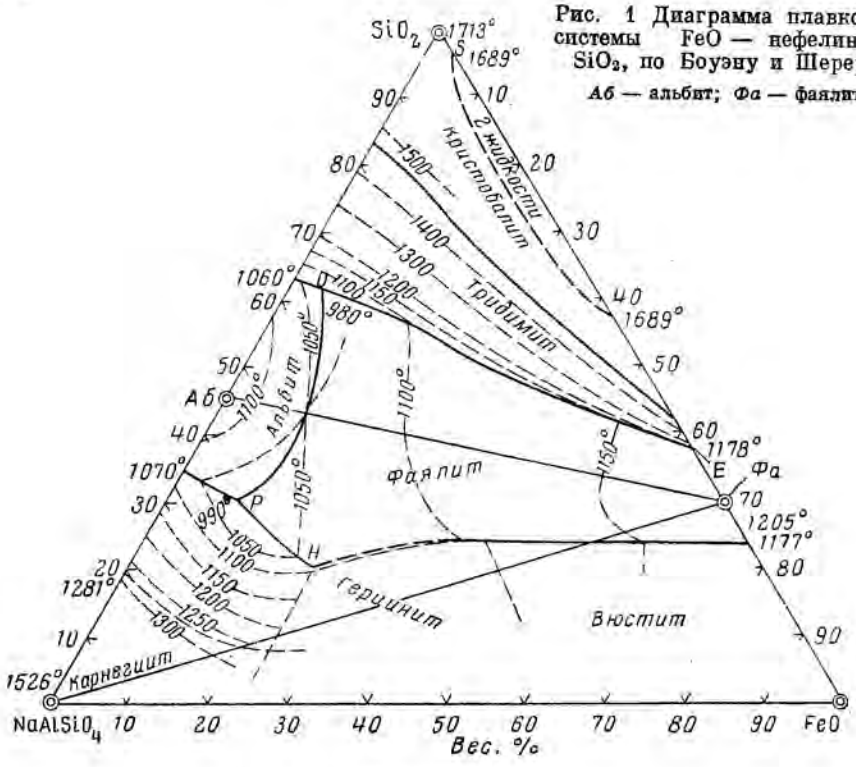


Рис. 1 Диаграмма плавкости системы FeO — нефелин — SiO_2, по Боуэну и Шереру

Аб — альбит; *Фа* — фаялит

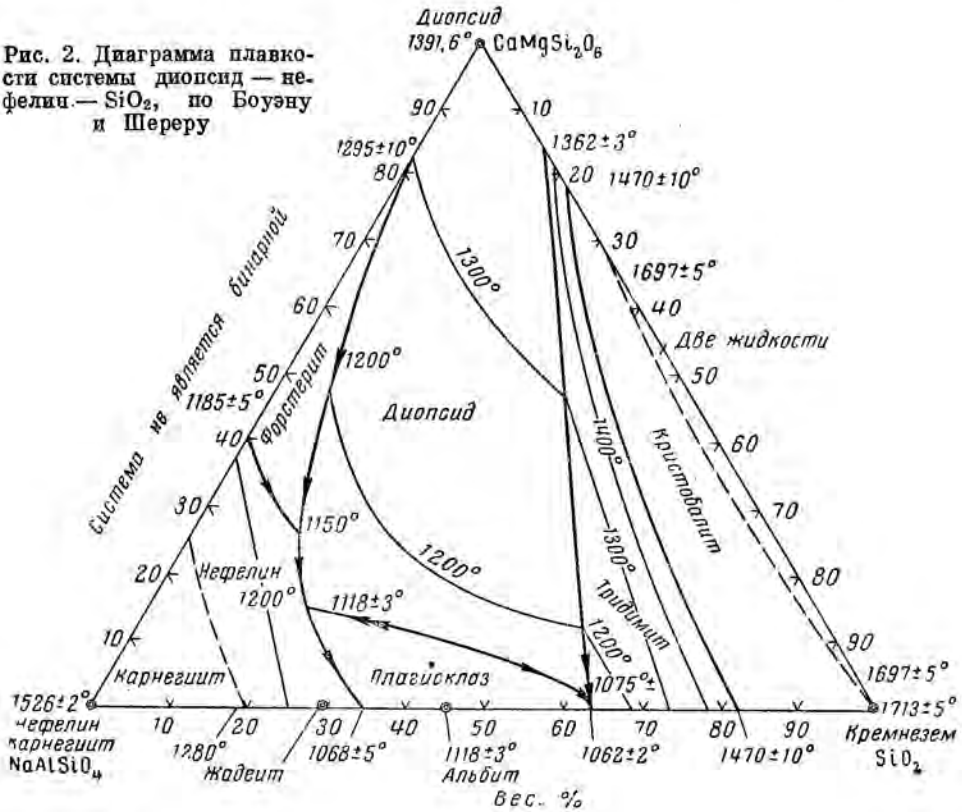


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы диопсид — нефелин — SiO_2, по Боуэну и Шереру

Кислотные компоненты: кремний и алюминий. Эти компоненты в большинстве пород входят в состав комплексных кислородных анионов разной степени полимеризации. Алюминий, правда, в некоторых амфиболах и пироксенах может быть катионом, но так как значительно бóльшая часть его связана в полевых шпатах, роль его как катиона в наших построениях можно не учитывать.

Основания: железо, магний, кальций (титан). В эту группу входят типичные основания магний и кальций и амфотерные элементы — железо и титан. Последние отнесены к этой группе потому, что в большинстве магматогенных минералов они играют роль катионов.

Щелочи — калий и натрий — являются самыми сильными основаниями.

Для оценки относительной основности петрогенных элементов можно также воспользоваться сравнением величин их электроотрицательностей. Д. С. Коржинский [12] отмечает, например, что «. . . ряд относительной основности компонентов в сухих высокотемпературных расплавах совпадает с рядом электроотрицательности, т. е. также и с рядом относительной основности при более низкотемпературных условиях». Компоненты первых двух групп отличаются по величине электроотрицательности, а следовательно, и по основности [2]. Так, в первой группе кремний обладает электроотрицательностью (ЭО) 1,9, а алюминий — 1,5. Во второй группе железо по величине ЭО сильно отличается от магния и кальция (у Fe^{3+} ЭО — 1,8; у Fe^{2+} — 1,7, в то время как у Mg^{2+} — 1,2, а у Ca^{2+} —1,0). Щелочи обладают близкой ЭО (у K^{1+} — 0,8; у Na^{1+} — 0,9).

Выделенные нами три группы компонентов (выраженные в атомных процентах), отличающихся по основности, могут быть приняты за координаты треугольника составов горных пород ($\Sigma Me - \Sigma Si + Al - \Sigma Na + K$, причем $\Sigma Me = Mg + Ca + Fe^{2+} + Fe^{3+}$). Сюда же могут быть нанесены и данные любых экспериментальных диаграмм плавкости. На рис. 3 изображен такой треугольник с нанесенными на него точками, отвечающими средним составам главнейших типов изверженных пород, по Дэли. Соединяя точки составов родственных пород вариационными линиями, получаем следующее.

Наиболее четко выражена линия пород с нормальным содержанием щелочей — от дунитов до аляскитов. Хорошо ложатся на одну линию точки, соответствующие лейкократовым щелочным породам от уртитов до щелочных гранитов. Линию, соединяющую эти точки, можно назвать линией лейкократовых щелочных пород. Менее четко выражена линия мезократовых щелочных пород, соединяющая точки, соответствующие составам луявритов [1], монцонитов и щелочноземельных сиенитов. Намечается также линия щелочных габброидов, объединяющая шонкиниты, ийолиты и эссекситы.

Здесь же в координатах нашего треугольника схематически изображена диаграмма плавкости FeO — нефелин — SiO_2 (см. рис. 1). Как следует из этой схемы, вариационная линия наиболее распространенных в природе средних составов пород нормальной щелочности очень хорошо совпадает с направлением линии кристаллизации, оканчивающейся в эвтектической точке, соответствующей аляскитам. Линия лейкократовых щелочных пород близка к котектической линии альбит — фаялит. Это совпадение свидетельствует о том, что кристаллизационная дифференциация может быть широко распространенным явлением в природе, на что указывали многие ученые.

Как уже говорилось, в группе оснований железо по величине ЭО сильно отличается от магния и кальция. В связи с этим нам представляется, что отношение суммы $Fe^{3+} + Fe^{2+}$ (ЭО соответственно равна 1,8 и 1,7) к сумме Mg + Ca (ЭО соответственно равна 1,2 и 1,0) в сравнении с обычным коэффициентом железистости должно более резко меняться в зависимо-

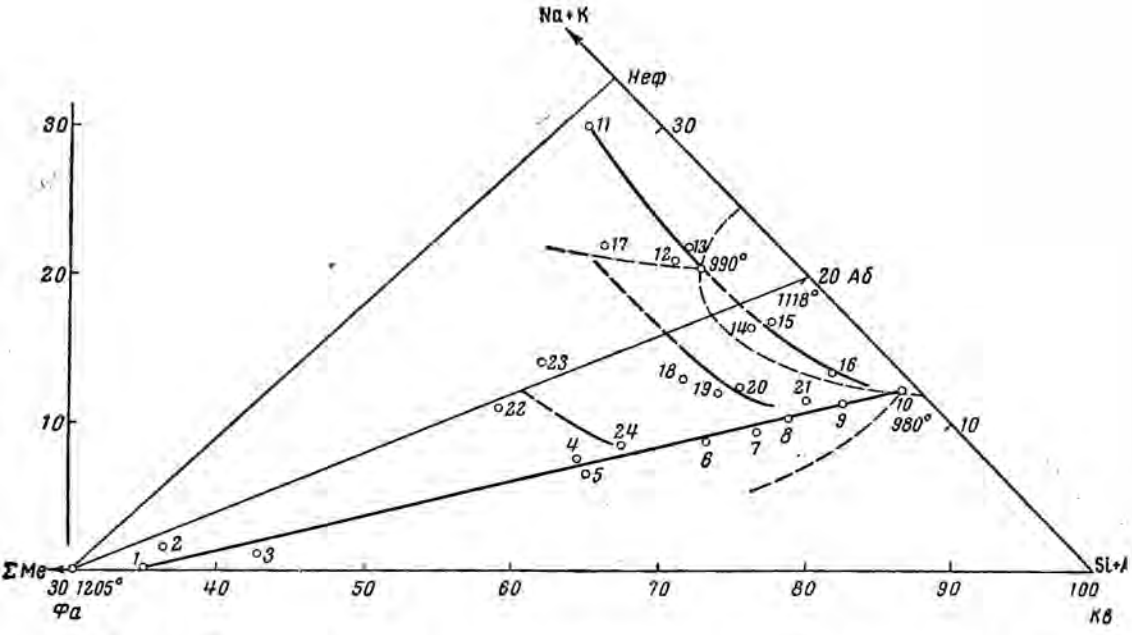


Рис. 3. Вариационные линии изменения средних составов изверженных пород (по Дели) и совмещенная с ними диаграмма плавкости FeO — нефелин — SiO_2 в координатах щелочи — основания — кислотные компоненты (атомные проценты)

Ряд пород нормальных по щелочности: *1* — дунит; *2* — кимберлит, *3* — амфиболовый перидотит, *4* — базальт, *5* — габбро; *6* — диорит; *7* — кварцевый диорит; *8* — гранодиорит, *9* — гранит, *10* — аляскит

Лейкократовые щелочные породы: *11* — уртит, *12* — нефелиновый сиенит; *13* — фойяит, фонолит, *14* — щелочной сиенит, *15* — нордмаркит, *16* — щелочной гранит

Щелочные щелочноземельные породы: *17* — луяврит; *18* — монцонит, *19* — щелочноземельный сиенит; *20* — сиенит, *21* — кварцевый монцонит

Щелочные габброиды: *22* — шонкинит, *23* — ийолит, *24* — эссексит

сти от температурных и химических условий формирования магматических серий.

В табл. 1 приведены значения величины отношения Fe′/(Mg+Ca) в атомных процентах для средних типов пород, по Дэли. Из данных этой таблицы следует, что ультрабазиты характеризуются самой низкой величиной отношения Fe′/(Mg+Ca). В ряду пород, нормальных по щелочности, это отношение возрастает с увеличением их кремнекислотности. В лейкократовых щелочных породах это отношение почти не меняется и в среднем может быть сравнимо с отношением для гранитов — аляскитов. Мезократовые щелочные породы и щелочные габброиды по величине этого отношения сопоставимы соответственно с диоритами — гранодиоритами и с габбро—базальтами. В целом может быть сделан вывод, что отношение Fe′/(Mg+Ca) возрастает с увеличением лейкократовости (с уменьшением содержания оснований).

Увеличение этого отношения может быть связано с тем, что при кристаллизационной дифференциации в остаточном расплаве железо накапливается относительно магния и кальция, так как последние преимущественно фиксируются в более ранних высокотемпературных фазах. Однако среди щелочных пород встречаются породы с очень высоким отношением Fe′/(Mg+Ca) (например агпаитовые луявриты). Попытка объяснить этот

[1] Агпаитовые луявриты объединены с монцонитами по содержанию в них оснований, но не по щелочности.

Таблица 1

Сравнение средних составов главнейших изверженных пород (по Дели) по величине отношения $\frac{Fe'}{Mg + Ca}$

Эволюционный ряд пород	Порода	$\frac{Fe'}{Mg + Ca}$	Среднее $\frac{Fe'}{Mg + Ca}$
I Ряд, нормальный по щелочности	1.* Дунит	0,10	0,15
	2. Кимберлит	0,16	
	3. Амфиболовый перидотит	0,20	
	4. Базальт	0,55	0,48
	5. Габбро	0,37	
	6. Диорит	0,52	
	7. Кварцевый диорит	0,60	0,58
	8. Гранодиорит	0,55	
	9. Гранит	0,85	1,2
	10. Аляскит	1,60	
II Щелочные породы, нормальные по основности (лейкократовые)	11. Уртит	1,25	1,08
	12. Нефелиновый сиенит	1,25	
	13. Фойяит, фонолит	0,75	
	14. Щелочной сиенит	1,15	1,33
	15. Нордмаркит, трахит	1,34	
	16. Щелочной гранит	1,52	
III Щелочные щелочноземельные породы	17. Луяврит	3,2	0,61
	18. Монцонит	0,57	
	19. Щелочноземельный сиенит	0,65	
	20. Сиенит	0,64	
	21. Кварцевый монцонит	0,58	
IV Щелочные габброиды	22. Шонкинит	0,36	0,47
	23. Ийолит	0,45	
	24. Эссексит	0,60	

* Номер по рис. 3.

факт, исходя из особенностей химической диффузии в расплаве, будет сделана ниже. Перейдем к рассмотрению некоторых естественных магматических серий.

2. ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ РАСПЛАВОВ С НОРМАЛЬНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЩЕЛОЧЕЙ

На рис. 4 в координатах предлагаемого нами треугольника составов схематически изображена диаграмма плавкости FeO — нефелин — SiO_2 (см. рис. 1). Здесь же нанесены точки, отвечающие средним составам главнейших фаз и фаций Южно-Калифорнийского батолита, массива Гарабалл-Хилл (данные Ноккольдса [15]) и Каибского массива [7]. В соответствии с представлениями исследователей, изучавших эти серии, разнообразие состава их пород (за исключением щелочной и гибридной фаций Каибского массива, рис. 4, 3б) обусловлено кристаллизационной дифференциацией. На рис. 4 видно, что направление вариационных линий для пород указан-

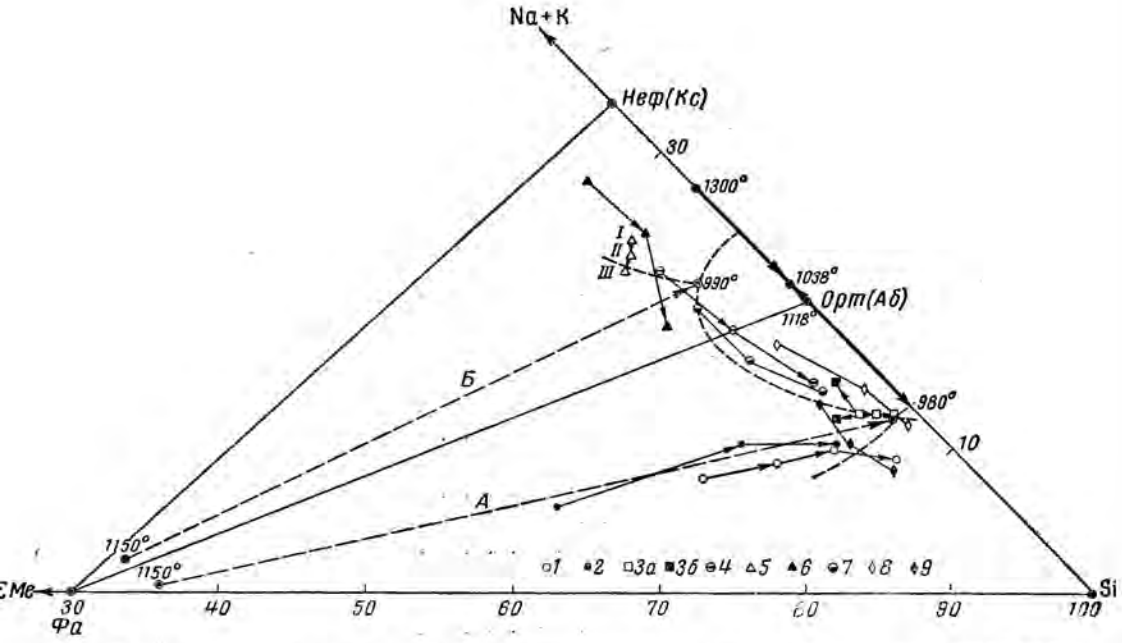


Рис. 4. Вариационные линии составов некоторых природных магматических серий и совмещенная с ними диаграмма плавкости FeO — нефелин — SiO_2 в координатах щелочи — основания — кислотные компоненты (атомные проценты)

1 — Южно-Калифорнийский батолит; *2* — Гарабалл-Хилл; *3* — Кайбский массив: *а* — ряд, нормальный по щелочности, *б* — гибридная фация и фация повышенной щелочности; *4* — Дугдинский массив; *5* — Ловозерский массив; *6* — Ловозерский массив, II фаза; *7* — Катунский массив; *8* — Ак-Сугский массив; *9* — Чавачский массив

А — линия кристаллизации, совпадающая с направлением вариационной линии средних составов пород нормального ряда; *Б* — линия кристаллизации, не имеющая аналогов в природных системах

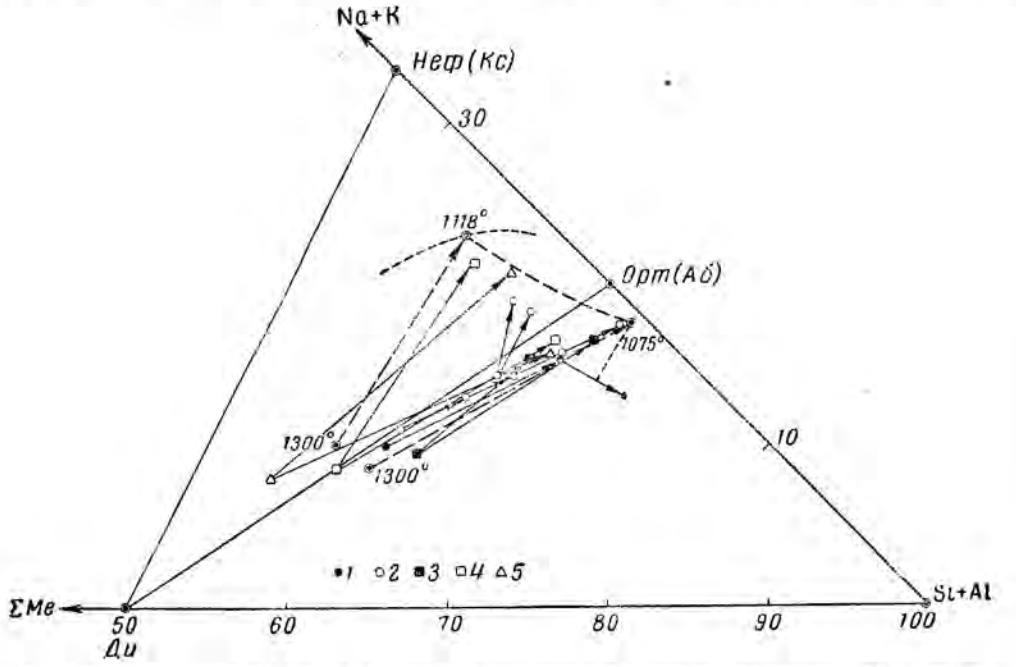


Рис. 5. Вариационные линии составов некоторых природных магматических серий и совмещенная с ними диаграмма плавкости диопсид — нефелин — SiO_2 в координатах щелочи—основания — кислотные компоненты (атомные проценты)

1 — Алдан; *2* — Сандык; *3* — Полинезия; *4* — Кергелен; *5* — Херд I

ных массивов также близко совпадает с направлением основной линии кристаллизации (стрелка *А*) диаграммы плавкости, а соответственно и с направлением вариационной линии средних составов пород с нормальным содержанием щелочей (рис. 3).

Эти совпадения также не являются случайными и, видимо, могут служить подтверждением гипотезы о происхождении указанных серий путем кристаллизационной дифференциации.

Укажем, что другой путь изменения составов расплавов от ультрабазитов до щелочных пород, показанный на рис. 4 стрелкой *Б*, оканчивающейся в эвтектике с нефелином, в природе не встречается. Такой путь возможен в том случае, если исходный ультрабазитовый расплав будет обогащен щелочами. Образование такого расплава можно связать с инфильтрационно-диффузионным взаимодействием между ультрабазитовым расплавом и еще более основной вмещающей породой. В природе такая ситуация практически невозможна.

Данные по изменению отношения Fe′/(Mg + Ca) в некоторых сериях изверженных пород сведены в табл. 2.

Из этой таблицы следует, что в Южно-Калифорнийском батолите и в массиве Гарабалл-Хилл каждая последующая более кислая фаза характеризуется более высоким отношением Fe′/(Mg+Ca). То же самое отмечается и для трех последовательных фаз Каибского массива (исключая породы ряда повышенной щелочности). Интересно также, что из двух фаз аляскитовых гранитов Зерендинского массива (данные Р. Д. Гаврилина [6]), обладающих одинаковой кремнекислотностью, вторая, более поздняя, фаза обогащена Fe по отношению к Mg + Ca. Увеличение соотношения Fe′/(Mg + Ca) одновременно с увеличением кремнекислотности более поздних фаз является прямым следствием кристаллизационной дифференциации, приводящей ко все более кислотному остатку. В группе оснований этого остатка должно преобладать железо.

Незначительное отклонение вариационных линий составов рассмотренных серий от главной линии кристаллизации (рис. 4) так же, как и колебания в них отношения Fe′/(Mg+Ca), могут быть связаны с тем, что кристаллизационная дифференциация расплавов этих серий происходила при непостоянстве химических потенциалов компонентов.

3. ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНЫХ СЕРИЙ

На рис. 5 в координатах нашего треугольника схематически показана диаграмма плавкости системы нефелин — диопсид — SiO_2 (см. рис. 2). Две эвтектические точки этой диаграммы с нефелином и с кварцем отвечают по составу соответственно нефелиновым сиенитам (фонолитам) и щелочным граносиенитам (трахитам). Большими стрелками показаны основные направления изменения составов при равновесной кристаллизационной дифференциации: от щелочных базальтов к фонолитам и от базальтов к трахитам. На треугольник нанесены также точки средних составов некоторых щелочных серий (табл. 2).

Большинство точек составов показанных здесь серий почти точно ложится вдоль линии базальт — трахит (щелочные породы Алдана, по Ю. А. Билибину [4], Полинезия, по С. Р. Ноккольдсу [15], океанические серии, по Т. Барту [1], массив Сандык, по Б. И. Злобину [9]). В двух последних сериях, кроме того, осуществляется дифференциация от базальтов к фонолитам (нефелиновым сиенитам).

Составы исходных расплавов указанных серий лежат близко к температурному барьеру диопсид — альбит. Переход этого барьера в направлении от нормальных базальтов к фонолитам возможен в том случае, если кристаллизационная дифференциация будет происходить при повы-

Таблица 2

Сравнение некоторых естественных серий изверженных пород по изменению отношения $\frac{Fe'}{Mg + Ca}$

Эволюционный ряд пород	Порода	Фаза *	$\frac{Fe'}{Mg + Ca}$	Фаза *	$\frac{Fe'}{Mg + Ca}$	Фаза *	$\frac{Fe'}{Mg + Ca}$	Фаза *	$\frac{Fe'}{Mg + Ca}$
		Южно-Калифорнийский батолит		Гарабалл-Хилл		Каибский массив		Зерендинский массив	
I Нормальный по щелочности	1. Габброиды	1 (4)	0,48	1 (4)	0,32				
	2. Диориты	2 (3)	0,54	2 (5)	0,40	1а (8)			
	3. Гранодиориты	3 (9)	0,63						
	4. Граниты	3а (9)	0,98	3 (7)	0,53	1 (8)	0,75		
	5. Аляскиты					2 (4)	1,10	1 (3)	0,29
						3 (6)	1,13	2 (1)	0,64
		Ловозеро		Ловозеро, II фаза		Дугдинский массив			
II Лейкократовые щелочные породы. Кристаллизационная дифференциация	1. Уртиты			1	1,45				
	2. Нефелиновые сиениты	I	1,1			1 (4)	1,9		
		II	2,0	2	1,9				
		III	2,2	3	2,2				
	3. Щелочные сиениты					1а (15)	2,2		
	4. Граносиениты, щелочные граниты					2 (6)	3,6		
		Катунский массив		Ак-Сугский массив		Чаваческий массив		Каибский массив	
IIа Лейкократовые щелочные породы. Диффузия щелочей	1. Нефелиновые сиениты	1 (9)	1,6						
	2. Щелочные сиениты	1а (11)	1,5	1 (5)	3,7				
				1а (8)	2,4	1 (4)	2,7		

Таблица 2 (продолжение)

Эволюционный ряд пород	Порода	Фаза *	$\frac{Fe'}{Mg+Ca}$	Фаза *	$\frac{Fe'}{Mg+Ca}$	Фаза *	$\frac{Fe'}{Mg+Ca}$	Фаза *	$\frac{Fe'}{Mg+Ca}$
		Катунский массив		Ак-Сугский массив		Чаваческий массив		Кайбский массив	
IIа Лейкократовые щелочные породы. Диффузия щелочей	3. Граносиениты, щелочные граниты	2 (9)	1,4	2,7	2,0	1а (3)	1,4		
	4. Граниты повышенной щелочности					2 (5)	0,9	1б (8)	1,17
	5. Граниты							1 (8)	0,75
		Полинезия		Алдан					
III Щелочные щелочно-земельные породы и щелочные габброиды	1. Щелочные базальты — габбро	1 (4)	0,82						
	2. Монцониты сиениты			1 (5)	0,45				
	3. Трахиты	2 (5)	1,49						
	4. Трахиты, кварцевые сиениты	3 (4)	0,89	2 (5)	0,67				
	5. Граносиениты			3 (3)	1,05				
	6. Граниты								
		Сандык. I фаза		Сандык, II фаза		Кергелен		Херд I	
IIIа Базальт–гранит–фонолит	1. Щелочные базальты					1 (15)	0,65	1 (7)	0,51
	Щелочное габбро	1а	0,38						
	2. Монцониты	1б	0,44						
	3. Щелочно-земельные сиениты	1в	0,56						
	4. Лейкократовые сиениты, трахиты	1г	0,76			2 (6)	1,67	2 (2)	1,57
	5. Щелочные граниты	1д	1,57						
	6. Щелочные сиениты			IIа (2)	0,92				
	7. Нефелиновые сиениты, фонолиты			IIб (3)	0,74	2а (3)	1,15	2а (1)	2,72
	8. Средний расплав Сандыка	По 10 анал.	0,53						

* В скобках дано число анализов.

шенном парциальном давлении кислотных летучих компонентов [17]. В этих условиях переход температурного барьера возможен за счет расширения поля кристаллизации альбита — более кислой фазы в сравнении с нефелином. Аналогичное рассуждение приводит к мысли о том, что кристаллизационная дифференциация щелочных базальтов, происходящая при повышенных потенциалах щелочей, также может вызвать переход альбит-пироксенового температурного барьера в обратном направлении. В этом случае возможно возникновение серии щелочной базальт — трахит.

В соответствии с изложенным можно предполагать, что серия базальт — фонолит (остров Кергелен) и серия щелочноземельный сиенит — нефелиновый сиенит (массив Сандык) развивались в обстановке повышенного давления кислотных летучих компонентов. Серия щелочной базальт—трахит (остров Херд I) обязана своим происхождением кристаллизационной дифференциации при повышенных химических потенциалах щелочей.

Происхождение перечисленных выше серий путем кристаллизационной дифференциации подтверждается также тем, что величина отношения Fe′/(Mg+Ca) в них увеличивается в направлении от ранних фаз к поздним (табл. 2).

Для анализа эволюции составов щелочных лейкократовых магм более других подходит тройная система кальсилит — нефелин — SiO_2, изученная Боуэном и Шерером [8]. Часть этой системы в координатах треугольника показана на рис. 4. Здесь на линии SiO_2 — нефелин (кальсилит) стрелками показано направление изменения составов при кристаллизации с температурным барьером в точке, соответствующей альбиту (ортоклазу). Точка с температурой 1038° соответствует точке минимума на котектике альбит — нефелин.

На этом же рисунке нанесены также вариационные линии составов некоторых лейкократовых щелочных серий.

Хорошим примером фракционной кристаллизации с образованием последовательности уртит — фойяит — луяврит является II фаза Ловозерского щелочного массива (данные В. П. Волкова [5]). Вариационная линия средних составов этих пород параллельна линии кристаллизации системы кальсилит — нефелин — SiO_2, оканчивающейся точкой минимума. Более подробный анализ этой последовательности на примере четверной системы нефелин — кальсилит — SiO_2 — акмит недавно был сделан Л. Н. Когарко и В. П. Волковым [10]. Они показали, что последовательность уртит — фойяит — луяврит в пачке II фазы Ловозерского массива может быть следствием кристаллизационной дифференциации.

Такая же тенденция в изменении составов устанавливается и для трех возрастных фаз всего Ловозерского массива в целом.

4. ОСОБЕННОСТИ ЭВОЛЮЦИИ НЕКОТОРЫХ ЛЕЙКОКРАТОВЫХ ЩЕЛОЧНЫХ СЕРИЙ ВОСТОЧНОЙ ТУВЫ

Щелочные массивы Восточной Тувы относятся по возрасту к девону и представляют собой в большинстве сложные интрузии, сформировавшиеся в обстановке перехода от геосинклинального к платформенному режиму. Вмещающими породами этих массивов служат в основном нижнепалеозойские габброиды, диориты и гранодиориты. Реже встречаются мраморы и зеленокаменные метаморфизованные толщи верхов протерозоя — низов палеозоя. По мнению некоторых исследователей, щелочная магма восточнотувинских щелочных интрузий возникла в результате эволюции исходного гранитоидного расплава при значительном инфильтрационном и диффузионном взаимодействии его с вмещающими более основными породами. Это взаимодействие обусловило возникновение фаций и фаз

переменного состава, отличающихся в основном по щелочности. Щелочной магматизм Восточной Тувы подробно изучался Н. И. Хамизури, И. А. Нечаевой, Н. Е. Костиным, В. С. Кудриным, Г. В. Махиным, Р. М. Яшиной [19], А. С. Павленко [16], В. А. Кононовой [11] и др.

Здесь мы рассмотрим особенности эволюции Дугдинского, Катунского, Чавачского и Ак-Сугского массивов, данные по составам которых любезно предоставлены Н. Е. Костиным, В. С. Кудриным и Г. В. Махиным и в последнее время значительно дополнены нашим собственным материалом. По мнению этих исследователей, а также и по нашим представлениям, указанные массивы сформировались в две интрузивные фазы. К первой — главной интрузивной фазе относятся щелочные породы: нефелиновые сиениты, щелочные сиениты и щелочноземельные сиениты. При этом в большинстве своем внешние фации этой фазы представлены более щелочными разностями, чем внутренние.

Вторая фаза (штокообразные тела или жильные образования) представлена граносиенитами, щелочными гранитами или гранитами. На рис. 4 в треугольнике показаны вариационные линии изменения составов пород этих массивов. Для каждого массива высчитано по три средних состава: два соответствуют главнейшим фациям первой фазы и один — второй фазе (см. табл. 2). Общим для указанных четырех массивов является единая направленность эволюции пород: от щелочных к кислым. Однако характер изменения отношения Fe′/(Mg+Ca) в этих массивах разный. В Дугдинском массиве это отношение при переходе от первой фазы ко второй и при увеличении кремнекислотности фаций возрастает, что, как было показано ранее, может быть связано с кристаллизационной дифференциацией. В Чавачском, в Ак-Сугском и в Катунском массивах отношение Fe′/(Mg+Ca) в том же порядке уменьшается. В особенности это заметно при сравнении более поздних (гранитоидных) фаз всех четырех массивов. Так, в Дугдинском массиве в этой фазе Fe′/(Mg + Ca) =3,6, в то время как в Ак-Сугском — 2,0, в Катунском — 1,4 и в Чавачском — 0,9.

В настоящее время локальное повышение щелочности в гранитоидах на контакте с доломитами или известняками считается обычным явлением. В ряде пока довольно редких случаев описаны даже нефелиновые сиениты и щелочные сиениты, связанные постепенными переходами с гранитоидами, залегающими во внутренних частях интрузий. Одной из гипотез, объясняющих эти факты, является гипотеза Д. С. Коржинского [12,13, 14] о инфильтрационно-диффузионном взаимодействии между расплавом и контрастной с ним по составу вмещающей средой. Увеличение активности щелочей в расплаве должно вызывать усиление в нем активностей всех оснований и ослабление активностей кислот [13,14]. Учитывая это взаимодействие, можно предположить, что если в расплаве происходит локальное увеличение активности оснований, то оно должно выводить магматическую систему из состояния химического равновесия, так как в ней возникают градиенты химических потенциалов компонентов, обладающих разной основностью. В том случае, если температура расплава во всех его участках одинакова (или достаточно близка) и не достигла еще температуры кристаллизации, переход к равновесию может осуществляться путем двухсторонней диффузии в нем компонентов, обладающих разной основностью. Это должно еще в жидком состоянии привести к образованию фаций разного состава. Различие в составе этих фаций будет зависеть, очевидно, от соотношения скоростей диффузии компонентов и от режима щелочности расплава.

Исходя из современных представлений о структуре силикатных расплавов, можно предположить, что наименьшей способностью к диффузии обладают кремний и бóльшая часть алюминия, ибо они находятся в расплаве в виде крупных комплексных кислородных анионов разной степени полимеризации, составляющих основной каркас расплава.

Большей подвижностью обладают основания, которые в виде отдельных катионов размещены между алюмо-кремнекислородными комплексами. Наибольшая подвижность проявляется у легко летучих компонентов (OH^{1-}, Cl^{1-}, F^{1-} и др.).

На основании всего сказанного можно предполагать, что локальное увеличение активности щелочей в эндоконтакте гранитного расплава вызовет диффузию кальция и магния внутрь интрузива, а летучих компонентов к эндоконтакту. Диффузия кремния и алюминия не будет хорошо выражена вследствие их малой подвижности. Амфотерные элементы, включая железо, в этой обстановке, возможно, будут проявлять кислотные свойства и диффундировать в сторону эндоконтакта. Укажем, что А. Е. Ферсман [18], исходя из подобного принципа, объяснил обогащение редкими амфотерными элементами агпаитных пород.

В результате указанного процесса в расплаве могут возникнуть щелочные фации, относительно обогащенные железом (в особенности трехвалентным) и теми амфотерными редкими элементами, которые обладают наиболее сильно выраженными кислотными свойствами. Более глубинные и кислые фации в сравнении с эндоконтактом окажутся относительно обеднены железом и обогащены кальцием и магнием. Внутренние фации в известных условиях могут прорывать внешние, образуя более поздние и более кислые фации.

Можно предполагать, что рассмотренные выше три массива (Катунский, Ак-Сугский и Чавачский) сформировались именно при участии такого процесса. В данном случае нефелиновые сиениты и щелочные сиениты могут представлять внешние фации исходного гранитоидного расплава, возникшие в результате локального повышения в нем щелочности на контакте с мраморами и габброидами. Вторая, гранитоидная, фаза может отвечать внутренней фации первичной интрузии.

В отличие от этих массивов, формирование второй гранитоидной фазы Дугдинского массива могло происходить путем кристаллизационной дифференциации исходного нефелин-сиенитового или сиенитового расплава.

Укажем, что с помощью высказанных выше представлений можно объяснить образование агпаитовых щелочных расплавов. Такие расплавы могут возникнуть в том случае, если ощелачивание происходит в уже остывающем кислом расплаве, обладающем повышенной вязкостью, полностью исключающей подток алюминия. Примером образования таких фаций может служить Каибский массив [7], в котором фация гранитов повышенной щелочности пересыщена щелочами.

Выводы

На примере ряда естественных комагматических серий было установлено, что независимо от направления эволюции этих серий (от основных к кислым, от основных к щелочным или от щелочных к кислым) отношение в них $Fe'/(Mg+Ca)$ в направлении от ранних фаз (или внешних фаций) к поздним фазам (или внутренним фациям) в большинстве случаев возрастает. Увеличение этого отношения может быть связано с тем, что при кристаллизационной дифференциации в более ранних и более высокотемпературных фазах фиксируются преимущественно соединения магния и кальция, а остаток относительно них обогащается железом.

Такая же тенденция установлена и для одного из массивов Восточной Тувы (Дугдинский массив), фазы и фации которого формируются в направлении от щелочных к кислым (нефелиновые сиениты, сиениты, граниты).

Однако в трех массивах того же региона при том же характере смены состава фаз и фаций отношение в них $Fe'/(Mg+Ca)$ уменьшается.

Эта особенность может быть объяснена с позиций гипотезы об инфильтрационно-диффузионном взаимодействии между расплавом и вмещающей средой. В ряде случаев образование нефелиновых и щелочных сиенитов в эндоконтакте исходного гранитного расплава с известняками или доломитами объясняется с точки зрения этой гипотезы.

Локальное увеличение активности щелочей в эндоконтакте должно способствовать диффузии магния и кальция внутрь интрузии, а железа (в особенности трехвалентного) и других амфотерных компонентов — в сторону эндоконтакта. Это должно вызвать общее перераспределение в интрузии компонентов, отличающихся по основности, и привести к относительному обогащению эндоконтактов железом, а внутренних частей — магнием и кальцием. Этим также можно объяснить относительное обогащение щелочных пород кислотными летучими компонентами и редкими элементами, обладающими пониженной основностью.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

Литература

1. Т. Барт. Состав и эволюция магм южной части Срединного атлантического хребта. В кн.: «Сборник, посвященный 60-летию Д. С. Коржинского». Изд-во АН СССР, 1961.
2. С. С. Бацанов. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Изд. СО АН СССР, 1962.
3. Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов. Физико-химические системы силикатной технологии. Промстройиздат, 1954.
4. Ю. А. Билибин. Петрография Алдана. Избр. труды, т. I. Изд-во АН СССР, 1958.
5. В. П. Волков, Е. Н. Савинова. Соотношение K и Rb в процессе эволюции известково-щелочных и щелочных магм.— Геохимия, 1961, № 12.
6. Р. Д. Гаврилин. Геологическое положение щелочных жильных пород в жильной серии щелочно-земельных гранитоидов.— Докл. АН СССР, 1957, 113, № 5.
7. Л. В. Дмитриев. Петрохимические особенности дифференциации и гибридизма интрузивной фазы Каибского массива.— Геохимия, 1961, № 3.
8. А. Н. Заварицкий. В. С. Соболев. Физико-химические основы петрографии изверженных горных пород. Госгеолтехиздат, 1961.
9. Б. И. Злобин. Петрографический очерк и петрохимия щелочной интрузии гор Сандык.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 2.
10. Л. Н. Когарко, В. П. Волков. Физико-химическая эволюция щелочной магмы дифференцированного комплекса Ловозерского массива в связи с его ритмической расслоенностью. В сб.: «Химия земной коры», т. I. Изд-во АН СССР, 1963.
11. В. А. Кононова. Первично-расслоенная Баянкольская интрузия геденбергитовых нефелиновых массивов.— Труды ИГЕМ, 1962, вып. 76.
12. Д. С. Коржинский. Кислотность — щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов. Т. I.— Труды Всесоюзн. петрограф. совещания, 1957.
13. Д. С. Коржинский. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в силикатных расплавах и направление котектических линий.— Докл. АН СССР, 1959, 128, № 2.
14. Д. С. Коржинский. Теория процессов минералообразования. III чтение им. В. И. Вернадского. Изд-во АН СССР, 1962.
15. С. Р. Ноккольдс, Р. Аллен. Геохимические наблюдения ИЛ, 1958.
16. А. С. Павленко. Поведение породообразующих и некоторых редких элементов в процессе формирования щелочных пород. В сб.: «Химия земной коры», т. I. Изд-во АН СССР, 1963.
17. И. Д. Рябчиков, Л. Н. Когарко. Влияние замены анионов на кислотно-основные свойства магматических расплавов.— Геохимия, 1963, № 3.
18. А. Е. Ферсман. Избранные труды, т. III. Изд-во АН СССР, 1955.
19. Р. М. Яшина. Харлинский концентрически-зональный щелочной массив и условия его образования.— Труды ИГЕМ, 1962, вып. 76.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

Т. II 1964

А. И. Гинзбург

ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ И РАССЕЯНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЭНДОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Специфической особенностью всех так называемых редких и малых элементов является геохимическая близость их к породообразующим элементам или к рудообразующим элементам, концентрирующимся в гидротермальном процессе. Поэтому редкие элементы легко могут входить в кристаллические решетки основных породообразующих и рудообразующих минералов и вследствие этого рассеиваться. Связь породообразующих или рудообразующих элементов с их геохимическими аналогами — редкими элементами схематически может быть изображена несколько уточненными «геохимическими звездами» А. Е. Ферсмана, которые показаны на рис. 1—8.

Разберем несколько более подробно взаимоотношения породообразующих элементов и их редких аналогов на примере калия (рис. 1). Общеизвестно, что калий во всех соединениях легко может замещаться рубидием, и, действительно, рубидий постоянно присутствует во всех калиевых минералах. К рубидию же весьма близок одновалентный таллий, который в литофильных условиях в первую очередь будет рассеиваться среди минералов, обогащенных рубидием. К рубидию же геохимически близок и цезий. Однако из-за большого размера иона цезий не может накапливаться в существенных количествах во всех калиевых минералах, для этого необходимы особые кристаллохимические условия, которые имеют, например, место в слюдах, но которых нет в других калиевых минералах. Таким образом, вхождение цезия в состав калиевых минералов ограничено определенными кристаллохимическими факторами [13].

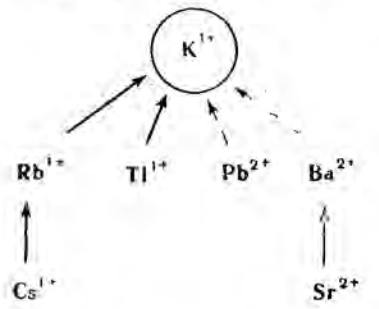


Рис. 1. Связь калия с редкими элементами. Жирные стрелки — главные типы замещения; тонкие стрелки — распространенные; пунктирные стрелки — второстепенные типы замещения.

Следует также учитывать, что калий может в каком-то, весьма ограниченном количестве замещаться и большими двухвалентными катионами, в первую очередь, свинцом и барием. Однако для этого необходимы особые условия: либо возникновение дефектных структур, либо проявление гетеровалентных замещений других пар элементов. Установлено, что свинец, например, постоянно входит в небольших количествах в состав калиевых полевых шпатов, а в некоторых разностях (амазонитах) отмечается

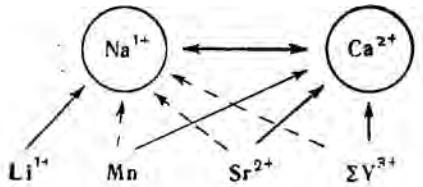


Рис. 2. Связь натрия и кальция с редкими элементами. Обозначения те же, что на рис. 1

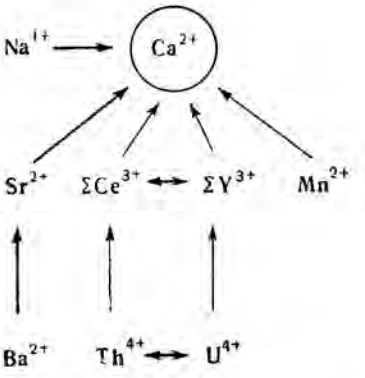


Рис. 3. Связь кальция с редкими элементами. Обозначения те же, что на рис. 1

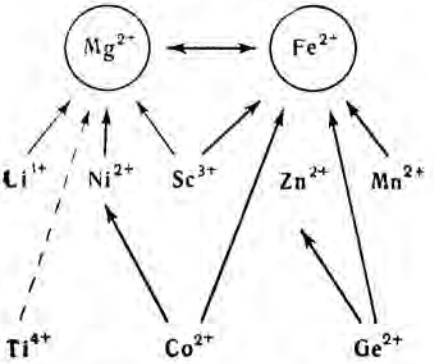


Рис. 4. Связь магния и двухвалентного железа с редкими элементами. Обозначения те же, что на рис. 1

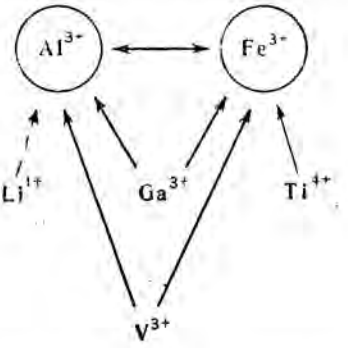


Рис. 5. Связь алюминия и трехвалентного железа с редкими элементами. Обозначения те же, что на рис. 1

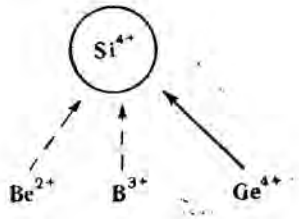


Рис. 6. Связь кремния с редкими элементами. Обозначения те же, что на рис. 1

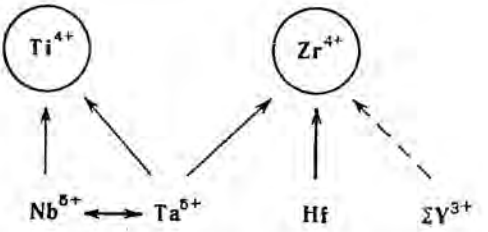


Рис. 7. Связь титана и циркония с редкими элементами. Обозначения те же, что на рис. 1

даже некоторое его накопление. Точно так же и барий постоянно присутствует в калиевых полевых шпатах, при этом содержание его всегда бывает больше содержания стронция. Таким образом, в калиевых минералах могут быть примеси рубидия, таллия, цезия, свинца, бария и стронция, что схематически изображено на рис. 1. Точно так же можно изобразить связь элементов-примесей с другими петрогенными элементами — Na, Ca, Mg — — Fe^{2+}, Al — Fe^{3+}, Si, Ti (рис. 2—7) или же с рудообразующими элемен-

тами, накапливающимися в гидротермальном процессе,— S^{2+}, Pb, Zn, Cu, Sn, Mo (рис. 8).

Все редкие элементы по характеру связи со своими петрогенными аналогами могут быть разделены на несколько групп.

К первой принадлежат редкие элементы, которые вследствие близости своих основных геохимических параметров к породообразующим или рудообразующим элементам в эндогенных условиях их всегда изоморфно замещают (K — Rb, Al — Ga, Si — Ge^{4+}, Zr — Hf, Mo — Re, S — Se, Zn — Cd и т. д.) и в связи с этим находятся обычно в эндогенных условиях в рассеянном состоянии.

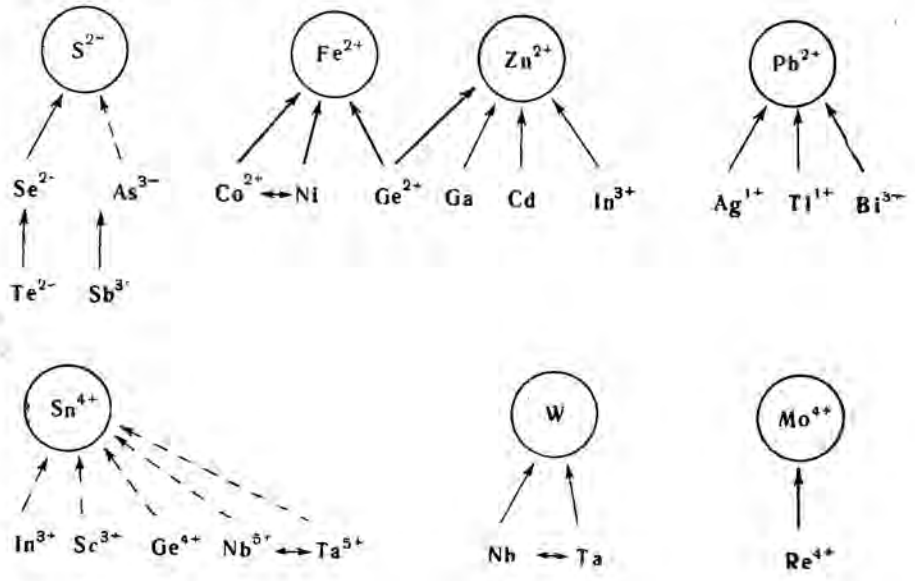


Рис. 8. Связь рудообразующих элементов с редкими. Обозначения те же, что на рис. 1

Ко второй группе принадлежат редкие элементы, которые изоморфно замещают породообразующие или рудообразующие элементы в значительных количествах при наличии некоторых благоприятных условий (возможности проявления гетеровалентного изоморфизма, появления соответствующих кристаллических построек, значительной «изоморфной емкости» соединений и др.). Однако для этой группы элементов такие условия большей частью имеют место, поскольку компенсация валентностей при гетеровалентном замещении осуществляется за счет петрогенных элементов, всегда имеющихся в избытке (например, замещение $2Mg^{2+} \leftarrow Li^{1+}Al^{3+}$; $Ca^{2+}Ti^{4+} \leftarrow Na^{1+}Nb^{5+}$; $2Ca^{2+} \leftarrow Na^{1+}TR^{3+}$; $Mg^{2+}Si^{4+} \leftarrow Sc^{3+}Al^{3+}$ и др.).

Наконец, к третьей группе относятся элементы, которые могут замещать породообразующие только в сугубо ограниченном количестве при соблюдении целого ряда условий ($Si^{4+} \leftarrow Be^{2+}$; $K^{1+} \leftarrow Pb^{2+}$ и др.). Если эти условия соблюдаются, то указанные элементы будут рассеиваться, если нет — будут концентрироваться в постмагматических остаточных растворах.

Образование собственных минералов редких элементов в ходе процессов минералообразования становится возможным только при определенном соотношении концентрации редкого элемента (условно обозначенной R) и концентрации его породообразующего или рудообразующего аналога (P). Это отношение (R:P) для каждой «геохимической пары» элементов вполне определенно и варьирует обычно от 1:5 до 1:20. Из рассмотрения отношения R:P следует, что повышение концентрации редкого элемента,

приводящее зачастую к образованию его собственных минералов, может происходить в двух случаях: а) когда повышается концентрация редкого элемента в магматическом расплаве; б) когда понижается концентрация породообразующего или рудообразующего элемента.

Первый случай может быть связан со специфическими особенностями тех или иных металлогенических провинций, т. е. повышенным исходным содержанием редкого элемента в очаге. Однако необходимо учитывать, что при процессах кристаллизации происходит как бы некоторое отставание редких элементов от их породообразующих аналогов и соответственно с этим относительное накопление редких элементов к концу процесса, т. е. отношение $R{:}P$ постоянно несколько увеличивается в более поздних интрузивных образованиях.

Это положение справедливо для редких элементов первой выделенной группы. Данная закономерность может быть объяснена, как это показал Ф. А. Летников, несколько меньшим химическим средством редкого элемента к анионам, по сравнению с его породообразующим аналогом. В связи с указанным обстоятельством к концу процесса обычно происходит накопление рубидия по отношению к калию, цезия по отношению к рубидию, германия по отношению к алюминию или кремнию и т. д. Аналогичным же образом в сульфидном процессе рений накапливается по отношению к молибдену, селен по отношению к сере и т. д.

Вследствие этой закономерности, при прочих равных условиях, чем дольше затягивается процесс формирования интрузива, чем более он многофазен и лучше дифференцирован, тем в большей степени происходит накопление редких элементов в поздних интрузивных фазах. На метасоматические процессы эти закономерности распространять нельзя.

Повышение концентрации редкого элемента во втором случае связано с понижением концентрации породообразующего или рудообразующего элемента, происходящим в ходе развития геологических процессов. Отсюда вытекает, что для выяснения особенностей концентрации редких элементов необходимо изучать геологические и физико-химические условия, при которых происходит разделение редких элементов и их петрогенных аналогов. При этом следует учитывать, что некоторые редкие элементы имеют не один, а два геохимических аналога среди петрогенных или рудогенных элементов или даже больше (например, для Ge^{2+} — Fe^{2+} и Zn^{2+}, для Ga — Al и Fe^{3+}, для Sc — Mg и Fe^{2+} и т. д.). В этом случае следует рассматривать отношения концентраций $R : (P_1 + P_2)$. Однако иногда два или больше редких элемента близки по своим геохимическим свойствам к одному и тому же петрогенному элементу (например, Nb и Ta к Ti; Rb и Tl к K, вся группа редких земель TR к Ca и т. д.). В таких случаях целесообразно учитывать как отношение $(R_1 + R_2 + \ldots + R_n) : P$, так и отношения концентраций отдельных редких элементов $(R_1 : R_2)$.

Отношения концентрации редких элементов к концентрации их породообразующего или рудообразующего аналога, т. е. $R : P$, $R : (P_1 + P_2)$ или $(R_1 + R_2) : P$, а также $R_1 : R_2$, закономерно меняются в ходе развития магматического, пневматолито-гидротермального и гидротермального процессов и в связи с этим, как известно, могут быть использованы в качестве индикаторов, маркирующих различные этапы и стадии развития процесса. Если такие индикаторные отношения, как K : Rb, Zr : Hf, ΣCe : ΣY, U : Th, стали широко применяться геохимиками для изучения изверженных пород, то до настоящего времени отношения S : Se, Mo : Re, Zn : Cd, Cd : In, Ga : In изучены недостаточно, хотя несомненно, что они также играют роль индикаторов в сульфидном процессе.

Все указанные выше факторы определяют первичное распределение редких элементов в породах — рассеяние их среди породообразующих минералов, образование ими акцессорных минералов или накопление их в остаточных расплавах-растворах. Однако весь существующий в настоящее

время фактический материал позволяет утверждать, что редкие элементы только в исключительно редких случаях могут накапливаться в промышленном количестве (при современных требованиях к сырью) в собственно магматическом процессе, если вообще такие явления имеют место. Концентрация их, как правило, связана с развитием позднемагматических и постмагматических процессов. Исключительно важную роль в концентрации редких элементов играют метасоматические процессы, развитие которых приводит к резкому изменению в породах первоначального соотношения между породообразующими элементами и их редкими аналогами.

При развитии метасоматических процессов происходит не столько дополнительный привнос редких элементов из магматического очага, сколько высвобождение их из замещающихся минералов и перераспределение. При этом редкие элементы могут накапливаться в постмагматических растворах. Так, при развитии в гранитах процесса микроклинизации высвобождаются редкие земли и бериллий, входящие в состав плагиоклаза и при определенных условиях концентрирующиеся на последующих стадиях развития метасоматических процессов. Точно так же при мусковитизации биотита происходит высвобождение целого ряда редких элементов, изоморфных с Mg, Fe^{2+}, Ti, Fe^{3+}, в частности Li, Sc, Sn, Nb, Ta. Аналогичным же образом при нефелинизации и флогопитизации пироксенов в ультраосновных щелочных породах и последующей их карбонатизации из породообразующих минералов, по данным А. А. Кухаренко [9], высвобождаются редкие земли, уран, торий, ниобий, тантал, скандий, ванадий и другие элементы. В таблице приведен перечень главнейших метасоматических процессов, развивающихся в связи с различными интрузивными комплексами и характерное для этих процессов редкоземельное оруденение.

Таким образом, развитие метасоматических процессов в материнских интрузивных породах является важнейшим необходимым условием для концентрации редких элементов в постмагматических образованиях. Однако далеко не во всех случаях развитие этих процессов приводит к образованию промышленных месторождений. Судьба редких элементов, высвобождающихся при развитии метасоматических процессов в изверженных породах (микроклинизации плагиоклаза, нефелинизации и флогопитизации пироксенов, мусковитизации биотита, альбитизации микроклина, эгиринизации пироксенов и амфиболов и многих других), может быть различной.

1. Некоторые редкие элементы, высвобождающиеся при процессах метасоматоза, могут входить в состав породообразующих минералов, образующихся на более поздних стадиях развития процессов. Так, например, при альбитизации микроклина происходит выделение рубидия и цезия, которые легко входят в состав мусковита, образующегося при грейзенизации, обычно следующей за альбитизацией. Если учесть, что мусковит развивается чаще всего по биотиту, также содержащему рубидий и цезий, то становится понятным, что этот поздний мусковит обогащается рубидием и цезием. Таким образом, в данном случае вследствие развития метасоматических процессов происходит как бы перераспределение редких элементов по породообразующим минералам.

2. Редкие элементы, освобождающиеся из породообразующих минералов при развитии процессов метасоматоза, могут в каких-то участках концентрироваться и давать свои собственные минеральные формы. Таким образом, в породах, затронутых метасоматическими процессами, могут появляться поздние акцессорные минералы. Еще в 1956 г. В. Л. Барсуков [1] обратил внимание на нахождение мельчайших выделений касситерита среди мусковитизированного биотита. А. А. Беус [3] связал образование акцессорного бериллия с высвобождением бериллия из плагиоклазов при их микроклинизации. Аналогичным же путем, по-видимому, образовался и акцессорный гентгельвин в некоторых интенсивно микроклинизирован-

Главнейшие метасоматические процессы в различных интрузивных комплексах

Гранитные интрузивные комплексы	Кислые щелочные интрузивные комплексы	Ультраосновные-щелочные интрузивные комплексы
Микроклинизация плагиоклаза (высвобождаются Th, U, TR, Be)	Микроклинизация (высвобождаются U, Th, TR, Be)	Нефелинизация пироксенов (высвобождаются TR, U, Th, Ta, Nb, Zr, Sc)
Мусковитизация биотита (высвобождаются частично Li, Sn, Ti, Nb, Ta, Sc)	Эгиринизация щелочных амфиболов (высвобождаются Li, TR, Nb, Ta, Zr)	Флогопитизация пироксенов (высвобождаются Nb, Ta, V, TR)
Альбитизация микроклина (высвобождаются Rb, Cs, Pb, Tl)	Альбитизация микроклина (высвобождаются Rb, Pb)	Кальцитизация силикатов (высвобождаются Nb, Ta, Sc, Ti, Zr)
Грейзенизация (вынос большинства редких элементов)		Анкеритизация кальцитовых карбонатитов (высвобождаются TR, Sr, Ba)
Окварцевание (вынос всех редких элементов)		
Ведущие рудные компоненты		
Be, Li, Nb, Ta, Sn, U, W, Mo, Sc	Nb, Ta, Zr, TR, U, Th, Mo	Nb, Ta, TR
Характерные элементы-примеси		
B, F, P, Th, TR, Rb, Cs, Zr, Zn, Pb, Cu, As, Bi	Li, Be, F, P, Sr, Ba, Pb	Sr, Ba, Zr, Pb, V, Sc, P

ных гранитах. Совсем недавно В. В. Ляхович [10] обнаружил в ряде массивов двуслюдяных гранитов акцессорные сподумен и амблигонит, образование которых он вполне справедливо связывает с высвобождением лития из биотита при его мусковитизации. Весьма интересны данные Е. А. Петровой и Н. В. Скоробогатовой [11] об образовании в метасоматически измененных щелочных гранитах полилитионита за счет высвобождения лития из рибекита при его эгиринизации. Аналогичные явления широко развиты в ультраосновных — щелочных комплексах. Так, образование редкоземельных карбонатов и фторкарбонатов в сидеритовых и анкеритовых карбонатитах легко связать с высвобождением редких земель из кальцитовых карбонатитов при их анкеритизации или сидеритизации.

Указанные выше явления очень широко развиты, однако в большинстве случаев они приводят к возникновению поздних акцессорных минералов, рассеянных среди пород, подвергнутых в той или иной степени метасоматическим процессам, но не к образованию месторождений.

3. Редкие элементы, высвобождающиеся из породообразующих минералов, могут переноситься в апикальные участки массивов и там при наличии ряда благоприятных условий в определенных участках концентрироваться, давая начало промышленным метасоматическим месторождениям. Таковы некоторые месторождения бериллия, тантала, ниобия и редких земель.

4. Наконец, редкие элементы могут вообще выноситься за пределы массивов материнских пород и либо рассеиваться среди вмещающих толщ, либо концентрироваться в экзоконтактовых зонах (например, в зонах фенитизации) или в благоприятных по литологии и структуре участках, расположенных вдали от материнских массивов.

Возникновение промышленных концентраций редких элементов связано в основном с третьим и четвертым случаями, когда происходит пере-

ное редких элементов, иногда на значительные расстояния. Для этого необходимо наличие при развитии метасоматических процессов летучих, способных выносить редкие элементы и концентрировать их в определенных участках и зонах.

Важное значение при этом имеет склонность большинства редких элементов к образованию комплексных соединений, отличающихся по пределам устойчивости в определенных физико-химических условиях и ряду других свойств (летучести, растворимости и др.) от комплексных соединений их петрогенных аналогов. Ведущая роль при этом, как показали работы Д. С. Коржинского [8] и А. А. Беуса [2], принадлежит изменению режима щелочности — кислотности в ходе развития метасоматических процессов.

Одним из важнейших компонентов в процессе переноса чаще всего является фтор. В надкритическую стадию процесса фтор переносит редкие элементы в форме фторокомплексных соединений в апикальные участки интрузивных тел, в зоны их экзоконтакта, в зоны дробления, где в силу ряда причин (уменьшение давления, взаимодействие с вмещающими породами, изменение pH и др.) происходит распад комплексных соединений и концентрация редких элементов. Как показали экспериментальные работы Б.П. Соболева [12], даже небольшие количества фтора могут переносить значительные количества редких элементов. В связи с этим пневматолито-гидротермальные месторождения лития, бериллия, тантала, редких земель, скандия постоянно сопровождаются фторсодержащими минералами (топаз, флорит, циннвальдит и др.).

Существенную роль в концентрации редких элементов играет и состав вмещающих пород. В одних случаях вмещающие породы (сланцы) образуют экран и способствуют концентрации редкометального оруденения в апикальных участках интрузивов непосредственно под покрышкой сланцев или же под ксенолитами, тогда как в других случаях (карбонатные породы) все оруденение располагается только в зонах экзоконтакта. Следует также учитывать, что алюмосиликатные вмещающие породы благоприятствуют рассеянию в гидротермальном процессе некоторых элементов с халькофильными и литофильными свойствами (например, германия, галлия, таллия), в то время как карбонатные вмещающие породы не позволяют этим элементам рассеиваться и приводят к их концентрации.

Изучая соотношение элементов в исходных интрузивных породах и в участках их метасоматической переработки, можно четко установить, какие редкие элементы выносились из массивов. Дальнейшая задача сводится к выяснению путей их миграции и к нахождению областей, где при определенных благоприятных условиях эти элементы могли накапливаться. Такими своеобразными областями накопления редких элементов, вынесенных из метасоматически измененных массивов, служат в некоторых случаях зоны экзоконтактов, а чаще — трещинные зоны и зоны дробления, располагающиеся над метасоматически измененными массивами или же вокруг них. В качестве примера можно привести массивы ультраосновных щелочных пород, в которых отношения $\Sigma Ce : \Sigma Y$, U:Th близки к 1. В метасоматически развивающихся по ним карбонатных породах — карбонатитах — ΣCe всегда резко превалирует над ΣY, а U над Th, очень мало в них также скандия и т. д. Весьма любопытно нахождение в таких районах в тех же тектонических зонах, к которым приурочены массивы ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов, гидротермальных образований, несущих, по данным Лавренева, иттриево-ториевое оруденение и обогащенных скандием. По-видимому, накопление редких элементов, вынесенных из метасоматически измененных массивов, можно обнаружить во многих случаях.

Помимо указанных главнейших факторов, приводящих к концентрации редких элементов, существуют и многочисленные второстепенные

обстоятельства, приводящие либо к рассеянию, либо к концентрации элементов. В частности, для редких элементов переменной валентности существенную роль играет окислительно-восстановительный режим в процессе рудообразования. Так, в окислительной среде германий будет рассеиваться вследствие его близости к кремнию, в восстановительной среде он может накапливаться в двухвалентном состоянии, так как он близок к Fe^{2+} и Zn^{2+}. Точно так же, по-видимому, значительную роль играют процессы сорбции в эндогенных условиях. В гидротермальном сульфидном процессе при образовании коллоидных руд редкие элементы с высокими ионными радиусами (таллий, индий) легко сорбируются гелем. Поэтому колломорфные руды обычно отличаются высокими содержаниями примесей этих элементов. При раскристаллизации этих руд в ряде случаев происходят явления десорбции и выделение собственных минералов редких элементов.

На основании всего изложенного можно сделать следующие выводы:

1. В магматическом процессе происходит рассеяние редких элементов в породообразующих и акцессорных минералах.

2. При развитии метасоматических процессов происходит высвобождение редких элементов из породообразующих минералов и при наличии определенных благоприятных условий (присутствие в значительных количествах летучих, в первую очередь фтора, соответствующие структурно-тектонические условия, определенный состав вмещающих пород) перенос и концентрация их либо в апикальных участках материнских массивов, либо во вмещающих породах.

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья ГГК СССР

Литература

1. В. Л. Барсуков, Л. И. Павленко. Распределение олова в гранитоидных породах.— Докл. АН СССР, 1956, 109, № 3.
2. А. А. Беус. Роль комплексных соединений в переносе и концентрации редких элементов в эндогенных условиях.— Геохимия, 1958, № 4.
3. А. А. Беус, Б. П. Соболев, Ю. П. Диков. К геохимической истории бериллия в процессах высокотемпературного послемагматического минералообразования.— Геохимия, 1963, № 3.
4. В. И. Вернадский. О рассеянии химических элементов. Избр. соч., т. 1. Изд-во АН СССР, 1957.
5. К. А. Власов. Эманационный перенос и кристаллизационная дифференциация как ведущие факторы образования ряда месторождений редких элементов. В сб.: «Вопросы геохимии и минералогии». Изд-во АН СССР, 1956.
6. Геохимия редких элементов в связи с проблемами петрогенезиса. Труды симпозиума. Изд-во АН СССР, 1959.
7. А. И. Гинзбург. Факторы, благоприятствующие концентрации редких элементов. В кн.: «Геология месторождений редких элементов, вып. 14. Типы месторождений редких элементов и их поисковые критерии». Госгеотехиздат, 1961.
8. Д. С. Коржинский. Режим кислотности послемагматических растворов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 12.
9. А. А. Кухаренко, В. И. Скрижинская, Э. Е. Вайнштейн, М. М. Кахана. К геохимии ниобия и тантала в комплексах щелочно-ультраосновных пород.— Записки Всесоюзн. минер. об-ва, 1961, вып. 2.
10. В. В. Ляхович. Петрографо-минералогические особенности амблигонит- и сподуменсодержащих гранитов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1963, № 3.
11. Е. А. Петрова, Н. В. Скоробогатова. О некоторых вопросах геохимии лития в пневматолито-гидротермальных образованиях, связанных со щелочными гранитоидами и сиенитами.— В кн.: «Геология месторождений редких элементов», вып. 9. Госгеолтехиздат, 1961.
12. Б. П. Соболев. Фторокомплексные соединения в надкритических и гидротермальных растворах. В кн.: «Четвертая конференция молодых сотрудников ИМГРЭ», 1962.
13. Л. В. Таусон. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во АН СССР, 1962.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

В. Л. Барсуков

О МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОЙ СПЕЦИАЛИЗАЦИИ ГРАНИТОИДНЫХ ИНТРУЗИЙ

Четкого определения термина «металлогенически специализированная интрузия» в геологии нет, но большинство исследователей называет этим термином такую интрузию, которая в неизмененных вторичными процессами разностях пород содержит в 4—5 раз большее количество какого-либо рудного элемента по сравнению с кларком и с которой генетически связаны рудопроявления этого элемента.

В последнее время в литературе все чаще обсуждается вопрос о зависимости между содержанием рудных элементов в интрузивных породах и наличием генетически связанных с этими породами рудных месторождений тех же элементов, т. е., другими словами, обсуждается вопрос о металлогенической специализации интрузий. Интерес к этой проблеме вполне понятен, так как ее решение имеет как теоретическое, так и большое практическое значение.

Необходимость решения вопроса о том, существует ли зависимость между содержанием рудных элементов в интрузивных горных породах и наличием генетически связанных с этими породами рудных месторождений тех же элементов, отмечалась еще С. С. Смирновым [24]. Методические трудности отбора качественного аналитического материала и определения кларковых количеств элементов в породах, а также недостаточная определенность критериев генетической связи отдельных месторождений с интрузиями обусловили задержку в его разрешении, а иногда приводили и к получению противоречивых результатов. Одни исследователи признают наличие металлогенической специализации интрузий и распространяют ее на все рудные элементы, другие ее отрицают.

Чтобы в какой-то мере разобраться в этом вопросе, нами была предпринята попытка систематизировать накопленный материал о зависимости между содержанием в гранитоидах ряда ведущих для гидротермальных месторождений рудных элементов (Mo, W, Pb, Zn, B и Sn) и наличием генетически связанных с ними месторождений тех же элементов. Рассмотрим имеющийся фактический материал по каждому из перечисленных рудных элементов.

Молибден

А. В. Рабинович [22] указывает, что интрузии гранитоидов Забайкалья, с которыми парагенетически и, вероятно, генетически связано молибденовое оруденение, не отличаются повышенным содержанием этого элемента. Отмечается только, что в пределах каждого интрузивного комплекса наблюдается увеличение содержания молибдена от более древних к более

молодым гранитам. Так в древних (Аленуевских, Алдыкачанских и Этыкинских) гранитах содержится 0,6—0,7 *г/т* молибдена, а в более молодых Шахтаминских гранодиоритах и Дурулгуевских гранитах молибдена содержится 1,2—1,4 *г/т*, но молибденовое оруденение, по крайней мере парагенетически, связано только с Шахтаминскими гранодиоритами и не связано с Дурулгуевскими гранитами.

Л. В. Таусон [28] приводит сходные данные по содержанию молибдена в гранитоидах Сусамырского хребта в Киргизии. В породах первой интрузивной фазы Сусамырского батолита (кварцевый диорит, диорит, габбро-диорит) содержание молибдена достаточно равномерное — в среднем 0,4 *г/т*. Его содержание в гранитоидах главной интрузивной фазы колеблется от 0,3 до 1,4 *г/т* и в среднем равно 0,6 *г/т*, а в лейкократовых гранитах третьей интрузивной фазы оно колеблется от 0,3 до 1,3 *г/т* и в среднем равно 0,5 *г/т*.

С последней интрузивной фазой Сусамырского батолита гранитоидов генетически связана незначительная по масштабам молибденовая минерализация. Содержание молибдена в биотитовых гранитах Боортеке-Кавакского типа и в гранитоидах Киргизского хребта, по тем же данным, также в среднем равно 0,5 *г/т*.

Л. В. Таусон подчеркивает, что содержание молибдена в ряду дифференциатов крупных магматических очагов гранитоидного состава практически остается постоянным.

З. В. Студеникова, изучившая распределение молибдена в гранитоидах Кавказа [27], отмечает однообразное и монотонное распределение этого элемента не только в гранитоидах генетически связанных серий, но даже и в породах разной основности. Содержание молибдена в аляскитовых, двуслюдяных, микроклиновых, биотитовых гранитах и гранодиоритах гранитоидного комплекса Главного хребта практически одинаково и равно 1,0 *г/т*. Несколько большие содержания молибдена, в среднем 2,5 *г/т*, обнаруживают лишь диориты и кварцевые диориты, что З. В. Студеникова связывает с проявлением сидерофильных свойств этого элемента.

Г. Ф. Иванова [12] на основании изучения большого материала по металлоносности гранитоидов Восточного Забайкалья также пришла к выводу о независимости содержания молибдена в гранитах от наличия или отсутствия связанных с ними молибденовых месторождений. Содержание молибдена в неизмененных вторичными процессами абиссальных гранитах Цаган-Олуйского и Кондуйского массивов, в гипабиссальных гранитах Дурулгуевского и Таптанайского массивов, а также гранитах Аленуевского комплекса везде одинаково —1,0—1,2 *г/т*. Нами также установлено одинаковое содержание молибдена (1,0—1,5 *г/т*) в гранитоидах Мяо-Чана Хабаровского края, хотя молибденовое оруденение в районе практически отсутствует.

В то же время в ряде работ В. Т. Покалова [21, 20] и Ю. В. Казицина [13] имеются указания на проявление в некоторых районах Казахстана и Забайкалья металлогенической специализации гранитоидов в отношении молибдена, где содержание его в металлоносных гранитоидах в два-три раза выше кларка.

Из приведенных данных видно, что содержание молибдена в гранитоидах достаточно однообразно и, как правило, не коррелируется с наличием или отсутствием молибденового оруденения в генетически связанных с этими гранитоидами рудопроявлениях, хотя иногда как будто и наблюдается слабое проявление металлогенической специализации гранитоидов по молибдену.

Вольфрам

А. П. Виноградовым [8] установлено, что в гранитоидах среднего состава содержится 1,9 *г/т* вольфрама, тогда как в кислых — 2,4 *г/т*.

По данным З. В. Студениковой [27], содержание вольфрама в гранитоидном комплексе Главного Кавказского хребта и в Уруштенском древнем комплексе гранитоидов одинаково: в габбро-диоритах, диоритах, кварцевых диоритах, гранодиоритах, плагиогранитах, микроклиновых и двуслюдяных гранитах оно колеблется от 1,6 до 1,8 *г/т* с некоторым повышением содержания до 2,2—2,7 *г/т* в аляскитовых гранитах. Содержание вольфрама в неизмененных вторичными процессами гранитоидах не коррелируется с наличием или отсутствием вольфрама в рудопроявлениях, генетически связанных с этими породами.

Г. Ф. Иванова [12] для гранитоидов Восточного Забайкалья убедительно показала отсутствие металлогенической специализации гранитов по вольфраму. В неизмененных вторичными процессами разностях всех изученных массивов (тех же, в которых было изучено распределение молибдена) содержание вольфрама достаточно однообразно — около 1,2 *г/т* и не зависит от наличия или отсутствия генетически связанного с этими массивами вольфрамового оруденения.

В гранитоидах Мяо-Чана содержание вольфрама то же —1/2 *г/т*, хотя в районе пока известны лишь незначительные по масштабам вольфрамовые рудопроявления.

Из приведенного материала следует, что металлогенической специализации гранитоидов в отношении вольфрама, по-видимому, нет.

Свинец и цинк

По данным Л. В. Таусона [28] в диоритах и габбро-диоритах первой интрузивной фазы главного каледонского комплекса гранитоидов Сусамырского батолита в Киргизии содержится в среднем 9 *г/т* Pb (при колебаниях от 6 до 16 *г/т*) и 93 *г/т* Zn (при колебаниях от 60 до 160 *г/т*). В гранитоидах главной интрузивной фазы (гранит и гранодиорит) Сусамырского батолита содержится в среднем 27 *г/т* Pb и 47 *г/т* Zn при весьма незначительных колебаниях их содержаний.

В гранитоидах главной интрузивной фазы хр. Северный Кавактау содержится 25 *г/т* Pb и 59 *г/т* Zn; хр. Джумгол (западная часть) — 26 *г/т* Pb и 56 *г/т* Zn; хр. Джумгол (восточная часть) —20 *г/т* Pb и 60 *г/т* Zn. В среднем по второй интрузивной фазе —25 *г/т* Pb и 56 *г/т* Zn. В лейкократовых гранитах третьей интрузивной фазы Сусамырского батолита обнаружено 34 *г/т* Pb и 30 *г/т* Zn. В диоритах первой интрузивной фазы Киргизского хребта установлено содержание Pb —21 *г/т* и Zn — 68 *г/т*. В гранитоидах второй интрузивной фазы (гранит и гранодиорит) содержится 22 *г/т* Pb и 43 *г/т* Zn, а в лейкократовых гранитах третьей интрузивной фазы —31 *г/т* Pb и 35 *г/т* Zn. С каледонскими гранитоидами Сусамырского и Киргизского хребтов не связано никаких полиметаллических рудопроявлений.

А. В. Рабинович [22] указывает, что кварцевые диориты (Восточное Забайкалье), с которыми генетически связывают полиметаллическое оруденение Кличкинского месторождения, содержат 14 *г/т* Pb, тогда как гранодиориты Шахтамы и граниты Малого Соктуя, с которыми связано молибденовое, оловянное оруденения, содержат соответственно 20 и 28 *г/т* Pb. Правда, к сожалению, автор не указывает характера и интенсивности постмагматических изменений анализировавшихся образцов гранитоидов.

Изучение металлоносности гранитоидов Мяо-Чанского района Хабаровского края позволило выяснить, что биотит-роговообманковые граниты Чалбинского массива содержат 18 *г/т* Pb и 30 *г/т* Zn. В гибридных гранитоидах Силинской группы по мере усиления гибридизма в ряду гранодиорит — кварцевый диорит — диорит-монцонит — габбро-диорит содержание свинца уменьшается до 10 *г/т*, а содержание цинка возрастает до 68 *г/т*. В лейкократовых пегматоидных гранитах, прорывающих как

Чалбинские гранитоиды, так и расположенные восточнее гибридные гранитоиды Силинской группы, содержание свинца резко возрастает до 28 *г/т*, а содержание цинка падает до 28 *г/т*. В то же время сульфидно-касситеритовое оруденение этого района, по полученным данным, генетически связано с гибридными гранитоидами Силинской группы и не связано с Чалбинскими и более поздними лейкократовыми гранитоидами.

Таким образом, анализ имеющегося фактического материала по рассмотренным выше трем рудным элементам (вольфраму, свинцу и цинку) свидетельствует об отсутствии корреляции между их содержанием в породах и в генетически связанных с последними месторождениях, т. е. об отсутствии проявления металлогенетической специализации гранитоидов в отношении этих элементов. Что же касается молибдена, то, по-видимому, закономерного постоянства проявления металлогенической специализации гранитоидов в отношении этого элемента также нет, хотя иногда и может наблюдаться ее слабое проявление.

Бор

Проведенные нами ранее исследования [3, 4] показали, что гранитоиды почти не затронутые вторичными постмагматическими изменениями, с которыми заведомо не связано каких-либо боропроявлений, содержат около $1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}\%$ B_2O_3 (10—30 *г/т* B_2O_3).

В то же время гранитоиды, с которыми генетически связаны месторождения эндогенных боратов, в своих разностях, мало затронутых процессами вторичных изменений, содержат $8 \cdot 10^{-3} - 15 \cdot 10^{-3}\%$ B_2O_3 (80—150 *г/т* B_2O_3) и больше.

Верхнемеловые бороносные гранитоиды Мяо-Чана содержат, по нашим данным, 120—270 *г/т* B_2O_3, тогда как необороносные гранитоиды — около 30 *г/т* B_2O_3.

По данным С. Ф. Лугова [19], бороносные верхнемеловые гранитоиды Чукотки также содержат 160—320 *г/т* B_2O_3. Из приведенных данных видно, что металлогеническая специализация гранитоидов по бору достаточно ярко выражена: гранитоиды, с которыми генетически связаны боропроявления, содержат бора в 8—10 раз больше, чем те, с которыми нет генетически связанных месторождений.

Недавно опубликованные новые данные О. Д. Ставрова [25] также подтверждают эту закономерность.

Согласно этому автору, крупнозернистые порфировидные граниты нижнего протерозоя Восточных Саян содержат $3 \cdot 10^{-4}\%$ B_2O_3. С упомянутыми массивами не связаны какие-либо борные рудопроявления. В то же время биотитовые граниты и гранодиориты верхнего протерозоя (Урикский и Зимовнинский массивы) содержат $2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}\%$ B_2O_3.

Среднезернистые и порфировидные граниты первой интрузивной фазы Калба-Нарымского батолита, по тем же данным, содержат $2 \cdot 10^{-3}\%$ B_2O_3, а крупнозернистые граниты второй фазы и мелкозернистые граниты третьей фазы — $4 \cdot 10^{-3}\%$ B_2O_3. Как видно из этих данных, в гранитоидах верхнего протерозоя Восточных Саян и Калба-Нарымского батолита наблюдаются несколько повышенные содержания бора по сравнению с «необороносными» гранитами, хотя и значительно более низкие, чем в «бороносных».

В соответствии с этим борная минерализация в гидротермальных рудопроявлениях, генетически связанных с указанными гранитоидами, весьма незначительна, хотя в пегматитах борсодержащие минералы встречаются довольно часто. Иначе говоря, как по содержанию бора в гранитоидах, так и по интенсивности проявленной борной минерализации эти районы занимают промежуточное положение между «бороносными» и «необороносными».

Олово

Гранитные массивы, с которыми нет генетически связанных гидротермальных месторождений олова кварц-касситеритового типа (хотя ни по возрасту, ни по составу они не отличаются от «оловоносных» гранитов), содержат олово в количестве 3—5 *г/т*, что соответствует его кларку. Массивы гранитов, с которыми связано кварц-касситеритовое оловянное оруденение, в своих разностях, неизмененных постмагматическими или приконтактовыми процессами, содержат в четыре-пять раз большие количества олова (20—30 *г/т*) [2,5].

С. Ф. Лугов [19] для районов Чукотки с сульфидно-касситеритовым оруденением также указывает на наличие металлогенической специализации интрузий в отношении олова. Так, нижнемезозойские неоловоносные граниты Чукотки содержат в среднем 7 *г/т*, тогда как меловые «оловоносные» граниты —11—16 *г/т* олова. В Мяо-Чанском районе, где также распространен сульфидно-касситеритовый тип оруденения, по нашим данным, «неоловоносные» биотитовые и биотит-роговообманковые крупнозернистые граниты Чалбинского массива содержат 4 *г/т* олова. «Оловоносные» гранитоиды того же района содержат его 10—15 *г/т*.

По данным Ониши и Сенделл [35] «неоловоносные» граниты США, Канады, Японии и др. содержат 3 *г/т* олова (среднее из 81 анализа).

В то же время «оловоносные» граниты Англии, Швеции, Югославии, по данным Батлера и Михолича [30], и Франции, по данным Жедваба [33], содержат в среднем 27 и 37 *г/т* олова.

Возможные причины металлогенической специализации интрузий

Таким образом, анализ накопленных материалов показывает, что в отношении олова и бора можно говорить о наличии металлогенической специализации интрузий, что является прямым геохимическим признаком для выделения перспективных районов поисков месторождений этих элементов. В то же время устанавливается редкость и слабое проявление специализации для молибдена и отсутствие явной металлогенической специализации интрузий в отношении вольфрама, свинца и цинка.

Закономерно ли это? В чем причина наличия двух этих тенденций в распределении элементов и, следовательно, в чем причина металлоносности отдельных массивов гранитоидов? Почему она проявляется в отношении одних элементов и не проявляется в отношении других?

Многие исследователи в последнее время стали отводить решающую роль в накоплении рудных элементов в металлогенически специализированных гранитоидах явлениям эманационной дифференциации. Другими словами, обогащение отдельными рудными элементами некоторых гранитоидных пород (не затронутых вторичными постмагматическими изменениями) объясняется подвижностью этих элементов в виде летучих (главным образом галоидных) соединений в гранитоидном расплаве и возможностью накопления этих летучих соединений рудных элементов в последовательных дифференциатах гранитоидного магматического очага.

О соотношении летучих компонентов гранитоидного расплава, как это справедливо отмечает К. Б. Краускопф [34, 16], можно судить либо по соотношению парциальных давлений газов, выделяемых при нагревании гранитов, либо по результатам термодинамических расчетов реально наблюдаемых минеральных ассоциаций с участием летучих компонентов.

Рассчитав парциальные давления летучих компонентов для ряда минеральных равновесий при температуре 600° и приняв давление водяного пара в 1000 *атм*, К. Б. Краускопф, учитывая данные Шеферда и Рубн, дал следующую оценку среднего состава магматического газа (табл. 1).

Правда, значения парциальных давлений для некоторых летучих компонентов из-за недостатка термодинамических констант не всегда поддаются определенному расчету. Так, парциальное давление CO_2 Краускопфом практически принято в 50 *атм*, но ничем не доказано. То же относится и к парциальному давлению HF.

К. Б. Краускопф принимает для HF парциальное давление 10^{-1} *атм* на основании расчета реакции $CaF_2 + SiO_2 + H_2O \rightleftarrows CaSiO_3 + 2HF$. Но флюорит и волластонит — это обычно постмагматические минералы, и они не характерны для магматических горных пород. Поэтому следует очень критически относиться к оценке парциального давления HF в магматическом газе на основании расчета этой реакции. По-видимому, в данном случае парциальное давление HF в магматическом газе можно приближенно определить на основании данных по количеству выделяемого при нагревании гранита газа, а также по соотношению средних содержаний в граните рассматриваемого и какого-либо другого компонента, парциальное давление которого в магматическом газе не вызывает больших сомнений.

Таблица 1

Средний состав магматического газа (парциальные давления в *атм*)

Компоненты	Состав	
	по Краускопфу	по Руби
H_2O	$10^3 = 1000$	1000
CO_2	$10^{1,7} = 50$	27
HF	$10^{-1} = 0.1$	50
H_2S	$10^{1,5} = 30$	4
HCl	$10^1 = 10$	11
N_2	$10^1 = 10$	13

Оценка парциального давления HCl, сделанная на основании термодинамического расчета, очень хорошо согласуется с пересчитанными на эти же условия данными Руби по выделению этого газа из гранита при его нагревании (табл. 1) и оценивается в 10 *атм*.

Учитывая соотношение средних содержаний хлора и фтора в гранитах (соответственно $2 \cdot 10^{-2}$ и $8 \cdot 10^{-2}$%) и соотношение парциальных давлений HCl и HF (11 и 50 *атм*), полученных при пересчете данных по их выделению из гранитов при нагревании, нам представляется более правильным оценить парциальное давление HF в магматическом газе для рассматриваемых условий примерно в $10^{1,6}$ *атм* (т. е. 40 *атм*).

Малообоснованным также является увеличение Краускопфом парциального давления H_2S в три раза по сравнению с расчетным. Парциальное давление H_2S вычислено Краускопфом по реакции $Fe_2SiO_4 + 2H_2S = 2FeS + SiO_2 + 2H_2O$ и определено в 10 *атм*. Поскольку все минеральные фазы, участвующие в этой реакции, встречаются в гранитоидах, то полученное значение парциального давления H_2S можно принять за равновесное, тем более, что оно гораздо ближе к данным, полученным по выделению H_2S из гранита при нагревании, чем принятое. Несколько завышено, по-видимому, и парциальное давление CO_2. Таким образом, исходя из всего изложенного, нами принимаются следующие равновесные значения парциальных давлений летучих компонентов в магматическом паре гранитоидного расплава при температуре 600°:

	Парциальное давление, *атм*		Парциальное давление, *атм*
H_2O	10^3 (1000)	CO_2	$10^{1,5}$ (30)
HF	$10^{1,6}$ (40)	H_2S	$10^{1,0}$ (10)
HCl	$10^{1,0}$ (10)	N_2	$10^{1,0}$ (10)

Правильность принятых значений парциальных давлений можно приближенно проверить, пересчитав их на процентное содержание галоидов в гранитоидах и сравнив эти данные с величиной кларков для этих элемен-

тов. Отправным значением для такого рода пересчета должно быть содержание в гранитоидах воды. По данным Н. И. Хитарова [29], растворимость воды в гранитном расплаве для изотермы 900° колеблется от 2,79 до 6,30% при давлении соответственно 1000 и 2000 *атм*. Но эти данные определяют лишь возможный верхний предел содержания в расплаве воды при указанных условиях. В абиссальных гранитоидах, где удаление воды из магматического очага было наименьшим, наиболее высокие содержания воды определяются величиной в среднем 1,5—2,0%.

Пересчитав (с учетом удельных весов) величину парциального давления HF, HCl и CO_2 на их содержание в гранитах при содержании в последнем 1,5; 2,0; 3,0 и 5,0% H_2O, получим следующие значения (табл. 2.)

Таблица 2

Содержание летучих в гранитах, вычисленное на основании парциальных давлений в магматическом газе при разных содержаниях воды

Соединение	Среднее содержание в гранитоидах, 10^{-2}%	Содержание летучих компонентов, соответствующее (по соотношению парциальных давлений) содержанию H_2O, 10^{-2}%			
		1,5	2,0	3,0	5,0
HF	8	6	8	12	20
HCl	2,5*	2	2,5	4	6,5
CO_2	6**	4,5	6	9	15

* Приведенное значение несколько выше кларка, так как было вычислено с учетом сделанных нами новых 10 определений.
** Вычислено на основании 17 проведенных определений.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что если принять не предельно возможное, а реально наблюдаемое максимальное значение концентрации воды в граните (2,0% H_2O), то мы получаем содержание HF, HCl и CO_2, равное их кларку, что подтверждает правильность принятого для этих летучих компонентов соотношения их парциальных давлений.

Рассчитанные величины давления пара хлоридов некоторых металлов при их равновесии с наиболее стабильным твердым веществом, исходя из принятых нами парциальных давлений H_2S и HCl, равным 10 *атм*, приведены в табл. 3 (для температуры 600°).

В одной из своих работ [34] К. Б. Краускопф для определения той минимальной концентрации металла в паре, которая имела бы существенное значение для рудоотложения, применил интересный способ пересчета. Используя этот способ, но уже применительно к реальным кларковым содержаниям элементов в гранитоидах, можно вычислить парциальное давление хлоридов металлов, соответствующее кларковому содержанию элементов в граните и их содержанию в гранитоидном расплаве, в пять раз превышающему кларк (как было показано выше, металлоносные интрузии содержат минимум в 3—5 раз большие количества металла, чем неметаллоносные, в которых содержание их близко к кларковому), то есть можно вычислить то давление хлоридов, которое может обусловить проявление металлогенической специализации интрузий, если бы эта специализация была обусловлена накоплением рудных элементов в виде летучих хлоридов металлов. Пересчитав кларковое содержание некоторых металлов в гранитоидах на содержание в гранитоидах хлоридов соответствующих металлов и приведя эти содержания к значению концентрации, выраженной в *моль/л*, умножим эту величину на 70 и получим искомое для кларкового

содержания элементов давление хлорида соответствующего металла при температуре 600° (1 *моль* газа при температуре 600° и давлении 1 *атм* имеет объем $873:273\cdot22{,}4=70$ *л*, т. е. 1 *моль* газа при температуре 600° в 1 *л* имеет давление 70 *атм*). Умножив полученные величины на пять, мы получим парциальное давление хлоридов металлов, необходимое для увеличения содержания металлов в гранитоидах в пять раз против кларка. Полученные таким путем величины приведены в табл. 3.

Таблица 3

Давление пара хлоридов (фторидов) некоторых металлов (в *атм*)

Соединение	При равновесии с наиболее стабильным твердым веществом	Соответствующее содержанию рудных элементов в граните	
		равное их кларку	в 5 раз выше кларка
$SnCl_4$	$10^{-2,9}$	$10^{-0,8}$	$10^{-0,1}$
WCl_6	$10^{-2,6}$	$10^{-2,1}$	$10^{-1,4}$
MoO_2Cl_2	$10^{-2,7}$	$10^{-1,8}$	$10^{-1,1}$
$PbCl_2$	$10^{-1,8}$	$10^{-1,0}$	$10^{-0,3}$
$ZnCl_2$	$10^{-4,2}$	$10^{-0,1}$	$10^{0,6}$
$AgCl$	$10^{-6,8}$	$10^{-3,5}$	$10^{-2,8}$
$SbCl_3$	$10^{-0,6}$	$10^{-2,7}$	$10^{-2,0}$
$HgCl_2$	$10^{1,0}$	$10^{-3,4}$	$10^{-2,7}$
BF_3	$10^{3,3}$	$10^{1,9}$	$10^{2,6}$

Сравнение приведенных в этой таблице данных показывает, что при принятых для магматического газа парциальных давлениях H_2S, HCl и H_2O парциальное давление хлоридов Sn, W, Mo, Pb, Zn и Ag, отвечающее кларковому и в пять раз превышающее кларковое содержание металлов в гранитоидном расплаве, значительно больше, чем парциальное давление хлоридов этих металлов при их равновесии в изолированной системе хлорид — окисел или хлорид—сульфид. То есть парциальное давление хлоридов перечисленных металлов, соответствующее необходимым для проявления металлогенической специализации содержаниям этих элементов в расплаве, значительно больше, чем предельно теоретически допустимое.

Расчет показывает, что, например, для того чтобы обеспечить требуемое парциальное давление $PbCl_2$ для увеличения содержания в расплаве свинца в пять раз (из перечисленных элементов у свинца наименьшее различие между требуемым и предельно допустимым парциальным давлением), необходимо повысить давление HCl до 60 *атм*, т. е. увеличить содержание хлора против кларка в шесть раз. Столь высокое содержание хлора в гранитах никогда не наблюдается, а встречается только в сильно гибридизированных разностях гранитоидов, где содержание свинца наименьшее из всех разновидностей гранитоидов.

Что же касается сурьмы, ртути и бора, то парциальные давления галогенидов, соответствующие их содержанию в расплаве, намного меньше, чем предельно допустимые.

Казалось бы, отсюда следует сделать вывод, что проявление металлогенической специализации гранитоидов за счет накопления в расплаве простых галоидных соединений металлов возможно у Sb, Hg и B и невозможно у Sn, W, Mo, Pb, Zn и Ag. Но это, во-первых, противоречит изложенному выше фактическому материалу о проявлении металлогенической специализации гранитоидов в отношении олова, а во-вторых, здесь не уч-

тено, что в сложном силикатном расплаве возникновение простых галоидных соединений рудных элементов невозможно вследствие резко преимущественного связывания галоидов петрогенными элементами (находящимися в расплаве в неизмеримо больших количествах), чем рудными.

О более прочном и преимущественном связывании галоидов щелочными элементами по сравнению с рудными можно судить по результатам термодинамических расчетов (для температуры 600°), сведенным в табл. 4.

Таблица 4

Константы равновесия некоторых реакций образования галоидных соединений рудных элементов в присутствии щелочей

Равновесие	$+\Delta Z_{\text{реакции}}$	$K_{\text{реакции}}$
$SnO_2 + 4KCl + H_2O \rightleftarrows SnCl_4 + KOH$	76	10^{-19}
$WO_3 + 6KCl + 3H_2O \rightleftarrows WCl_6 + KOH$	353	10^{-88}
$MoO_3 + 2KCl + H_2O \rightleftarrows MoO_2Cl_2 + 2KOH$	94	10^{-23}
$MoO_3 + 2KCl \rightleftarrows MoO_2Cl_2 + K_2O$	119	10^{-30}
$B_2O_3 + 6NaF + 3H_2O \rightleftarrows 2BF_3 + 6NaOH$	160	10^{-40}
$B_2O_3 + 6NaF \rightleftarrows 2BF_3 + 3Na_2O$	207	10^{-52}
$PbS + 2KCl + 2H_2O \rightleftarrows PbCl_2 + 2KOH + H_2S$	107	10^{-27}
$ZnS + 2KCl + 2H_2O \rightleftarrows ZnCl_2 + 2KOH + H_2S$	132	10^{-33}

Из приведенных данных видно, что направление всех перечисленных реакций резко сдвинуто влево, даже для такого элемента, как бор, парциальное давление фторида которого при равновесии с окислом намного больше, чем требуется для обеспечения пятикратного увеличения содержания бора в расплаве по сравнению с кларком.

Термодинамический расчет [1] реакций типа

$$M\text{OH}_к + \text{HF}_г \rightleftarrows M\Gamma_к + \text{H}_2\text{O}_г$$

и

$$M(\text{OH})_{2к} + 2\text{H}\Gamma_г \rightleftarrows M\Gamma_{2к} + 2\text{H}_2\text{O}_г$$

для петрогенных элементов показал, что при температурах 600 и 900° галоиды действительно прочно связаны с одно-, двухвалентными петрогенными элементами (см. рис. 1). Не исключено, что неполимеризованная часть кремния и алюминия в расплаве также частично связывает галоиды.

Термодинамический расчет реакций типа

$$M\text{Cl}_к + \text{HF}_г \rightleftarrows MF_к + \text{HCl}_г$$

и

$$M\text{Cl}_{2к} + \text{HF}_г \rightleftarrows MF_{2к} + 2\text{HCl}_г$$

для температур 600 и 900° позволяет выяснить, какой из галоидов связывается тем или другим петрогенным элементом при заданных парциальных давлениях HF и HCl. Результаты проведенного расчета представлены в табл. 5 и на рис. 1.

[1] Константы равновесия были вычислены при давлении 1 *атм* и различных температурах по формуле $RT\lg K = \Delta F = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, где ΔH^0 и ΔS^0 брались для стандартных условий без учета их изменения с температурой, так как это не поддается расчету. Это приближение вполне допустимо, поскольку поправки на зависимость ΔH^0 и ΔS^0 от температуры в значительной мере компенсируют одна другую.

На рисунке видно, что при принятых нами равновесных значениях парциальных давлений HF и HCl в магматическом газе (соответственно 40 и 10 *атм*) при температурах 600—900° в расплаве хлор будет связан главным образом с калием и меньше с натрием, а фтор — с кальцием и магнием. Но, как известно, кристаллизация гранитоидного расплава происходит в несколько последовательных стадий (обычно их три), причем поведение отдельных петрогенных элементов в процессе кристаллизации различно. Кальций и частично натрий обычно связываются в самые начальные стадии кристаллизации (выделение плагиоклазов), затем расплав

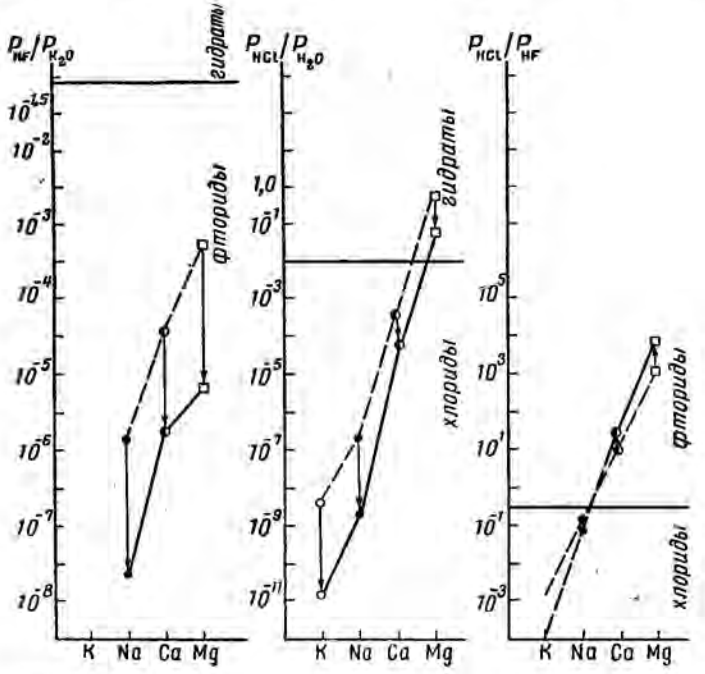


Рис. 1. Соотношение равновесных парциальных давлений летучих компонентов при их связывании петрогенными элементами гранитоидного расплава для изотерм 600° (сплошная линия) и 900° (пунктирная линия) при давлении 1 *атм*

теряет главным образом калий, и в последние стадии кристаллизации гранита связываются оставшаяся в расплаве часть калия, натрий, магний и выпадает избыточный кремнезем. Но в процессе кристаллизации гранита происходит постепенное относительное накопление в остаточном расплаве калия, натрия и магния. Поэтому при кристаллизации гранитоидного расплава поведение в последнем галоидов главным образом определяется поведением калия, натрия и магния (без учета кремния и алюминия).

Как видно из приведенной диаграммы, при понижении температуры расплава до 600° калий еще прочнее связывается с хлором, а магний с фтором. По-видимому, с этим и связано накопление фтора и хлора в темноцветных минералах гранитоидов, а также хлора в K-Na полевых шпатах.

Чтобы галоиды, насытив петрогенные элементы, смогли образовать в заметном количестве летучие соединения с рудными элементами, необходимо такое значительное повышение содержания в расплаве их содержания, которое в гранитоидах практически никогда не достигается (например ~10% Cl).

Из-за отсутствия определенных термодинамических констант для фторидов рудных металлов мы лишены возможности рассчитать необходимые для накопления в гранитоидах рудных элементов парциальные давления их фторидов. Но, по-видимому, к ним приложимы те же соображения, что и к хлоридам.

Таблица 5

Соотношение равновесных парциальных давлений газовых и паровых фаз при их взаимодействии с некоторыми петрогенными элементами

Равновесие	900°			600°		
	ΔF реакции	K_p	P_{HF}/P_{H_2O}	ΔF реакции	K_p	P_{HF}/P_{H_2O}
$Na_2O + 2HF = 2NaF + H_2O$	—69,1	$10^{12,8}$	$10^{-7,6}$			
$NaOH + HF = NaF + H_2O$	—31,6	$10^{5,8}$	$10^{-5,8}$	—30,7	$10^{7,7}$	$10^{-7,7}$
$Ca(OH)_2 + 2HF = CaF_2 + 2H_2O$	—48,2	$10^{8,9}$	$10^{-4,8}$	—45,5	$10^{11,0}$	$10^{-5,8}$
$Mg(OH)_2 + 2HF = MgF_2 + 2H_2O$	—35,4	$10^{6,5}$	$10^{-3,3}$	42,1	$10^{10,5}$	$10^{-5,2}$
			P_{HCl}/P_{H_2O}			P_{HCl}/P_{H_2O}
$KOH + HCl = KCl + H_2O$	—45,3	$10^{8,4}$	$10^{-8,4}$	—43,5	$10^{10,9}$	$10^{-10,9}$
$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$	—36,2	$10^{6,7}$	$10^{-6,7}$	—35,2	$10^{8,8}$	$10^{-8,8}$
$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$	—37,5	$10^{6,9}$	$10^{-8,6}$	—34,5	$10^{8,6}$	$10^{-4,3}$
$Mg(OH)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2H_2O$	—2,6	$10^{0,5}$	$10^{-0,25}$	—10,4	$10^{2,6}$	$10^{-1,3}$
			P_{HCl}/P_{HF}			P_{HCl}/P_{HF}
$NaCl + HF = NaF + HCl$	+4,6	$10^{-0,85}$	$10^{-0,85}$	+4,5	$10^{-1,1}$	$10^{-1,1}$
$CaCl_2 + 2HF = CaF_2 + 2HCl$	—10,7	$10^{1,98}$	$10^{0,99}$	—12,1	10^{3}	$10^{1,5}$
$MgCl_2 + 2HF = MgF_2 + 2KCl$	—32,8	$10^{6,1}$	$10^{3,1}$	—31,7	$10^{7,9}$	$10^{3,9}$

Таким образом, термодинамический анализ показывает, что образование простых галоидных соединений рудных элементов в магматическом расплаве крайне маловероятно.

В то же время изучение распределения рудных элементов в последовательных интрузивных фазах единого магматического комплекса, как правило, обнаруживает увеличение содержания многих рудных элементов к конечным фазам интрузивного процесса. И это накопление ряда рудных элементов также часто связывают с явлениями «эманационной дифференциации», т. е. с их накоплением в остаточных расплавах в виде летучих простых галоидных соединений. Накопленный фактический материал различных авторов [28 и др.] с полной убедительностью показывает, что, например, цинк в процессе дифференциации следует за кристаллохимически близким магнием, т. е. его содержание по мере уменьшения основности пород в последовательных интрузивных фазах уменьшается.

Некоторые элементы, химически и кристаллохимически близкие к калию (Rb, Pb, Tl), следуют в процессе дифференциации за ним, т. е. накапливаются в остаточных расплавах.

Весьма характерно поведение лития. Он так же, как и цинк, кристаллохимически близок магнию и при дифференциации гранитоидного распла-

ва следуст за ним, но на поведение лития оказывает существенное влияние образование его галоидных соединений (LiF и LiCl), которые обусловливают противоположную тенденцию — накопление лития в остаточных расплавах. По-видимому, образование галоидных соединений характерно не только для натрия и калия, но и для других щелочных металлов (Rb, Tl, Li) что и обусловливает их накопление в остаточных расплавах вместе с калием.

В то же время ограниченная изоморфная емкость породообразующих минералов в отношении одних элементов (Pb, Sn, W и др.) и трудность изоморфизма с петрогенными элементами для других (U и др.) также приводят к накоплению этих элементов в остаточном расплаве и повышению их содержания в продуктах кристаллизации последовательного ряда дифференциатов гранитоидной магмы (а также иногда и к появлению в породах их акцессорных минералов). Но это накопление рудных элементов далеко не столь значительно, как в металлогенически специализированных интрузиях, и никак не может объясняться явлениями «эманационной» дифференциации, поскольку, как это было показано выше, галоиды в гранитоидном расплаве связаны главным образом с щелочными и щелочноземельными петрогенными элементами, а не с рудными. Конечно, галоидные соединения рудных и петрогенных элементов в гранитоидном расплаве находятся в сложном термодинамическом равновесии, и какая-то часть рудных элементов находится в нем и в виде простых галоидных соединений. Но их количество столь мало, что не может привести к существенному накоплению рудных элементов в остаточном расплаве в результате летучести их простых галоидных соединений и тем более не может объяснить столь значительного увеличения содержания некоторых рудных элементов, которое наблюдается в «металлоносных» интрузиях.

Таким образом, у нас нет оснований связывать проявление металлогенической специализации интрузий с накоплением в магматических очагах летучих простых галоидных соединений рудных элементов. Наоборот, проведенный термодинамический анализ говорит о маловероятности такого процесса.

Эти же данные свидетельствуют и о крайней ненадежности предположений об отделении от магматического очага рудного вещества в виде летучих простых галоидных соединений.

Следовательно, проявление металлогенической специализации гранитоидов по одним рудным элементам и отсутствие таковой по другим не получает удовлетворительного объяснения с позиций теории «эманационной дифференциации» магматического очага, которая не может рассматриваться как причина проявления металлогенической специализации некоторых интрузий гранитоидов.

Означает ли все изложенное вообще отрицание активной роли летучих компонентов, и в частности галоидов, в распределении рудных элементов по интрузивным фазам, в образовании ореолов рассеяния вокруг интрузивных тел, в отделении рудного вещества от магматического источника? Нет, ибо во всех упомянутых процессах летучие компоненты в отношении некоторых рудных элементов играют весьма активную роль, но их активность для разных элементов проявляется на разных этапах эволюции и кристаллизации гранитоидных интрузий.

К сожалению, отсутствие необходимых термодинамических и экспериментальных данных не позволяет в удовлетворительной степени разобраться сейчас в этой сложной картине. Но полученные в последние годы результаты экспериментальных исследований по составу паровой надкритической фазы в бинарных системах типа $МГ - Э^{n}Г_{n}$ (где $М$ — K, Na, Li; $Э$ — Al, Zr, Be; а $Г$ — F и Cl) и термодинамический расчет некоторых реакций свидетельствуют об устойчивости в надкритическом состоянии комплексных соединений типа $M_{m}(Э^{n}Г_{n+m})$, причем в качестве элемента комплексообразователя ($Э$) выступают как некоторые петрогенные, так и неко-

торые рудные элементы малого размера и с большим зарядом [7, 31, 32, 36]. Например, среди петрогенных элементов таковыми являются прежде всего Si и Al, а среди рудных элементов — Sn, B, Ti, Zr и другие.

Нижняя граница поля существования этих комплексных соединений определяется критической температурой рудоносного раствора. При более низких температурах уже в собственно гидротермальных условиях устойчивыми оказываются только некоторые из них, да и то при определенных условиях. Большинство же комплексных соединений указанного типа оказывается неустойчивыми и легко гидролизуются.

Верхняя граница существования описываемых комплексных соединений определяется температурой их полной термической диссоциации. Причем для одних и тех же элементов комплексообразователей калиевые или натриевые соли имеют часто резко различные верхние границы устойчивости, что и определяет возможность их существования и подвижность при дифференциации магматического вещества.

Например, соединение K_2SiF_6 [23] начинает образовываться при температуре выше 1000°, а соединение Na_2SiF_6 — только при температуре около 800°. Это свидетельствует о том, что в магматических условиях, по-видимому, возможно существование как того, так и другого комплексного соединения, но первое является более прочным (то же относится и к кремнехлоридным комплексам). Следовательно, если процесс становления интрузива и его дифференциации идет таким образом, что натрий связывается в начальные стадии кристаллизации, а калий накапливается в остаточном расплаве, то параллельно с ним, вероятно, будет происходить и накопление кремния, во всяком случае более значительное, чем при обогащении остаточного расплава натрием.

Что касается алюминия, то сравнить устойчивость в надкритических условиях соединений Na_3AlF_6 и K_3AlF_6 мы не можем из-за отсутствия точных данных по второму комплексному соединению. Термодинамический приближенный расчет показывает, что соединение Na_3AlF_6, по-видимому, становится устойчивым при температуре ниже 750° в присутствии SiO_2.

Фторалюминат калия, по-видимому, менее устойчив, чем аналогичное соединение натрия, т. е. для алюминия должна наблюдаться обратная картина, чем для кремния. Алюминий при дифференциации магматического очага должен больше увлекаться расплавами, обогащенными натрием, чем калием. Еще более резко эти различия проявляются для рудных элементов.

Например, соединение KBF_4 начинает образовываться при температуре около 930°, а соединение $NaBF_4$ — только при температуре около 700° [23], т. е. при температуре, близкой к температуре окончания кристаллизации гранитоидного расплава. На устойчивость этих соединений в магматических условиях указывает и их нахождение среди продуктов вулканических возгонов.

Из приведенных данных следует, что если остаточный расплав при кристаллизации гранитоидной магмы сильно обогащается калием (например в случае интенсивной и глубокой гибридизации гранитоидной магмы с образованием диорит-монцонитов, кварцевых диоритов и даже габбродиоритов), то бор в значительной степени накапливается в остаточном расплаве. Если же остаточный расплав не обогащается калием, то он и не столь существенно накапливает бор. Такая картина тесной связи поведения калия и бора при дифференциации гранитоидного очага наблюдается например, в некоторых районах Тихоокеанского рудного пояса. Описана она и для других районов, например Тонани для острова Эльбы [37].

У олова должна наблюдаться и действительно наблюдается обратная картина. Так, соединение K_2SnCl_6 становится устойчивым только при температуре ниже 450° (по приближенному термодинамическому расчету),

а соединение Na_2SnO_3—при температуре выше 700°. Отсюда ясно, что олово должно накапливаться в остаточных расплавах, обогащенных натрием, и в значительно меньшей степени в расплавах, обогащенных калием. Полученный за последние годы материал по ряду районов Советского Союза в целом подтверждает это правило.

Таким образом, возможность образования в магматических условиях некоторых комплексных галоидных соединений ряда рудных элементов может привести к возникновению ореолов их рассеяния вокруг интрузивных тел и к их накоплению при определенных петрохимических условиях в последовательных дифференциатах магматического очага. Это накопление рудных элементов в одних случаях усиливает проявление металлогенической специализации, в других же оно в силу определенных петрохимических причин не проявляется, хотя металлогеническая специализация интрузий все же наблюдается. Все это говорит о том, что при образовании в магматическом очаге комплексных соединений рудных элементов и благоприятных условиях дифференциации магмы их накопление в последовательных дифференциатах усиливает проявление уже имеющейся металлогенической специализации магмы, но не приводит к ее появлению, если подвергающийся дифференциации магматический очаг не был уже обогащен этим рудным элементом. Следовательно, и этот процесс не может рассматриваться как причина возникновения металлогенической специализации интрузий.

Интересный и ценный материал для понимания причин возникновения металлогенической специализации гранитоидов дает изучение распределения рудных элементов в различных фациальных разновидностях массивов гранитоидов, формирующихся в отличных геолого-структурных условиях. По характеру распределения рудных элементов (на примере олова) можно выделить три типа специализированных интрузий.

Первый тип — это крупные батолитоподобные массивы абиссальных гранитов с содержанием олова 20—30 *г/т* и уменьшением содержания олова в эндоконтактовых гранодиоритах до 5—10 *г/т* (например Калбинский массив в Восточном Казахстане).

Второй тип — это крупные батолитоподобные массивы абиссальных гранитов с содержанием олова, равным 4—5 *г/т*, сопровождающиеся в прилегающих районах небольшими массивами сильногибридизированных гранитоидов серии гранодиорит — кварцевый диорит — диорит-монцонит — габбро-диорит, в которых наблюдается возрастание содержания олова, по мере увеличения степени гибридизма, до 15 *г/т*. Наблюдаются все постепенные переходы от гранитов до габбро-диоритов, причем краевые части массивов гибридизированных гранитоидов часто слагаются гипабиссальными диорит-порфирами. Для гибридных пород характерно наличие большого количества в разной степени переработанных ксенолитов песчано-сланцевых пород, монцонитоидных структур, яркая неравновесность и несоответствие химического и минералогического состава пород. Эти данные, наряду со сравнением химического состава гибридных гранитоидных пород и вмещающих песчано-сланцевых толщ, указывают на образование гибридных гранитоидов, вероятнее всего, в результате интенсивной ассимиляции гранитной магмой осадочно-метаморфических пород нижних горизонтов верхнего структурного яруса.

Отмечается сопряженное с гибридизмом образование лейкократовых, часто пегматоидных гранитов, которые, с одной стороны, метасоматически замещают слабогибридизированные разности гранитов, а с другой,— образуют штоко- и дайкообразные тела, рвущие гибридизированные разности гранитоидов и гранитов. На сопряженность образования лейкократовых, существенно калиевых, пегматоидных гранитов с процессом гибридизма указывает не только их пространственная приуроченность к районам развития гибридных пород, особенно начальных стадий гибридизма,

но и появление крупных порфиробластических выделений калиевого полевого шпата и кварца на участках перехода крупнозернистых гранитов в их гибридизированные разности. На сопряженность этих процессов можно найти указание и в литературе [15, 37].

В лейкократовых пегматоидных гранитах происходит значительное накопление бора, но не наблюдается накопления олова, что, кстати, подтверждает различие в поведении этих элементов при образовании существенно калиевых дифференциатов гранитоидной магмы, о чем упоминалось выше. В качестве примера можно привести рис. 2, на котором показано распределение некоторых рудных элементов в гранитоидах Мяо-Чанского интрузивного комплекса Хабаровского края.

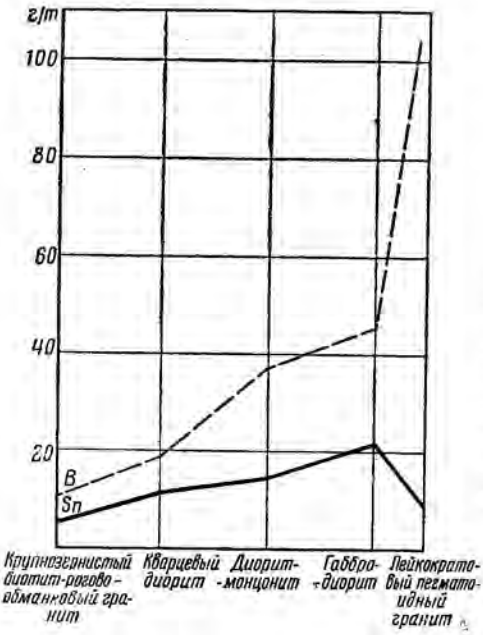


Рис. 2. Распределение олова и бора в гранитоидах Мяо-Чана

Третий тип объединяет первый и второй (например некоторые районы Северо-Востока СССР).

Приведенное описание распределения олова в фациальных разновидностях металлогенически специализированных интрузий второго типа достаточно определенно говорит об ассимиляционном обогащении гранитоидной магмы оловом в процессе гибридизма за счет перерабатываемых осадочно-метаморфических пород. Следовательно, источником рудного вещества, обусловившим проявление металлогенической специализации, являются осадочно-метаморфические породы, обогащенные оловом.

Распределение олова в фациальных разновидностях металлогенически специализированных интрузий первого типа свидетельствует о глубинном источнике рудного вещества, об обогащении оловом гранитоидного расплава вероятнее всего в пунктах магмаобразования. В связи с этим обращает на себя внимание закономерное увеличение во времени, от древних металлогенических эпох к молодым, количества и масштаба оловорудных месторождений [11], а также отмечаемая многими исследователями смена во времени гранитоидов, преимущественно базальтоидного происхождения, гранитами, преимущественно палингенного происхождения [1, 31]. Это позволяет предполагать, что и для металлогенически специализированных гранитоидов первого типа источником рудного вещества, обусловившим проявление металлогенической специализации, также являются осадочно-метаморфические породы.

Сторонники палингенного происхождения гранитоидной магмы справедливо указывают на близость химического состава гранитоидов и песчано-глинистых пород и на возможность образования гранитоидной магмы за счет расплавления песчано-глинистых пород. Состав формирующегося расплава в этом случае будет близок к составу песчано-глинистых пород как в отношении петрогенных, так и в отношении рудных элементов.

Предположения о заимствовании рудного вещества гранитоидной магмой из перерабатываемых ею осадочно-метаморфических и вулканогенно-осадочных пород высказывались многими советскими и зарубежными ис-

следователями (Крук, Сулливан, П. Н. Кропоткин, Х. М. Абдуллаев, И. Х. Хамрабаев, В. С. Коптев-Дворников и др. [14, 17, 18 и др.]). Правда, оловоносные граниты многими исследователями приводились в качестве примера, когда металлогеническая специализация гранитоидов связана с первичными свойствами ювенильной магмы. До недавнего времени это было в какой-то степени оправдано, но обнаружение в последние годы районов с проявлением описанного выше второго типа специализированных интрузий заставляет пересмотреть эту точку зрения. Полученный материал свидетельствует о том, что олово, как и ряд других рудных элементов, также может накапливаться в гранитоидах вследствие ассимиляции обогащенных этим элементом песчано-глинистых пород.

Подавляющее большинство песчано-глинистых пород характеризуется кларковым и более низким, чем кларковое, содержанием рудных элементов, и лишь их отдельные фации, формирующиеся в определенных геолого-структурных условиях, характеризуются значительно повышенным содержанием некоторых металлов. Поэтому содержание рудных элементов в песчано-глинистых породах как в плане, так и в стратиграфическом разрезе каждого района будет различно. Но если песчано-глинистые породы отлагаются в одно время, в одном бассейне и в одинаковых геолого-структурных и физико-химических условиях, то они, по-видимому, будут иметь и близкие содержания рудных элементов. Отложение этих пород должно подчиняться существовавшему в то время геолого-структурному плану геосинклинальной области и единой палеогеографической обстановке. Вероятно, именно с этим и связано возникновение различных металлогенических поясов.

Вовлечение обогащенных или необогащенных некоторыми рудными элементами песчано-сланцевых толщ в формирование гранитоидного расплава и будет соответственно сказываться на его металлоносности. Последующее выветривание гранитоидов вновь приведет к избирательному накоплению некоторых рудных элементов в определенных фациях песчано-глинистых пород, которые вновь могут быть вовлечены в формирование гранитоидного расплава. С каждым таким циклом во времени все глубже должно происходить разделение металлов в осадочном процессе, все контрастнее будет проявляться и металлогеническая специализация интрузий.

Избирательное накопление некоторых металлов в определенных песчано-глинистых породах, таким образом, все время опережает во времени возможное вовлечение их в магматический процесс и приводит к постоянному превышению содержаний этих металлов в некоторых фациях песчано-глинистых пород по сравнению с гранитоидами.

Действительно, если сравнить среднее содержание рудных элементов в гранитоидах и песчано-глинистых породах (табл. 6), то можно заметить, что у некоторых металлов их содержание в песчано-глинистых породах заметно (в 5—10 раз) больше, чем в гранитах (первая группа элементов), у других металлов их средние содержания в гранитах и песчано-глинистых породах равны (третья группа), третьи занимают промежуточное положение (вторая группа). Если наши построения верны, то в первую группу элементов должны попасть те рудные элементы, для которых характерно проявление металлогенической специализации гранитоидов, в третью — те элементы, для которых характерно отсутствие металлогенической специализации интрузий, в промежуточную — те, которые проявляют специализацию либо не резко, либо в незначительной степени.

Как видно из приведенной табл. 6, это действительно так: олово и бор находятся в первой группе; свинец и цинк — в третьей, а молибден и вольфрам — в промежуточной. Более того, если сравнить среднее содержание олова и бора в гранитоидах с их содержанием в неспециализированных и специализированных гранитоидах, то станет очевидно, что среднее содер-

Таблица 6

Среднее содержание некоторых рудных элементов, по А. П. Виноградову [10]

Группа	Элемент	В базальтах	В гранитоидах	В песчано-глинистых породах
I	B	$5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$
	Sn *	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-4}$
	Sb	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$
	Co	$45 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$20 \cdot 10^{-4}$
	As	$2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$
	V	$20 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$13 \cdot 10^{-3}$
	Hg	$9 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$40 \cdot 10^{-6}$
II	Cd	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
	Ag	$10 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$19 \cdot 10^{-6}$
	Cu	$10 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$5{,}7 \cdot 10^{-3}$
	Mo	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
	W	$1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
III	Pb	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
	Zn	$13 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
	Be	$4 \cdot 10^{-5}$	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
	Th	$3 \cdot 10^{-4}$	$18 \cdot 10^{-4}$	$11 \cdot 10^{-4}$
	U	$5 \cdot 10^{-5}$	$35 \cdot 10^{-5}$	$32 \cdot 10^{-5}$

* Среднее содержание олова в гранитоидах приведено по нашим данным; содержание олова в песчано-глинистых породах и базальтах по данным А. П. Виноградова [9].

Элемент	В базальтах	В неметаллоносных гранитоидах	В гранитоидах	В металлоносных гранитоидах	В песчано-глинистых породах
B	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$
Sn	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$12 \cdot 10^{-4}$	$20 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-4}$

жание этих элементов в гранитоидах занимает промежуточное положение между средними содержаниями в неспециализированных и специализированных гранитоидах, но среднее содержание олова и бора в металлогенически специализированных гранитоидах приближается к таковому для некоторых песчано-глинистых пород.

Поскольку, как известно, на металлоносности гранитоидов отражается не только переработка гранитной магмой песчано-глинистых пород, но и ассимиляция ею основных пород (например в отношении Co, Cr, Ni, V, Cu и др. элементов), то в табл. 6 для сравнения приведены средние содержания некоторых рудных элементов не только в гранитоидах и песчано-глинистых породах, но и в базальтах.

Известный петролог Т. Барт недавно сформулировал следующий,— как он назвал, «парадоксальный» вывод: он сказал, что, по его мнению, «разнообразие состава изверженных горных пород обусловлено разнообразием состава осадочных пород». Нам кажется, что этот вывод следует распространить и на металлоносность гранитоидов.

Можно сказать, что проявление металлогенической специализации гранитоидов в отношении некоторых рудных элементов стало возможным главным образом благодаря дифференцированному накоплению этих элементов в осадочном процессе.

Избирательность и контрастность проявления металлогенической специализации гранитоидов обусловлена главным образом избирательностью и интенсивностью накопления рудных элементов при формировании некоторых песчано-глинистых фаций осадочных пород.

Сознавая всю схематичность и дискуссионность предложенного объяснения причин металлогенической специализации гранитоидов, мы все же предполагаем, что проведенная предварительная систематизация накопленного по этому вопросу материала и его интерпретация окажется полезной и позволит более определенно ориентировать дальнейшие исследования по металлогенической специализации интрузий и использованию этих данных в практике геологоразведочных работ.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

Литература

1. Г. Д. Афанасьев. Материалы к проблеме происхождения гранитов в свете данных по гранитоидам некоторых областей СССР.— Труды Ин-та геол. наук, петрограф. серия, 1953, вып. 148, № 44.
2. В. Л. Барсуков. К геохимии олова.— Геохимия, 1957, № 1.
3. В. Л. Барсуков. Некоторые вопросы геохимии бора.— Геохимия, 1961, № 7.
4. В. Л. Барсуков, В. И. Баранов. Применение геохимических и геофизических методов при поисках и разведке борного сырья.— Труды Комиссии по закономерностям размещения полезных ископаемых, т. II, 1959.
5. В. Л. Барсуков, Л. И. Павленко. Распределение олова в гранитоидных породах.— Докл. АН СССР, 1956, 109, № 3.
6. Т. Ф. В. Барт. Идеи о взаимоотношении осадочных и изверженных пород.— Геохимия, 1962, № 4.
7. А. А. Беус, Б. П. Соболев. О галоидном переносе элементов в эндогенном процессе. В сб.: «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов», Изд-во АН СССР, 1962.
8. А. П. Виноградов, Л. И. Павленко, Э. Е. Вайнштейн. Вольфрам и молибден в изверженных горных породах.— Геохимия, 1958, № 5.
9. А. П. Виноградов. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, 1956, № 1.
10. А. П. Виноградов. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.
11. Я. Д. Готман. Интрузии оловорудных провинций.— Труды Ин-та геол. наук, серия рудн. месторожд., 1947, вып. 82, № 8.
12. Г. Ф. Иванова. О содержании олова, вольфрама, молибдена в гранитах в связи с наличием в них олово-вольфрамовых месторождений.— Геохимия, 1963, № 5.
13. Ю. В. Казицин и др. Признаки молибденоносных интрузий Северо-Восточной части Забайкалья.— Материалы по петрологии гранитоидов Забайкалья. Госгеолтехиздат, 1962.
14. В. С. Коптев-Дворников, И. Ф. Григорьев, Е. И. Доломанова, Е. В. Негрей, О. С. Полквой, М. Г. Руб, И. Е. Сморчков, Ф. К. Никулин. Гранитные формации малых глубин. Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр., 1960.
15. Д. С. Коржинский. Принцип подвижности щелочей при магматических явлениях. В кн.: «Академику Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения». Изд-во АН СССР, 1946.
16. К. Б. Краускопф. Определение состава магматической газовой фазы по равновесным расчетам. В сб.: «Геохимические исследования». ИЛ, 1961.
17. П. Н. Кропоткин. К вопросу о поясовой зональности оруденения в древних складчатых областях.— Сов. геология, 1955, сб. 43.
18. Ю. А. Кузнецов. Магматические формации и их классификация. Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр., 1960.
19. С. Ф. Луговой. Основные черты геологического строения и металлоносности Чукотки. Госгеолтехиздат, 1962.

20. В. Т. Покалов, А. Р. Зилов. О молибденовом оруденении в Удино-Витимской тектонической зоне Забайкалья.— Минер. сырье, вып. 5, 1962.
21. В. Т. Покалов, Е. С. Пастухова. Возраст и генетические особенности Сорского молибденового месторождения.— Сов. геология, 1961, № 7.
22. А. В. Рабинович, А. Н. Муравьева, М. В. Жданова. Содержание молибдена в некоторых породах и минералах интрузивных образований Восточного Забайкалья.— Геохимия, 1958, № 2.
23. И. Г. Рысс. Химия фтора и его неорганических соединений. Госхимиздат, 1956.
24. С. С. Смирнов. Некоторые общие вопросы изучения рудных месторождений. Изв. АН СССР, серия геол., 1946, № 5.
25. О. Д. Ставров, В. Г. Хитров. Бор в породах и пегматитах Восточного Саяна.— Геохимия, 1960, № 5.
26. О. Д. Ставров, В. Г. Хитров. О возможной геохимической связи цезия с бором.— Геохимия, 1962, № 1.
27. З. В. Студеникова, М. И. Глинкина, К. И. Корнилова. К геохимии вольфрама и молибдена. Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр., 1960.
28. Л. В. Таусон. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во АН СССР, 1961.
29. Н. И. Хитаров, Е. Г. Лебедев, Е. В. Ренгартен, Р. В. Арсеньева. Сравнительная характеристика растворимости воды в базальтовом и гранитном расплавах.— Геохимия, 1959, № 5.
30. G. R. Butler. The geochemistry and mineralogy of rock weathering, the Lizard area, Cornwall.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, 4, N 4.
31. E. W. Dewing. Vapor pressures of the system sodium chloride — aluminium chloride.— J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, N 5.
32. E. H. Howard. Some physical and chemical properties of the new sodium aluminium fluoride.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, N 8.
33. J. Jedwab. Caracterisation spectrochimique des granites.— Bull. Soc. Belge géol., 1955, 64, f. 3.
34. K. B. Krauskopf. The heavy metal content of magmatic vapor at 600° C.— Econ. Geol., 1957, 52, N 7.
35. H. Onishi, E. B. Sandell. Meteoritic and terrestial abundance of tin.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, N 3.
36. R. A. Sense, C. Alexander, R. Bowman. Vapor pressure and derived information of the $NaF - ZrF_4$ system.— J. Phys. Chem., 1957, 61, N 3.
37. F. Tonani. La distribuzione del boro nelle intrusioni — Atti Soc. Toscana sci., natur., Ser. A, 1957, 64.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Л. Н. Овчинников

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ КАК ИНДИКАТОРЫ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ПОИСКАХ И РАЗВЕДКЕ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Выявление закономерностей поведения редких и рассеянных элементов важно при изучении процессов рудообразования и в практике поисков и разведки рудных месторождений. Закономерности распространения элементов-примесей в связи с эндогенными рудными месторождениями и магматическими массами определяются сочетанием ряда факторов, обусловленных двумя главными первопричинами: а) их концентрацией в «первичных» магматических источниках и б) поведением при геохимической миграции.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ «ПЕРВИЧНЫМ» РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ

В качестве примера практического использования различных содержаний элементов-примесей в разных исходных магмах остановимся на изученном нами рубидии. На Урале выделяется три главные самостоятельные генетические группы изверженных горных пород — продуктов трех исходных магм: перидотитовой, габбровой и гранитной. Среди гранитоидов и гранитов, сиенитов и нефелиновых сиенитов, а также их эффузивных аналогов распространены производные как габбровой (базальтовой) магмы, так и гранитной. Одноименные породы различного происхождения весьма близки между собой, но резко отличаются особенностями металлогении, типами рудных месторождений, и их генетическое расчленение представляет одну из важнейших задач. Решение этой задачи в настоящее время оказалось возможным только с привлечением сведений о распространении некоторых элементов-примесей.

Хорошим указателем на происхождение гранитоидов может служить, в частности, рубидий, концентрация которого в гранитной и габбровой магмах резко различна. Поэтому гранитоиды гранитного ряда по содержанию рубидия и отношению K/Rb(A)[1] сильно отличаются от гранитоидов габбрового ряда — продуктов дифференциации габбровой (базальтовой) магмы [10]. Последние значительно обеднены рубидием, и в них по сравнению с верхнепалеозойскими гранитами отношение K/Rb возрастает почти в десять раз (табл. 1). Средние величины A для валовых проб соответственно равны 190 и 1600 при колебаниях от 58 до 417 в первом случае

[1] Наиболее правильным мерилом распространения рубидия в горных породах является не абсолютное содержание, а его соотношение (A) с калием, которому он сопутствует.

Таблица 1

Содержание калия и рубидия в изверженных породах различного происхождения (валовые пробы)

Тип образований	Количество анализов	Содержание, %						Отношение K/Pb		
		калий			рубидий					
		минимальное	максимальное	среднее	минимальное	максимальное	среднее	минимальное	максимальное	среднее
Гранитоиды гранитного ряда	86	0,55	5,72	3,24	0,003	0,067	0,017	58	417	190
Гранитоиды габбрового ряда	29	0,88	5,17	3,48	0,0	0,006	0,002	506	5000	1600
Сиениты габбрового ряда	16	3,97	7,79	5,89	0,0	0,012	0,006	596	5350	892
Эффузивы базальтоидного ряда	34	0,30	7,20	3,17	0,0	0,015	0,004	283	4340	880

и от 506 до 5000 — во втором. Таким образом, в гранитоидах различного происхождения не только сильно разнятся средние значения калий-рубидиевого отношения, но и колебания его величины в частных пробах одного типа не перекрывают колебания в пробах другого типа (рис. 1): поле верхнепалеозойских гранитоидов четко ограничено — в него не попадает ни одна проба, относящаяся к гранитоидам и сиенитам габбровой магмы.

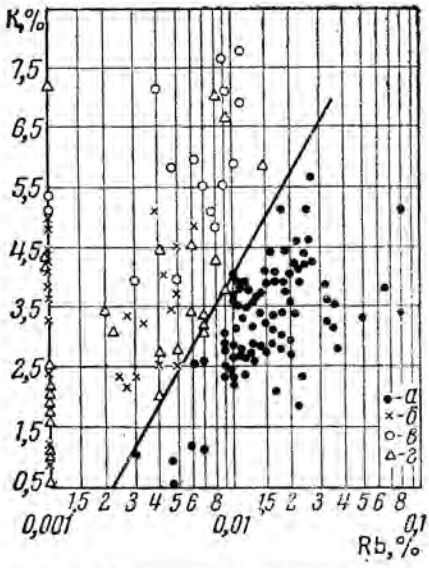


Рис. 1. Соотношение калия и рубидия в изверженных породах разных генетических типов

а — гранитоиды гранитного ряда; *б* — гранитоиды габбрового ряда; *в* — сиениты габбрового ряда; *г* — эффузивы базальтоидного происхождения

В сиенитах габброидного происхождения содержание рубидия несколько больше, чем в гранитоидах этого ряда, но и здесь оно мало по сравнению с содержанием в гранитах гранитного ряда, и величина A в них более, чем в последних, в четыре-пять раз при колебаниях, не перекрывающихся ни по одной пробе. На графике (рис. 1) сиениты закономерно продолжают зону гранитоидов габброидного ряда в область более высоких содержаний калия. Содержание рубидия является отличительным признаком базальтоидного происхождения и палеозойских эффузивов Урала (см. рис. 1). Все эти данные свидетельствуют о том, что прямо пропорциональная зависимость между содержаниями рубидия и калия, на что указывает Аренс [1], может существовать только в какой-либо генетической группе геологических образований и то только при сохранении постоянства внешних условий. Такой вывод в первой его части был сделан уже Нокольдсом и Алленом [19], а также Э. Л. Хорстманом [15] и Л. В. Таусоном [13]. Однако и в пределах одной генетической серии, какой, например, являются верхнепалеозойские граниты или гранитоиды и сиениты габбрового ряда, колебания величины A достаточно велики, чтобы на графике типа рис. 1 дать поле, а не линию. Гранитоиды и сиениты габброидного происхождения по единодушному мнению всех иссле-

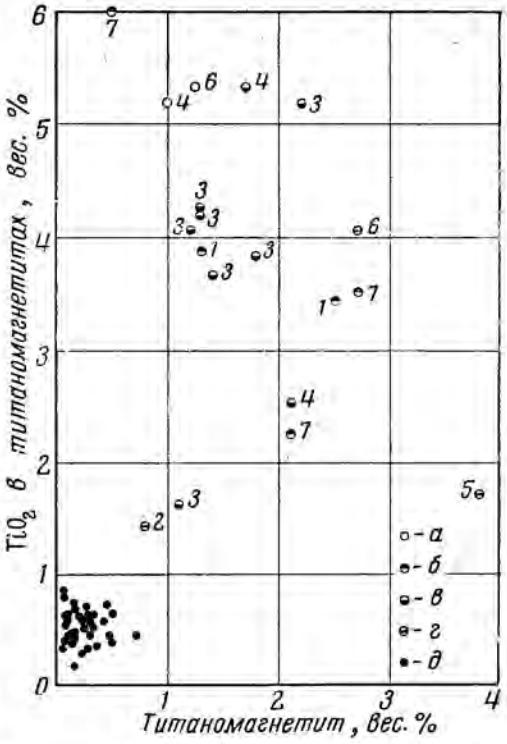


Рис. 2. Содержание двуокиси титана и титаномагнетита в гранитоидах различного происхождения, по Д. С. Штейнбергу и В. Г. Фоминых

а — з — гранитоиды габбрового ряда (*а* — аляскит, *б* — гранит и граносиенит, *в* — сиенит, сиенит-пегматит и нефелиновый сиенит, *г* — гранодиорит и кварцевый диорит); *д* — гранитоиды гранитного ряда

Массивы: *1* — Покровский; *2* — Исаковско-Башневский; *3* — Кушвинский; *4* — Тагильский; *5* — Волковский; *6* — Ауэрбаховский; *7* — Магнитогорский

дователей продуктивны единственно в отношении контактово-метасоматического и некоторых других типов оруденения [9]. Следовательно, величина *A* как индикатор пород, слагающих продуктивные массивы, может являться серьезным поисковым признаком месторождений этого типа.

Распознавание гранитоидов габбрового ряда среди большого числа различных гранитоидов Урала, в большинстве бесплодных в отношении оруденения, по данным Д. С. Штейнберга и В. Г. Фоминых [17], возможно также и по содержанию таких обязательных элементов-примесей, как титан и ванадий, связанных совершенно с другими минералами. Гранитоиды базальтоидного происхождения независимо от их состава отличаются от гранитоидов гранитного ряда значительно более высоким содержанием титана и ванадия (рис. 2, табл. 2) с одновременно повышенным содержанием магнетита (1—3% против 0,5%) и повышенным отношением обособленного ильменита к титаномагнетиту.

Таблица 2

Содержание титана и ванадия в титаномагнетите однотипных гранитоидов разного происхождения, по Д. С. Штейнбергу и В. Г. Фоминых

Порода	Массив	Содержание SiO_2, %	Содержание, вес. %	
			титан	ванадий
Аляскит				
габбрового ряда	Ауэрбаховский	75	3,18	0,48
гранитного ряда	Ипатовский	76	0,20	0,02
Гранит				
габбрового ряда	Магнитогорский	68	2,10	0,32
гранитного ряда	Челябинский	68	0,52	0,13
Гранодиорит				
габбрового ряда	Ауэрбаховский.	62	2,45	0,52
гранитного ряда	Кособродский	62	0,28	0,05
Кварцевый диорит				
габбрового ряда	Исаковско-Башневский	62	0,85	0,23
гранитного ряда	Петуховский	62	0,23	0,10

ЗАКОНОМЕРНОСТИ, СВЯЗАННЫЕ С МИГРАЦИЕЙ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ

Многочисленные данные, относящиеся к различным типам рудных месторождений и к различным элементам, свидетельствуют о том, что распределение элементов-примесей между рудными месторождениями, в рудных телах и окружающих ореолах подчиняется принципиально общей закономерности. Универсальность этой закономерности обусловлена признаком, общим для любых элементов-примесей: их концентрацией, весьма малой по сравнению с ведущими рудообразующими элементами, с элементами, создающими минерал-«хозяин». Большое различие в концентрациях элемента-примеси и ведущего элемента подавляет влияние внутренних свойств на их подвижность в рассматриваемых процессах [9, 6, 8]. В основе пространственного распределения элементов-примесей лежит их значительно меньшая подвижность при инфильтрации или диффузии по сравнению с подвижностью основных рудообразующих элементов.

Концентрация рудообразующих элементов и при движении растворов к месту отложения, и особенно на месте отложения поддерживается на определенном уровне, быстро выравнивается на большом пространстве с созданием рудных тел, тогда как находящиеся в том же растворе элементы-примеси, вследствие их малой концентрации, а отсюда малой подвижности[1], распределяются между месторождениями и в рудных телах неравномерно. Их содержание, в соответствии с законами диффузии [6] или закономерностями фильтрации [7] падает по мере удаления растворов от первичного очага, а в рудном поле и в рудных телах — от первоначальных путей следования растворов (питающих каналов свободной циркуляции).

При процессе диффузии, не усложненном влиянием иных факторов, это падение концентрации элементов-примесей имеет характер логарифмической кривой и управляется уравнением

$$C = \frac{C_0 \alpha}{\sqrt{\pi D t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$$

где α — ширина слоя с начальной концентрацией C_0, от которого происходит диффузия в стороны; C — концентрация вещества на каком-либо расстоянии x от этого слоя к моменту времени t; D — коэффициент диффузии.

Кстати сказать, часто устанавливаемое при математическом анализе данных опробования логарифмически-нормальное распределение редких и рассеянных элементов, вероятно, обусловлено описываемой закономерностью и является существенным свойством элементов-примесей в отличие от породо- и рудообразующих элементов. При сопоставлении, например, рубидия и калия, оказывается, что распределение рубидия как в мономинеральных фракциях, так и в породе в целом подчиняется логарифмически-нормальному закону, а калия — нормальному при малых асимметрии и эксцессе (рис. 3). Этот закон обусловлен не столько тем, что главная масса элемента-примеси сосредоточена в одном минерале [11], сколько процессом распределения последнего при формировании массива или месторождения. Логарифмически-нормальный закон в данном случае подтверждается не только сортировкой по классам содержаний всего количества анализов, но и пространственным их распределением в пределах массива, зоны, месторождения.

При фильтрации растворов — просачивании их через толщи горных пород, определяющим является фильтрационный эффект, приводящий не к слитному течению жидкости, а к дифференциальному перемещению ее

[1] В отношении ряда элементов — Hg, Ra и некоторых других наблюдается обратная зависимость.— *Прим. ред.*

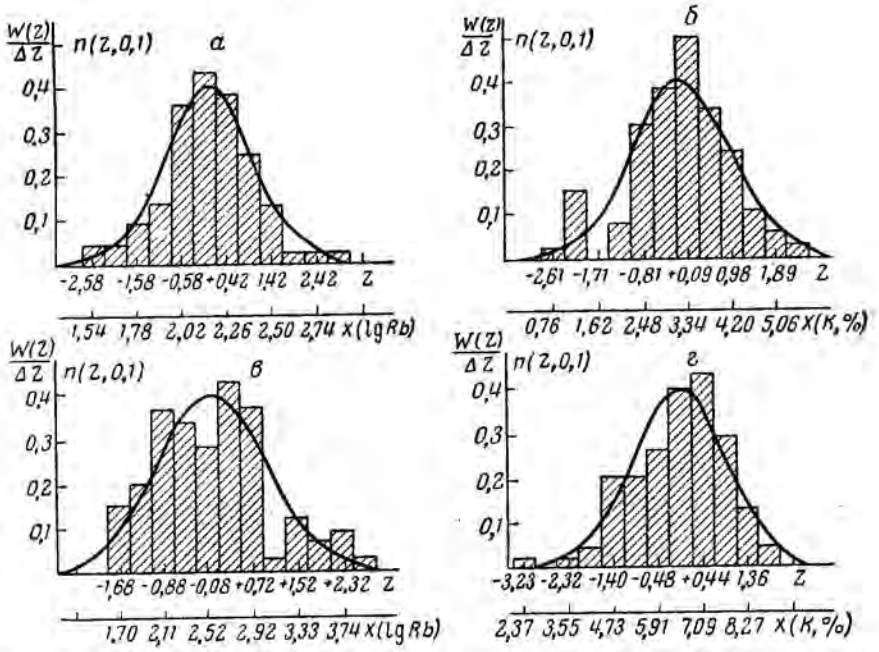


Рис. 3. Гистограммы распределения рубидия и калия в гранитоидах гранитного ряда (*а*, *б*) и биотите различных генетических типов (*в*, *г*), совмещенные с графиком нормальной плотности, вероятности: *а*) $S_k = -0{,}07$, $E_k = 0{,}44$; *б*) $S_k = -0{,}42$, $E_k = 0{,}20$; *в*) $S_k = 0{,}50$, $E_k = -0{,}20$; *г*) $S_k = -0{,}61$, $E_k = 0{,}03$;

компонентов. По экспериментальным данным, фильтрационный эффект, который в первом приближении можно рассматривать как величину, обратную подвижности, с уменьшением концентрации возрастает во много раз [7], обусловливая, таким образом, и при этом процессе малую подвижность элементов-примесей по сравнению с ведущими элементами [1].

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В РУДНЫХ ТЕЛАХ И ОКРУЖАЮЩИХ ОРЕОЛАХ

Внутри рудных тел, залежей и зон элементы-примеси распределены весьма неравномерно, и их содержание в слагающих руду минералах подвержено значительным колебаниям. В общем случае содержание элементов-примесей в минералах при их распространении в рудных телах достигает определенных максимумов, представляющих в разрезе и плане точки и линии, а в пространстве — поверхности, в стороны от которых наблюдается закономерное падение их значений. Эти максимумы всегда строго фиксированы, отвечая в каждом данном случае соответствующей геологической обстановке, определенным участкам рудных тел, залежей и зон. Максимумы содержаний различных элементов-примесей и различных минералов обычно совпадают между собой. Как правило, особенно в небольших и простого строения рудных телах, содержание элементов-примесей в минералах уменьшается от центра рудных тел к периферии, при переходе от массивных руд к вкрапленному ореолу, уменьшаясь и во вкрапленниках с удалением от продуктивного контакта или массивных рудных тел. Вкрапленники рудных минералов в окружающих залежи горных породах содержат минимальные количества элементов-примесей.

[1] В отношении рубидия это объясняется тем, что он сорбируется (в частности гидроалюмосиликатами) значительно сильнее, чем калий.— *Прим. ред.*

В частных случаях может быть и иная приуроченность максимальных содержаний элементов-примесей в минералах, например непосредственно к контакту рудной залежи, при ее асимметричном развитии относительно этого контакта, к одному из боков рудного тела или к обоим бокам его одновременно и т. п. В небольших рудных телах и в телах с простым строением количество максимумов элемента-примеси может быть невелико или даже единично. В залежах с более сложным строением и в крупных залежах количество максимумов увеличивается [6, 8].

Наиболее простые случаи изменения содержания примеси в зависимости от положения пробы минерала в рудном теле представлены графиками рис. 4. Здесь три кривых, которые до некоторой степени можно считать типичными, показывают, как закономерно падает содержание кобальта в пирите медных руд Турьинских месторождений с удалением от их контакта с известняками (верхняя кривая), от центра рудного тела (средняя кривая) и от контакта с безрудными скарнами с переходом к вкрапленному ореолу (нижняя кривая).

В небольшой восточной залежи железорудного месторождения Первого Северного рудника на Северном Урале элементы-примеси в сульфидах в разрезе также дают один максимум, приуроченный к зоне роговообманкового скарна висячего бока вблизи его контакта с залежью массивных магнетитовых руд [8]. Минимальные содержания примесей имеют также вкрапленники пирита и пирротина во вмещающих диабазах и известково-силикатовых роговиках. Обращает на себя внимание факт пространственного совпадения максимумов содержаний различных элементов-примесей, находящихся как в одном и том же минерале, так и в разных минералах. Здесь максимальные содержания кобальта и никеля в пирите и этих же элементов в пирротине относятся буквально к одной и той же точке, и четыре кривых содержаний почти повторяют друг друга. Содержание кобальта и никеля в пирите и пирротине закономерно и последовательно уменьшается в плоскости падения этой залежи в обе стороны от поверхности контакта, а по простиранию — от наиболее мощной центральной части залежи к северному и южному ее окончаниям (рис. 5).

Одним из важных следствий описываемой закономерности распределения элементов-примесей является также и то, что большие содержания элементов-примесей в минералах наблюдаются в тех участках, где эти минералы образуют большие накопления. С ростом количества минерала-«хозяина» одновременно растет и относительное содержание элементов-примесей в нем. Например, концентрация редких земель в рудах в подобных случаях увеличивается вдвойне: благодаря увеличению количества апатита — минерала-«хозяина», и более высокому их содержанию в этом минерале. Особенно наглядно эта закономерность проявляется в Лебяжинском апатито-магнетитовом месторождении на Среднем Урале. Апатит здесь образует обогащения, обусловливающие такие поверхности максимальных содержаний фосфора в рудах, которые совпадают с простиранием и падением залежей и ориентированы в направлении вероятного разлома [8].

Максимумы содержаний различных элементов-примесей в различных минералах пространственно могут совпадать между собой даже в случае образования содержащих эти элементы минералов в разные этапы оруденения. Примером этому может служить распределение кобальта и никеля в пирите и титана, ванадия и хрома в магнетите в рудах железорудного месторождения Третьего Северного рудника на Северном Урале [9]. Здесь титан, ванадий и хром, с одной стороны, кобальт и никель, с другой, не только связаны с различными минералами — магнетитом и пиритом, — но и образование этих минералов относится к двум различным этапам, значительно разделенным во времени. Ограничивая этим число примеров-иллюстраций, подчеркнем, что описанные закономерности простран-

ственного распределения элементов-примесей с совпадением максимумов их содержаний проявляются в следующих общих случаях: а) при распределении одного или нескольких элементов в одном каком-либо минерале; б) при распределении какого-либо элемента или группы элементов в различных минералах одной стадии рудообразования, одной парагенетической ассоциации; в) при распределении различных элементов в минералах разных стадий рудообразования, разных парагенетических ассоциаций; г) при одновременном распределении элемента, образующего минерал-«хозяин», и других ведущих элементов или элементов, находящихся в виде примесей в этом минерале (например, фосфор — минералообразующий элемент апатита в магнетитовых рудах, и редкие земли в этом апатите); д) при одновременном распределении основного рудообразующего элемента, когда он находится в ограниченных количествах, и элементов-примесей, сопутствующих этому рудообразующему элементу; е) при рас-

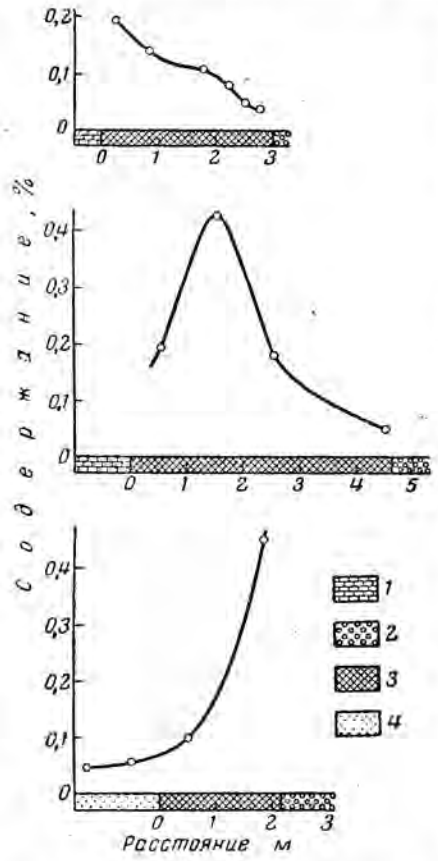


Рис. 4. Содержание кобальта в пирите пирито-халькопиритовых руд Фроловского (верхняя и нижняя кривые) и Никитинского (средняя кривая) месторождений

1 — известняк; *2* — гранатовый скарн; *3* — массивная руда; *4* — вкрапленная руда

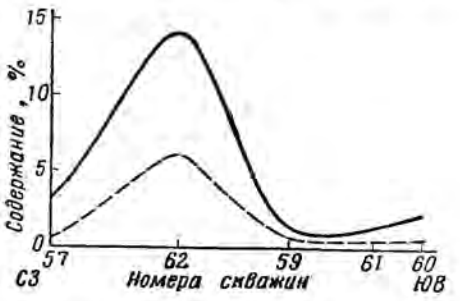


Рис. 5. Изменение содержания кобальта (сплошная кривая) и никеля (пунктирная кривая) в пирите по простиранию Восточной залежи Первого Северного рудника

пределении элементов, находящихся в рассеянном состоянии или в виде изоморфной примеси, а равно и элементов-примесей, образующих самостоятельные минералы.

Описанные примеры пространственного распределения элементов-примесей относятся к контактово-метасоматическим месторождениям, но рассматриваемые закономерности присущи также и месторождениям других генетических типов. Они проявляются во всех тех случаях, когда образование месторождений полезных ископаемых или отдельных минеральных ассоциаций в них связано с перемещением химических элементов, с движением рудообразующего вещества. Так, например, по данным Д. С. Штейнберга и других [16, 18], подобные закономерности характерны для уральских титаномагнетитовых месторождений; по М. Г. Муталову [5], Б. В. Смирнову [12] и другим,— для медноколчеданных месторождений;

по Л. В. Бахмутову [2],— для гидротермального Пышминско-Ключевского месторождения, а по В. П. Федорчуку и Н. А. Никифорову [14], им подчиняются элементы-примеси в надрудных пиритах низкотемпературных ртутных и сурьмяных месторождений. Закономерное распределение примесей в медноколчеданных залежах можно проиллюстрировать поведением золота и серебра в колчеданных рудах Красногвардейского месторождения (Средний Урал). Здесь по результатам анализов 1200 проб выявляется плоскостное расположение максимальных содержаний примесей

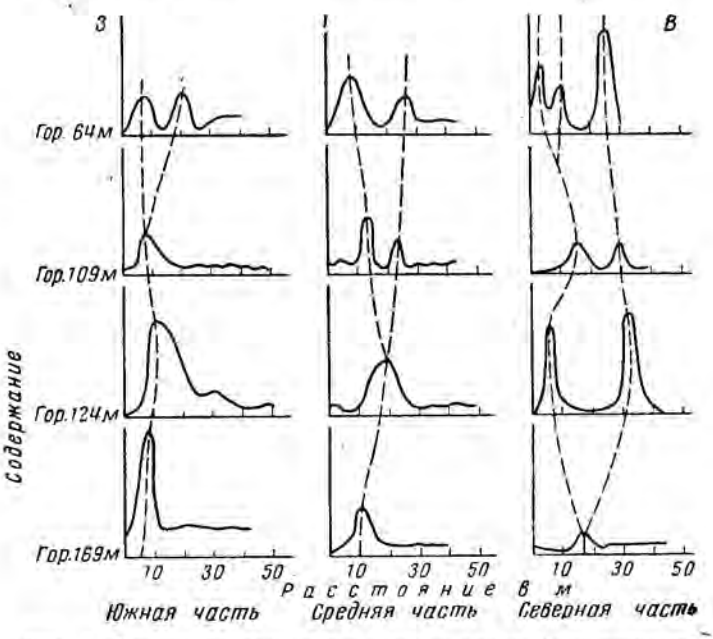


Рис. 6. Кривые содержания золота в рудах Красногвардейского месторождения

в рудах и закономерное падение содержаний от этих максимумов к висячему и лежачему бокам рудного тела [6]. На рис. 6 приведено 12 графиков изменения содержания золота от лежачего к висячему боку, относящихся к различным горизонтам и частям рудной линзы. В южной части линзы на трех горизонтах имеется один максимум, который отмечается вблизи лежачего бока. Только на самом верхнем горизонте восточнее первого максимума появляется второй. В средней части линзы вторая ветвь начинается уже с горизонта 109 *м*, а линия первых максимумов отходит ближе к висячему боку. Наконец, в северном окончании линзы два максимума наблюдаются начиная с горизонта 124 *м*, а на горизонте 64 *м* появляется и третья ветвь. Один максимум наблюдается только на самом нижнем горизонте 169 *м*, где он располагается почти в центральной части разреза.

По данным М. Г. Муталова [5], повышенные концентрации селена и теллура в одном из южноуральских медноколчеданных месторождений отмечаются в тех участках рудных залежей, где главные носители этих элементов — пирит и халькопирит — образуют сплошные скопления. Содержание селена и теллура закономерно падает по мере удаления от центральной части рудных тел к местам их выклинивания.

Поскольку содержание элементов-примесей всегда падает с удалением от путей свободного продвижения растворов, из которых эти минералы образуются, постольку максимумы содержаний элементов-примесей в ми-

нералах обозначают собой именно те пути следования и свободного течения растворов, которые существовали в период образования рудных тел, в период образования различных парагенетических ассоциаций, слагающих эти тела. Эти максимумы обозначают те каналы свободной циркуляции, в стороны от которых происходило просачивание растворов, происходило замещение.

На Красногвардейском месторождении проникновение несших золото сульфидообразующих растворов в толщу замещаемых пород или руд, как видно из графиков (рис. 6), могло быть связано с одной-двумя трещинами, которые фиксируются максимальными содержаниями золота. В крупных же залежах, в залежах со сложной геологической обстановкой таких трещин — путей притока растворов — находилось значительное количество.

Не всегда линии максимумов должны совпадать с простиранием рудных тел. Их ориентировка зависит от предварительной тектонической подготовки и пространственного сочетания рудоподводящих структурных элементов. Распространение растворов может быть не только фронтальным, но и радиальным. В последнем случае падение содержаний элементов-примесей закономерно также и по простиранию рудных тел, как это видно, в частности, на примере Восточной залежи Первого Северного рудника (см. рис. 5). При перемещении по радиусу на сравнительно небольшие расстояния возникают рудные столбы.

Описанные закономерности могут быть использованы при: а) изучении распределения металлов-спутников в рудах и подсчете их запасов; б) изучении распространения вредных примесей и оценке качества руд; в) изучении структуры месторождения, строения рудных тел; г) поисках скрытых рудных тел.

В месторождениях, где рудоотложение неизбежно связано с движением рудного вещества, с перемещением его компонентов, связь между элементом-примесью и ведущим для него элементом — элементом, образующим минерал-«хозяин», никогда не будет прямолинейной и не будет определяться простой пропорцией, как это принято в большинстве методов оценки запасов металлов-спутников. Как видно из изложенного, содержание элемента-примеси в каждой данной пробе определяется по крайней мере тремя факторами: 1) содержанием минерала-«хозяина»; 2) количественным соотношением генераций минерала-«хозяина» и 3) пространственным положением пробы в рудном теле, ее положением относительно путей проникновения растворов. Таким образом, помимо связи с содержанием главного компонента, содержание элемента-примеси обязательно связано также и с геологическими условиями. Последнее условие зачастую является главным: в зависимости от положения в рудном теле содержание элемента-примеси в минерале-«хозяине» при постоянстве содержания главного компонента может меняться в сотни раз. Так, например, содержание кобальта в пирите Второго Северного рудника колеблется от 0 до 1,0%, Третьего Северного рудника — от 0 до 1,5%, Турьинских месторождений — от 0 до 0,5% и т. д. Содержание редких земель в апатите Первого Северного рудника в зависимости от положения этого минерала в рудной залежи изменяется в пять раз, в апатите Лебяжинского месторождения — в 200 раз.

Корреляционные связи элементов-примесей с ведущими элементами могут усложняться еще и наличием нескольких минералов-«хозяев», в которых изучаемый элемент находит приют.

При изучении месторождений следует учитывать всегда и то, что характер распределения элементов-примесей может зависеть также и от механизма формирования рудного тела. Если перемещение компонентов при этом осуществляется вследствие диффузии, то изменение его содержания в минерале-«хозяине» от точки к точке будет плавным, непрерывным. При

инфильтрации же, как это теоретически показано Д. С. Коржинским [4], оно будет также закономерным, но скачкообразным, прерывистым на стыках минеральных зон. Вернее всего в большинстве случаев будет наблюдаться сочетание того и другого характера изменения содержаний элементов-примесей. Степень их распространения требует экспериментального изучения на различных месторождениях.

Закономерности распределения элементов в рудных телах должны учитываться не только при оценке содержаний и запасов ценных металлов-спутников, но в такой же мере и при оценке качества руд главных компонентов по содержанию вредных примесей в них. Вредные примеси в своем распределении в рудных телах, естественно, ведут себя точно так же, как и любые элементы, находящиеся в малых количествах в рудах. Особенно это важно, вероятно, при выделении сортов и определении качества руд железа по содержанию в них серы и фосфора.

Элементы-примеси необходимо использовать и для решения серьезных геологических задач. В частности, они могут служить при изучении структуры месторождений показателями, вскрывающими механизм формирования рудных тел и пространственное расположение рудоконтролирующих структурных элементов. При любом опробовании всегда должна попутно учитываться и эта служебная роль элементов-примесей, а иногда может оказаться выгодной постановка специального опробования только для этих целей.

Особенно важное значение установленные закономерности поведения элементов-примесей имеют при поисковом опробовании, в частности, при поисках «слепых» рудных тел. Элементы-примеси и величины их содержаний в рудных минералах, окружающих рудные залежи метаморфизованных горных пород, могут служить при металлометрической съемке показателями близости рудных тел и до некоторой степени их масштабов. Хорошим примером является опыт использования надрудного пирита в качестве индикатора при поисках месторождений закрытого типа, описанный В. П. Федорчуком и Н. А. Никифоровым [14]. Надрудный пирит пользуется широким распространением в низкотемпературных месторождениях ртути и сурьмы, где он образует значительные скопления в углисто-глинистых сланцах перекрывающей толщи. Генетически пирит связывается с остаточными порциями гидротермальных растворов, проникших в полупроницаемую толщу экранирующих пород в результате фильтрационного эффекта. Этот надрудный пирит содержит ряд элементов-примесей, типоморфных для подстилающих залежей, в первую очередь, ртуть, сурьму, мышьяк и цинк. По данным В. П. Федорчука и Н. А. Никифорова, содержание элементов-примесей в пирите закономерно падает по мере удаления от контакта с подстилающей рудной залежью. Над осевыми частями антиклинальных структур сурьма проникает в толщу сланцев на первые десятки метров, цинк и мышьяк на сто-двести метров, ртуть на многие сотни метров. Вдоль крутопадающих дорудных разломов содержание элементов-примесей может оставаться в пирите весьма высоким и на большом удалении от контакта.

Работы В. П. Федорчука и Н. А. Никифорова не только подтверждают на практически важном примере справедливость выявленной нами закономерности, но и свидетельствуют о дифференциальной подвижности элементов-примесей при этом, о их разной способности к удалению от источника, что для целей поисков также имеет большое значение. Как правильно замечают авторы, изучение поведения элементов-примесей в надрудном пирите позволяет: 1) выделить системы разрывных нарушений, по которым происходило движение рудоносных растворов; 2) оконтурить перспективную площадь, в пределах которой возможно обнаружение «слепых» рудных залежей; 3) определить в отдельных случаях примерную глубину залегания рудоносного горизонта. Как подчерки-

вается далее, использование пирита вмещающих толщ в качестве рудного индикатора дает наибольший эффект при поисках «слепых» рудных залежей в пределах уже разведующихся рудных полей, т. е. там, где обычные методы металлометрических исследований оказываются бессильными.

Таким образом, использование элементов-примесей в рудных вкрапленниках горных пород, благодаря универсальной закономерности их распределения, при поисках может дать весьма многое и служить практическим целям там, где все прочие методы окажутся безрезультатными.

При изучении ореолов первичного рассеяния вокруг эндогенных месторождений возможно использование не только мономинеральных фракций рудных минералов, выделение которых весьма трудоемко, но и проб пород в целом, так как рудная вкрапленность здесь всегда рассеянная и влияние ее различной густоты на содержание элементов-примесей в пробе будет небольшим.

По данным Б. В. Смирнова [12], которым были использованы результаты анализов 1200 проб пород, вмещающих одно из уральских колчеданных месторождений, наблюдается зональное распределение ряда металлов-примесей как отражение их дифференциальной подвижности (рис. 7). Так, например, серебро при средних содержаниях, в несколько раз превышающих кларк, распространяется в подрудных и надрудных толщах на расстояние более 200 *м* от рудных тел, свинец и мышьяк образуют ореолы рассеяния лишь в надрудных толщах, проникая в сторону висячего бока на расстояние до 100 *м* от рудного тела, молибден, концентрация которого относительно невелика, локализуется преимущественно в подрудных кварцево-серицитовых сланцах и альбитофирах. Проникновение его в сторону висячего бока месторождения ограничено лишь толщей порфироидов, т. е. расстоянием в 30÷40 *м*. Кадмий встречается в непосредственной близости от рудных зон (не далее 30—40 *м* от них), а германий дает аномальные концентрации лишь в цинксодержащих рудах.

Такое распределение металлов-примесей не только служит поисковым целям, но также, как справедливо указывает Б. В. Смирнов, может свидетельствовать о направлении движения рудоносных растворов. Существующее представление о том, что межслоевые полости, выполненные в настоящее время сульфидными рудами, являлись рудоподводящими каналами, приведенными данными не подтверждается. Более вероятно просачивание рудоносных растворов снизу, в направлении, перпендикулярном ориентировке метасоматических зон.

По Л. А. Бахмутову [2], распределение кобальта и никеля в метасоматитах, вмещающих залежи Пышминско-Ключевского медно-кобальтового месторождения, также подчиняется общей закономерности и может быть использовано при поисках и оценке промышленных рудных зон. Кобальт и никель здесь локализуются, главным образом, вдоль главных путей следования гидротермальных растворов, связанных с наиболее мощными зонами гидротермально измененных пород. С уменьшением мощности этих зон содержание кобальта и никеля закономерно падает.

Хорошим индикатором для поисков месторождений некоторых типов может оказаться рубидий. Рубидий далеко не всюду следует за калием, обладая благодаря значительно меньшей концентрации весьма малой подвижностью по сравнению с ним. Поэтому в процессах метаморфизма, метасоматоза, гидротермального и иного рудообразования, а также и в других процессах, связанных с привносом калия, часто в больших количествах, рубидий почти не сопутствует ему. В этом случае действует правило, общее для любых масштабов: формации, массива, залежи, зоны рудного тела, окружающего ореола и т. д.— чем больший путь прошел калий от своего первоисточника, тем меньше рубидия содержат его минералы.

Ярким примером сказанному может служить распространение рубидия в серицитовых и других калийсодержащих породах широких зон гидротер-

мальной деятельности, которые, как известно, значительно развиты среди зеленокаменных толщ Тагильско-Магнитогорского и Восточно-Уральского погружений и с которыми пространственно и генетически связаны колчеданные месторождения. В сериците и серицитовых породах рудных полей колчеданных месторождений при содержании калия, достигающем 5—7%, содержание рубидия большей частью составляет тысячные доли процента, а в 55% всего количества проанализированных проб он вообще

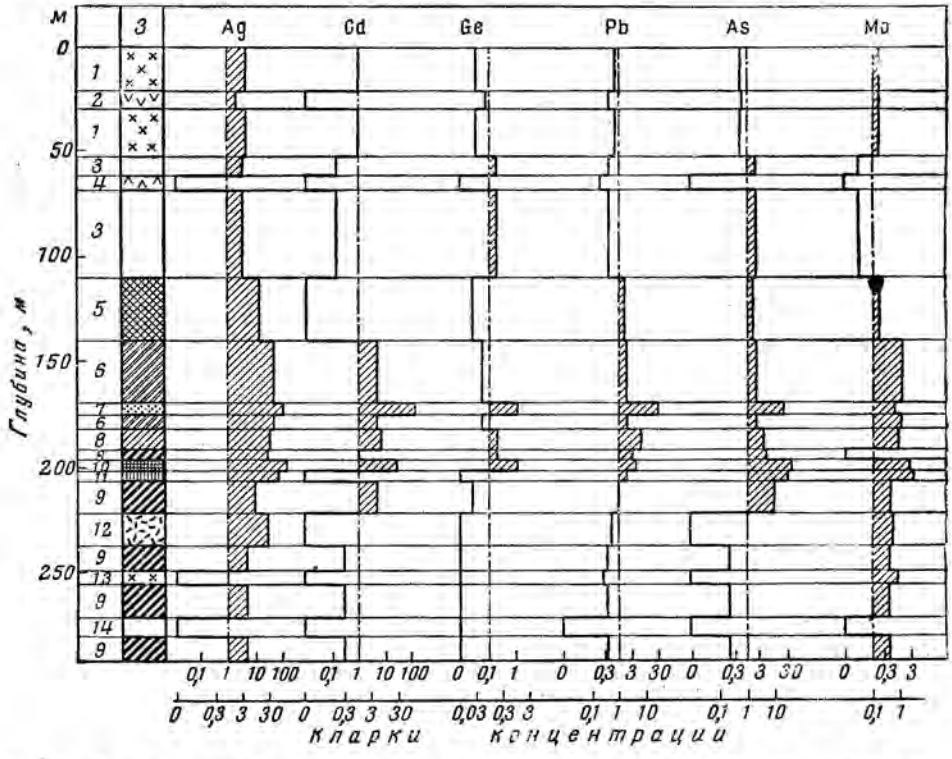


Рис. 7. Распределение элементов-примесей в породах, вмещающих медноколчеданное месторождение, по Б. В. Смирнову

1 — надрудные альбитофиры; *2* — жильные авгитовые порфириты; *3* — надрудные порфириты; *4* — жильные диоритовые порфириты; *5* — порфиритоиды; *6* — порфироиды; *7* — цинковые вкрапленные руды; *8* — кварцево-хлоритовые сланцы; *9*— кварцево-серицитовые сланцы; *10*—сплошные медно-цинковые руды; *11* — сплошные медные руды; *12* — сплошные серные руды; *13* — подрудные альбитофиры; *14* — подрудные порфириты

не обнаружен. Пробы серицитовых пород, взятые в зонах, лишенных колчеданных месторождений, не содержат рубидия совсем.

Учитывая такой характер распределения рубидия, можно предположить, что несколько проб серицитовых пород колчеданных месторождений: Чернушинского, Тубинского, Левихинского, Гумеровского и Джиланда, содержащих сотые доли процента рубидия и характеризующихся величиной коэффициента A в пределах 165—330, отвечают каналам поступления растворов или участкам, близким к ним, и свидетельствуют, несомненно, об одновременном привносе и рубидия и калия. Вообще изучение распространения рубидия в серицитовых и других породах рудных полей колчеданных месторождений с систематическим отбором проб по зонам может дать многое для расшифровки геологической обстановки рудообразования, происхождения месторождений и их принадлежности к тому или иному генетическому типу.

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ — ИНДИКАТОРЫ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАЗОВАНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И СТЕПЕНИ ИХ УДАЛЕНИЯ ОТ ИСТОЧНИКА

Если справедлива закономерность обязательного отставания элемента-примеси от ведущего рудообразующего элемента при их одновременном выходе со старта, то среди однотипных месторождений наиболее удаленные от материнского очага и соответственно более низкотемпературные должны обладать меньшими содержаниями элементов-примесей и меньшим их набором. Следствием этого для изученных нами уральских контактово-метасоматических месторождений являются следующие особенности [9].

Минералы более высокотемпературных месторождений содержат большие количества одних и тех же элементов-примесей по сравнению с теми же минералами из низкотемпературных их типов. В частности:

1. Из большого числа железорудных месторождений выделяется определенная, более высокотемпературная их группа, для которой характерно повышенное содержание титана и ванадия в магнетите.

2. Содержание кобальта и никеля в пирите, а также в пирротине и халькопирите в железорудных месторождениях подвержено значительным колебаниям и, как правило, более высокое в месторождениях с повышенным содержанием титана и ванадия в магнетите, т. е. в месторождениях более высокотемпературных.

3. Сульфиды (пирит, пирротин, халькопирит) более удаленных от материнского интрузива медных месторождений по сравнению с этими же сульфидами более высокотемпературных железорудных месторождений содержат заметно меньшие количества кобальта, никеля и некоторых других элементов-примесей.

Относительная температура формирования месторождений, температура, при которой происходило отделение рудообразующих растворов от их источника,— один из главных факторов, регулирующих вынос и накопление элементов-примесей. С повышением температуры сильно возрастает растворимость вещества и его подвижность как при инфильтрации, так и при диффузии. При более высокой температуре с увеличением растворимости в раствор вовлекается значительно больше элементов-примесей. В случае диффузионного процесса переноса элементов-примесей с повышением температуры значительно возрастает скорость диффузии, возрастает коэффициент диффузии D. Так, по различным экспериментальным данным, даже в области обычных температур D увеличивается на 2,6 % его значения при повышении температуры на один градус. В то же время из-за более высокой растворимости растет с повышением температуры и концентрация. Таким образом, оба множителя, определяющие подвижность элемента при диффузии в выражении $M = DC_{\text{макс}}$ [3], увеличиваются, возрастает вдвойне и подвижность. Отсюда и минералы более высокотемпературных месторождений богаче элементами-примесями по сравнению с теми же минералами низкотемпературных месторождений.

Возрастающая с повышением температуры концентрация элементов-примесей в растворе благоприятствует увеличению их подвижности также и при процессах инфильтрации, при продвижении растворов путем просачивания от источника к месту рудоотложения, так как приводит к уменьшению величины фильтрационного эффекта [7].

Более высокая температура образования руд и месторождений способствует также, в силу той же большей подвижности элементов, более равномерному распределению их в рудных телах и залежах. В более низкотемпературных телах, типах руд и минералах неравномерность распределения примесей должна сказываться резче. Например, в массивных пирротиновых рудах Турьинских месторождений кобальт и никель распреде-

лены значительно более равномерно, метасоматическая зональность проявляется слабее, чем в более низкотемпературных халькопиритовых рудах этих же месторождений.

Особенно наглядным доказательством влияния температуры образования минерала на содержание элементов-примесей в нем служит сопоставление различных генераций минералов. Более ранние генерации магнетита, пирита и других минералов содержат всегда большее количество элементов-примесей по сравнению с их последующими генерациями. Часто поздние генерации даже совсем не обнаруживают тех примесей, которые в значительных количествах характерны для этого же минерала ранних генераций [9].

Институт геологии Уральского филиала АН СССР

Литература

1. Л. Х. Аренс. Возможное значение редких щелочных металлов для понимания происхождения изверженных пород. В кн.: «Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса». Изд-во АН СССР, 1959.
2. Л. А. Бахмутов. О распределении кобальта, никеля и меди в гидротермально-измененных породах Пышминско-Ключевского месторождения.— Геохимия, 1958, № 1.
3. Д. С. Коржинский. Понятие о геохимической подвижности элементов.— Записки Минерал. об-ва, 1942, ч. 71, вып. 3—4.
4. Д. С. Коржинский. Очерк метасоматических процессов. В кн.: «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
5. М. Г. Муталов. Селен и теллур в рудах медноколчеданного месторождения на Южном Урале. В сб.: «Вопросы геохронологии и геохимии докембрия и палеозоя Южного Урала и восточной части Русской платформы». Уфа, 1961.
6. Л. Н. Овчинников. О распределении элементов-примесей в метасоматических месторождениях.— Изв. АН СССР, серия геол., 1948, № 1.
7. Л. Н. Овчинников. Геохимическая подвижность элементов по экспериментальным данным.— Докл. АН СССР, 1956, 109, № 1.
8. Л. Н. Овчинников. Закономерности распределения элементов-примесей в контактово-метасоматических месторождениях.— Труды ГГИ УФАН СССР, 1959, вып. 32.
9. Л. Н. Овчинников. Контактово-метасоматические месторождения Среднего и Северного Урала.— Труды ГГИ УФАН СССР, 1960, вып. 39.
10. Л. Н. Овчинников, М. В. Траянова. Закономерности распространения рубидия в изверженных и метаморфических породах Урала и их геологическое значение.— Труды Первого Уральского петрограф. совещания, т. 1. Свердловск, 1962.
11. Д. А. Родионов. К вопросу о логарифмически-нормальном распределении содержаний элементов в изверженных горных породах.— Геохимия, 1961, № 4.
12. Б. В. Смирнов. Некоторые закономерности распределения элементов-примесей в рудах и вмещающих породах одного из медноколчеданных месторождений Урала (в печати).
13. Л. В. Таусон. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во АН СССР, 1961.
14. В. П. Федорчук, Н. А. Никифоров. Об использовании надрудного пирита в качестве индикатора при поисках низкотемпературных месторождений закрытого типа.— Разведка и охрана недр, 1958, № 5.
15. Э. Л. Хорстман. Распределение лития, рубидия и цезия в изверженных и осадочных породах. В сб.: «Геохимия редких элементов». ИЛ, 1959.
16. Д. С. Штейнберг, Л. И. Кравцова, А. С. Варлаков. Основные черты геологического строения Кусинской габбровой интрузии и залегающих в ней рудных месторождений.— Труды ГГИ УФАН СССР, 1959, вып. 40.
17. Д. С. Штейнберг, В. Г. Фоминых. Состав акцессорного титаномагнетита в различных генетических типах гранитоидов Урала.— Докл. АН СССР, 1961. 139, № 5.
18. Д. С. Штейнберг, В. Г. Фоминых. О распределении элементов-примесей в титаномагнетитах Урала.— Докл. АН СССР, 1961, 139, № 6.
19. S. R. Nockolds, R. Allen. Geochemistry of some igneous rock series.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1963, 4, N 3.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Л. В. Таусон

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКАЯ СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ МАГМ

В современной теории рудообразования вопрос об источниках рудного вещества является одним из самых важных.

Большинство исследователей полагает, что в балансе рудного вещества гипогенных месторождений значительная его часть отторгнута тем или иным способом от интрузий, с которыми эти месторождения связаны.

Поэтому возникает вопрос об особенностях таких интрузий, и в частности, о их металлогенической специализации.

Сущность последнего вопроса была сформулирована рядом исследователей. В частности, С. С. Смирнов [16], рассматривая общие вопросы изучения рудных месторождений, писал: «Мы не знаем с полной определенностью, повышен или понижен, например, кларк меди, олова и т. п. в магматических породах меднорудных, оловорудных и тому подобных районах». Многие исследователи полагают, что в интрузиях, с которыми «генетически» связаны месторождения того или иного металла, должно обязательно наблюдаться достаточно высокое его содержание, во много раз большее, чем среднее содержание этого элемента в данном типе пород [7, 10]. При этом одни исследователи полагают, что подобное повышение содержаний должно рассматриваться как провинциальная особенность интрузий, а другие дополняют это предположением о накоплении соответствующих элементов в поздних членах магматических комплексов. Однако в большинстве случаев подобные представления возникли после исследований по распространенности элементов, проведенных на полуколичественной основе.

При геохимическом подходе вопрос о металлогенической специализации магм необходимо рассматривать в двух аспектах. Прежде всего нужно установить особенности геохимической истории редких элементов в процессах дифференциации магматических очагов разного состава. С другой стороны, должна быть количественно изучена распространенность редких элементов в изверженных горных породах сходного состава, развитых в различных районах.

Вместе с тем необходимо особо отметить, что при анализе данных по содержанию редких элементов в изверженных горных породах обязательно должны учитываться процессы, которые могли привести к изменению содержания этих элементов в породах. При этом следует особо выделить понятие о первичномагматической концентрации элементов, характеризующей их содержание в магматических расплавах в момент внедрения последних. В процессе становления и кристаллизации интрузий

содержание ряда редких элементов в породах может изменяться по сравнению с их первичномагматической концентрацией в зависимости от интенсивности некоторых процессов. Главными среди них являются контаминация магматического расплава, автометасоматические и постмагматические процессы, в частности весьма важной оказывается роль эманационного газового переноса некоторых редких элементов.

Таким образом, определяемые при геохимических исследованиях пород общие содержания ряда редких элементов не всегда соответствуют их первичномагматической концентрации, и поэтому анализ распределения элементов в породах не может ограничиваться только подходами математической статистики, носящими в известной мере формальный характер, и должен обязательно учитывать эффект действия наложенных процессов.

Рассматривая вопрос о металлогенической специализации магм с геохимических позиций, необходимо прежде всего определить возможности накопления тех или иных редких элементов в процессе дифференциации магматических очагов.

К сожалению, вопросы геохимической истории редких элементов в магматических комплексах разного состава изучаются недостаточно. Более детально этот вопрос сейчас изучен для нормального ряда гранитного магматизма: гранодиориты — граниты — лейкократовые граниты — жильные породы I этапа [7]. Правда, мы и здесь еще очень далеки от окончательного решения, однако общие тенденции в поведении элементов уже наметились.

Как установлено различными исследователями, в этом ряду содержание одних редких элементов возрастает, других — падает, а у третьих практически остается неизменным. В частности, в кислых дифференциатах особенно интенсивно возрастает содержание урана, таллия, рубидия, бериллия, свинца, тория и др. Уменьшение содержаний наблюдается для цинка, никеля, кобальта, хрома и ряда других элементов. Первичномагматическая концентрация таких элементов, как молибден, галлий, германий, цирконий и т. д., в этом ряду почти не изменяется.

Наибольшие различия содержаний редких элементов в пределах одного интрузивного комплекса наблюдаются для крупных батолитообразных интрузий, а в гипабиссальных интрузиях различия в содержаниях редких элементов между отдельными интрузивными фазами очень невелики. Примером могут служить данные о распространенности урана в разных фазах крупных интрузий (табл. 1).

Таблица 1

Содержание урана в различных фазах интрузий (в γ/г) *

Порода	Терскей-Алатау, СССР (10)	Сусамыр, Ц. Тянь-Шань, СССР (23)	Ю. Калифорния, США (12)	Боровский, Ц. Казахстан, СССР (21)	З. Забайкалье, СССР (20)
Гранитоиды главной фазы . .	3,7	3,4	1,9	4,0	3,5
Лейкократовые граниты . .	5,6	5,8	4,2	10,0	6,7

* Здесь и в других таблицах в скобках дано число анализированных образцов.

Как видно из таблицы, в фазе лейкократовых гранитов крупных интрузивных тел содержание урана по сравнению с породами главных фаз возрастает примерно вдвое. К сожалению, данных по содержанию урана в гипабиссальных интрузиях не так много. Однако в изучавшихся интру-

зиях малых глубин такого роста содержаний урана (в γ/г) в фазах лейкократовых гранитов не наблюдается:

	Ц. Казахстан	
	Каибский (8)	Кызылтауский (1)
Гранитоиды главной фазы	2,8	7,2
Лейкократовые граниты	2,0	8,1

Л. В. Дмитриев и Л. Л. Леонова [6] указывают, что в лейкократовых гранитах Каибского массива повышенные содержания урана (6,8 γ/г) наблюдаются только в грейзенизированных и окварцованных их разностях. Однако это ни в какой мере не нарушает общей картины. Дифференциация вещества при кристаллизации магматических расплавов наиболее отчетливо проявляется в случае крупных интрузивных тел и достаточно ограничена в гипабиссальных интрузиях.

Вместе с тем необходимо указать, что уран — один из немногих редких элементов, испытывающих такие значительные изменения содержаний в интрузивных фазах магматических комплексов. В этом отношении с ним можно сравнивать только рубидий и таллий, содержание которых в последних интрузивных фазах гранитных комплексов в 2—3 раза превышает их концентрацию в гранитоидах главных фаз. В несколько меньшей степени в кислых дифференциатах накапливаются другие редкие элементы, следующие за калием (свинец, барий).

Другую группу составляют редкие элементы, кристаллохимически связанные с магнием и вместе с ним фиксирующиеся преимущественно в породах главных интрузивных фаз магматических комплексов. В связи с этим содержание в лейкократовых гранитах таких элементов, как цинк, никель и кобальт, оказывается,как правило, в два-четыре раза ниже, чем в гранитоидах главных фаз. Все другие редкие элементы испытывают еще меньшие колебания в содержаниях или практически вообще остаются на одном уровне.

Таким образом, имеющийся в настоящее время фактический материал по содержанию редких элементов в генетически связанных сериях гранитоидов показывает, что в процессе дифференциации магматических очагов гранитоидного состава не наблюдается многократного обогащения кислых дифференциатов каким-либо редким (рудным) элементом. Высшим пределом такого накопления может быть двукратное или трехкратное обогащение лейкократовых фаз гранитных комплексов по сравнению с гранитоидами их главных фаз. При этом данный вывод справедлив только для крупных батолитообразных интрузий. В случае же небольших по размеру гипабиссальных интрузий амплитуды колебания содержаний редких элементов становятся еще меньше.

Все сказанное позволяет сделать вывод, что процессы дифференциации гранитных магм не ведут к многократному обогащению кислых дифференциатов рудными элементами и поэтому остаточные кислые магмы в своем металлогеническом облике (с точки зрения содержания рудных элементов) отличаются от главных интрузивных фаз весьма незначительно.

Как уже указывалось выше, другим аспектом проблемы металлогенической специализации магм являются провинциальные особенности редкоэлементного состава интрузий.

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал показывает, что в неизмененных изверженных горных породах обычно наблюдается вполне определенный для данного генетического типа пород уровень содержаний редких элементов, вне зависимости от их местоположения и возраста.

В неизмененных породах одного генетического типа, но разного местоположения или возраста средние содержания редких элементов

обычно изменяются в 2—3 раза. Бо́льшие отклонения от среднего содержания в данном типе пород обычно обусловлены наложенными процессами.

В этом отношении весьма показательны данные по распространенности свинца в диоритах и гранитах из различных районов мира, которые приводятся в табл. 2. Необходимо отметить, что все средние содержания свинца в породах из отдельных районов мира высчитаны как средние арифметические.

Таблица 2

Содержание свинца в диоритах и гранитах из разных районов мира (в γ/г)

Район	В диоритах	В гранодиоритах и гранитах	Автор
СССР			
Разные районы	—	14	Л. А. Рыжикова, по [5]
Восточное Забайкалье	19	32	А. В. Рабинович [12]
Центральный Тянь-Шань	12	26	Л. В. Таусон
Восточное Забайкалье, палеозойские гранитоиды	14	22	»
Восточное Забайкалье, мезозойские гранитоиды	—	28	»
Западное Забайкалье	8	20	»
США			
Разные районы	5	23	Сенделл, Голдич [28]
Южная Калифорния	10	17	Ноккольдс, Аллен [27]
Онтарио	—	15	Фейрберн, Аренс и др. [23]
Стандарт G-1	—	26	
Европа			
Германия, разные районы	10	29	Ведеполь [29]
Англия, разные районы	—	22	Хигази [24], Батлер [21]
Югославия	—	22	Делеон, Аренс [22]
Азия			
Япония	—	15	Окада [20]
Среднее . . .	11	22	

Как видно из табл. 2, все средние содержания свинца в гранитоидах Советского Союза, США и других стран мира находятся в пределах между 14 и 32 γ/г.

Среднее содержание свинца в гранитоидах оказалось весьма близко к тому, что определил недавно для этого типа пород А. П. Виноградов. Конечно, приведенный материал все еще весьма ограничен, требуется гораздо большее количество достоверных данных по содержанию свинца в гранитоидах с возможно большим числом районов исследования. Однако даже этот ограниченный материал показывает стабильность содержаний свинца в гранитоидах различных районов мира и отсутствие случаев, когда содержание этого элемента было бы на порядок больше или меньше по сравнению со средней величиной.

Весьма показательным примером постоянства уровня содержания элемента в генетически сходных породах является молибден.

З. В. Студеникова, детально изучавшая распределение этого элемента в магматических комплексах Кавказа, указывает, что «содержания мо-

либдена очень однообразны и мало меняются внутри отдельных возрастных и петрографических групп пород» [18]. Среднее содержание молибдена в изверженных породах этого района находится в пределах 1,0—1,4 γ/г. По данным В. И. Рехарского и О. В. Крутецкой [14], содержания молибдена в гранитоидах Юго-Западных отрогов Северного Тянь-Шаня колеблются в интервале 0,9—2,5 γ/г, а среднее его содержание в этой группе пород 1,2 γ/г. Исключение составляют только Музбельские гранит-порфиры и граносиенит-порфиры, имеющие содержание молибдена 5γ/г. Содержание молибдена в гранитоидах и диоритах из различных районов мира представлено в табл. 3.

Таблица 3

Содержание молибдена в диоритах и гранитоидах из различных районов мира (в γ/г)

Район	В диоритах	В гранитоидах	Автор
СССР			
Разные районы	1,0 (3)	1,4 (13)	А. П. Виноградов и др. [5]
Кавказ	—	1,0—1,4	З. В. Студеникова [18]
Северный Тянь-Шань	1,0 (112)	1,2 (777)	В. И. Рехарский, О. В. Крутецкая [14]
Центральный Тянь-Шань	0,4 (5)	0,6 (70)	Л. В. Таусон
Восточное Забайкалье (палеозойские гранитоиды)	1,2 (16)	1,2 (54)	»
Восточное Забайкалье	1,4 (20)	2,4 (201)	А. В. Рабинович и др. [13]
Разные			
США, разные районы	0,5 (1)	2,2 (11)	Сенделл, Голдич [28]
» »	0,8 (4)	1,3 (36)	Курода, Сенделл [26]
Южная Африка	—	0,9 (5)	»
Япония	0,8 (12)	0,6 (9)	»
»	1,0 (15)	3,0 (10)	Ишимори [25]
Среднее	0,9	1,5	

Как видно из всех приведенных средних содержаний молибдена в гранитоидах, только данные Ишимори для некоторых гранитоидов Японии можно считать несколько завышенными. Во всех же остальных случаях содержание молибдена колеблется от 0,6 до 2,4 γ/г при наиболее частом содержании от 1 до 1,5 γ/г.

Для решения вопроса об обогащенности или обедненности интрузий тем элементом, концентрации которого хотя бы пространственно с ними связаны, весьма интересны данные по распределению рудных элементов в разновозрастных интрузиях гранитоидов, с частью которых связывается то или иное оруденение. В этом отношении весьма любопытны данные по распределению свинца и цинка в палеозойских и мезозойских гранитоидах Восточного Забайкалья. При этом необходимо указать, что достаточно широко развитое здесь полиметаллическое оруденение обычно связы-

вают с мезозойским магматическим циклом. Как следует из данных табл. 4, средние арифметические содержаний свинца и цинка в палеозойских гранитоидах и в гранитах мезозойских интрузий весьма близки. Содержания свинца в мезозойских гранитоидах повышены только незначительно, а различий в содержаниях цинка практически почти нет. Таким образом, интрузии, с которыми пространственно связаны участки концентрации свинца и цинка, этими элементами не обогащены и имеют уровень их содержаний, ничем не отличающийся от гранитоидов, с которыми возникновение рудных концентраций никогда не связывалось. Однако палеозойские гранитоиды характеризуются несколько большей дисперсией содержаний. Показателем этого могут являться гранитоиды главной фазы, для которых характерно большое количество фациальных разновидностей. В этих породах 60% проанализированных образцов имеют содержание свинца в пределах от 14 до 30 γ/г, 25% образцов — в интервале от 8 до 14 γ/г, а остальные 15% — в интервале от 30 до 45 γ/г.

Таблица 4

Распределение свинца и цинка в гранитоидах Восточного Забайкалья (в γ/г)

Порода	Pb	Zn
Палеозойские гранитоиды		
Главная интрузивная фаза (порфировидные граниты и гранодиориты) (36)	21	50
Фаза мелкозернистых гранитов (22)	23	46
Среднее . . .	22	48
Мезозойские гранитоиды		
Шахтаминский массив		
главная фаза (гранодиориты и граниты) (36)	24	38
биотитовые граниты фазы дополнительных интрузий (10)	27	31
Соктуйский массив гранитоидов (16)	34	61
Антийский массив гранитоидов (8)	30	55
Онон-Борзинский массив гранитоидов (6) . . .	31	41
Среднее . . .	28	44

В случае же гранитоидов мезозойского возраста дисперсия содержаний несколько меньше. Например, в гранитоидах главной интрузивной фазы Шахтаминского массива на интервал концентраций от 15 до 32 γ/г приходится почти 95% проанализированных образцов, а в Соктуйском массиве на интервал концентраций 20—42 γ/г приходится почти 90% проанализированных образцов.

В случае цинка дисперсия содержаний несколько меньшая. В главной интрузивной фазе палеозойского комплекса гранитоидов содержания цинка колеблются от 14 до 86 γ/г. Однако почти 85% проанализированных образцов имеют содержания в интервале 20—60 γ/г.

В случае киммерийских гранитоидов разброс содержаний цинка еще меньше. В частности, в гранитоидах главной интрузивной фазы Шахтаминского массива 85% проанализированных образцов имеют содержание цинка в интервале от 24 до 56 γ/г при крайних значениях 18 и 64 γ/г.

Несколько большая флюктуация содержаний свинца и цинка в палеозойских гранитоидах может быть объяснена прежде всего тем, что в этих

породах, развитых на значительно большей территории, наблюдается более широкое фациальное разнообразие, обусловленное как процессами контаминации магмы, так и последующими метасоматическими процессами изменения.

Рассмотренные выше примеры распространенности свинца и молибдена в породах из различных районов мира и содержаний свинца и цинка в разновозрастных интрузиях одного из крупнейших рудных районов Советского Союза могут служить подтверждением той точки зрения, что первичномагматическое содержание редких элементов в породах сходного генетического типа сохраняется на каком-то определенном уровне независимо от местонахождения интрузии или ее возраста.

Первичномагматическое содержание редких элементов в породах сходного состава колеблется от места к месту обычно в два-три раза. Металлогенической специализации магм, в старом понимании этого слова предусматривающей резкое обогащение материнской интрузии рудным элементом, месторождения которого с ней генетически связаны, по-видимому, не существует. Эта точка зрения, высказанная в виде предположения несколько лет назад [19], за последние годы получила дополнительное подтверждение.

Наличие определенного уровня первичномагматической концентрации редких элементов в породах сходного генетического типа отмечается для ряда других элементов [20].

Как уже указывалось выше, первичномагматическая концентрация редких элементов может существенно меняться в результате контаминации магм, автометасоматоза и постмагматического изменения пород. При этом следует отметить весьма интересный эффект накопления ряда редких элементов в породах, связанный, по-видимому, с их эманационным газовым переносом. В этом отношении весьма показателен пример распределения молибдена в так называемых «молибденоносных» интрузиях Восточного Забайкалья.

Изучение распределения молибдена в гранитоидах главной фазы Шахтаминского массива показало, что содержание этого элемента в породах весьма неравномерно и колеблется от 2 до 25 $\gamma/г$. Анализ распределения содержаний молибдена в 35 проанализированных образцах показывает, что 13 из них имеют содержания в пределах 2—3 $\gamma/г$, 10 — в интервале 4—8 $\gamma/г$ и 12 от 9 $\gamma/г$ и выше.

При этом весьма важно то обстоятельство, что в изучавшихся породах не зафиксировано никаких существенных изменений в связи с постмагматическими процессами. Это относится в равной мере к породам с низкими содержаниями молибдена и к породам, отличающимся повышенными содержаниями этого элемента.

Уровень содержаний в 2—3 $\gamma/г$, отмеченный почти в 40% анализировавшихся образцов, с известной долей вероятности может быть принят за уровень первичномагматической концентрации молибдена в интрузии. Во всех случаях более высоких концентраций приходится предполагать возможность его привноса в породу при постмагматических процессах.

Весьма важным подтверждением этого вывода является тот факт, что в различных частях массива по мелким трещинам в породах наблюдаются примазки молибденита.

Естественно предполагать, что распространение микроскопических и субмикроскопических выделений подобного рода значительно шире.

Отсутствие в породах каких-либо постмагматических изменений дает основание предполагать возможность эманационного газового привноса молибдена в участках повышенной проницаемости. Привнос молибдена в неизмененные породы фиксируется не только для мезозойских интрузий Восточного Забайкалья, но и для палеозойских гранитоидов этого района.

Изучение распределения молибдена в породах главной фазы палеозойского комплекса гранитоидов Кукульбейского хребта показало, что его содержание в породах колеблется от 0,5 до 39 γ/г. Однако из 71 проанализированного образца почти 75% имеют содержания молибдена в интервале 0,5—2 γ/г. Среднее содержание молибдена по этой группе образцов составляет 1,2 γ/г. Около 20% проанализированных образцов имеют содержания от 2 до 5 γ/г и только три образца показали содержание выше 5 γ/г, в том числе один 39 γ/г.

При этом подавляющее большинство образцов с содержаниями молибдена выше 2 γ/г оказалось приуроченным к зонам повышенной проницаемости и, в частности, к зоне так называемого Бугдаинско-Шаманского разлома или к оперяющим его структурам.

Однако следует заметить, что и в палеозойских гранитоидах с повышенными содержаниями молибдена никаких следов постмагматического изменения пород не наблюдается.

Все это дает основание считать, что первичномагматическое содержание молибдена в палеозойских гранитоидах этого района составляет 1—1,5 γ/г. В зонах же повышенной проницаемости наблюдается привнос молибдена, не сопровождаемый какими-либо другими изменениями пород.

Представляется, что отмеченное явление привноса молибдена имеет достаточно широкое распространение. Весьма вероятно, что подобный привнос будет наблюдаться и для ряда других элементов. В частности, есть основания предполагать, что аналогичное явление будет наблюдаться в случае вольфрама.

Изучение геохимической истории редких элементов при автометасоматозе и постмагматических процессах регионального изменения пород практически еще только начинается. Однако уже первые данные показывают, что при этих процессах наблюдается достаточно интенсивный привнос или вынос редких элементов, изменяющий их первичномагматическую концентрацию во много раз. Например, развитие автометасоматических процессов, наблюдаемое часто в фазах дополнительных интрузий гранитоидных комплексов, неизменно приводит к существенному увеличению содержания в них лития.

Систематическое изучение поведения редких элементов в постмагматических процессах, приводящих к изменению изверженных горных пород на больших площадях, имеет первостепенное значение для понимания геохимической истории элементов при постмагматических процессах и существа генетической связи интрузий и оруденения. При этом особое внимание необходимо уделить зонам повышенной проницаемости, которые являются наиболее удобными участками для проникновения в верхние структурные этажи постмагматических погонов.

В связи со сказанным возникает вопрос о правомерности существования термина «металлогеническая специализация магм» и его содержании.

По существу этот термин до настоящего времени не имеет определения и разными авторами толкуется по-разному. Говоря о металлогенической специализации интрузий, исследователи обычно приводят содержание различных элементов в породах, причем эти данные касаются не только рудных элементов, но также рассеянных и акцессорных.

С другой стороны, рассматривая нахождение редких элементов например в гранитоидах, необходимо помнить, что массивы этих пород могли сформироваться, по-видимому, разными путями. В связи с этим в разных по генезису, хотя и сходных по химическому составу породах содержание одних редких элементов может существенно различаться, а содержание других будет оставаться на одном уровне. Например, содержание рубидия и отношение его к калию в гранитоидах, образовавшихся в результате дифференциации габброидной и гранитной магм, существенно различают-

ся; в то время, как содержание галлия и отношение его к алюминию в этих породах оказываются весьма близкими:

	Содержание Rb, г/т	Rb/K·1000	Содержание Ga, г/т	Ga/Al·1000
Гранитоиды Западной Шотландии (габброидная магма) [11]	470	16	16	0,20
Гранитоиды Сусамырского батолита (гранитная магма) [20]	170	4,5	17	0,18

Весьма вероятно, что содержание рубидия и Rb/K отношение в гранитоидах, возникших метасоматическим путем, будет отличаться от таковых в приведенных выше гранитоидах.

Таким образом, можно говорить об особенностях редкоэлементного состава интрузий в зависимости от условий их образования. Однако понятие о редкоэлементном составе интрузий не соответствует тому смыслу, который вкладывается в понятие о металлогенической специализации.

С другой стороны, рассматривая особенности распределения редких элементов в изверженных горных породах, следует иметь в виду, что для оценки потенциальной рудоносности интрузий имеет значение не только общий уровень содержания рудных элементов, но и соотношение форм их нахождения в породах.

Значение последнего определяется прежде всего тем, что часть атомов рудных элементов, иногда значительная, находится в изверженных горных породах в формах, кристаллохимически не зависимых от породообразующих и акцессорных минералов пород. Количественное изучение распределения ряда рудных элементов по минералам пород показало, что формы атомарного и молекулярного рассеяния элементов, образовавшиеся в результате распада твердых растворов и сорбционного захвата, а также микроскопические и субмикроскопические выделения рудных минералов соответствующих элементов играют в породах, по-видимому, не менее важную роль, чем изоморфная форма нахождения. Естественно, что нахождение части атомов рудных элементов в формах, кристаллохимически не зависимых от решеток породообразующих и акцессорных минералов, делает более легким вынос этой части атомов рудных элементов из пород при протекании постмагматических процессов.

Таким образом, понятие о потенциальной рудоносности интрузий включает не только представление об уровне общего содержания рудных элементов, но и о формах нахождения в породах и не соответствует понятию о металлогенической специализации магм.

Для понимания химизма постмагматических процессов и, в частности, процессов эндогенного рудообразования весьма важным представляется вопрос о составе летучих компонентов магм и порядке их отделения от магматического очага в процессе охлаждения и кристаллизации последнего. Состав летучих компонентов может существенно различаться как в зависимости от состава магм и их происхождения, так и на разных стадиях становления и кристаллизации интрузий. При этом в зависимости от состава расплава, температуры и давления растворимость летучих компонентов магм будет изменяться. Примером может служить растворимость воды в силикатных расплавах разного состава, изученная Н. И. Хитаровым для разных температур и давлений.

Экспериментальные данные о составе эманаций магматических очагов ограничиваются только наблюдениями за составом газовых эманаций вулканов.

Как установлено исследованиями, проведенными Л. А. Башариной [3], состав вулканических эксгаляций весьма сложен и изменяется по мере охлаждения магматических расплавов. В случае расплавов основного со-

става при высоких температурах всегда выделяется многокомпонентная газовая смесь. Среди них главную роль играют азот и вода. В меньших количествах отмечаются HCl, HF, SO_2, SO_3, H_2S, COS, CO_2, CO, H_2, еще менее распространены соединения йода, брома, бора, мышьяка, а также «труднолетучие породообразующие и многие микроэлементы».

При остывании расплавов количественные отношения компонентов в газовой смеси изменяются. С понижением температуры уменьшается выделение галоидных газов, «газовая смесь становится существенно сернистой, и, наконец, на грани окончательного остывания в газах остаются только пары воды» [3].

Приведенные данные не могут быть просто распространены на магматические очаги иного состава, кристаллизующиеся в условиях иного давления. Естественно, что в случае вулканов мы имеем дело с магмами, в значительной степени дегазированными.

Однако все эти данные дают основание предполагать, что для магматических очагов, кристаллизующихся на больших глубинах, должен существовать по мере понижения температуры и давления определенный порядок отщепления летучих.

Естественно, что особенности состава летучих компонентов, растворенных в различных магмах, и порядок их отделения от очага в условиях понижающихся температуры и давления во многом предопределяет течение постмагматических процессов и миграцию рудных элементов.

Таким образом, возможность появления гипогенных месторождений должна определяться рядом особенностей материнских интрузий: их потенциальной рудоносностью, составом летучих компонентов магм и условиями их отщепления от магматического очага. Все эти особенности магматических комплексов могут быть объединены понятием о металлогенической специализации магм.

Все изложенное выше позволяет сделать следующие выводы:

1. Металлогенической специализации магм, в старом понимании этого слова, предусматривающем резкое обогащение материнской интрузии тем рудным элементом, месторождения которого с ней генетически связаны, по-видимому, не существует.

Первичномагматическая концентрация рудных элементов в изверженных горных породах определяется как их содержание во внедряющихся магматических расплавах и имеет определенный уровень для пород данного генетического типа независимо от их местонахождения и возраста. Колебания первичномагматической концентрации рудных элементов в породах сходного генетического типа обычно не превышают 2—3 раз.

2. В результате контаминации расплава, автометасоматоза и процессов постмагматического изменения пород содержание рудных элементов может существенно изменяться. Среди этих процессов весьма интересна роль эманационного газового переноса некоторых рудных элементов, не сопровождающегося какими-либо другими изменениями пород.

3. Понятие о металлогенической специализации магм должно включать данные о потенциальной рудоносности интрузий, составе летучих компонентов магм и об условиях их отщепления от магматического очага.

Институт геохимии СО АН СССР

Литература

1. В. И. Баранов, Ду-ле-Тянь. К геохимии урана и тория в гранитных породах Кызылтауского массива (Ц. Казахстан).— Геохимия, 1962, № 12, 1059.
2. В. Л. Барсуков. К геохимии олова. Геохимия, 1957, № 1.
3. Л. А. Башарина. Вулканические газы на разных стадиях активности вулканов.— Труды Лаборатории вулканологии, 1961, вып. 19, 69—79.

4. А. А. Беус. К геохимии лития в процессах послемагматического метасоматоза.— Труды ИМГРЭ, 1961, вып. 7.
5. А. П. Виноградов. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, 1956, № 1, стр. 6.
6. Л. В. Дмитриев, Л. Л. Леонова. Уран и торий в гранитах Каибского массива (Ц. Казахстан).— Геохимия, 1962, № 8, стр. 665.
7. В. С. Коптев-Дворников, И. Ф. Григорьев, Е. И. Доломанова, Е. В. Негрей, О. С. Полквой, М. Г. Руб, И. Е. Сморчков, Ф. К. Шипулин. Гранитные формации малых глубин. Доклады советских геологов к XXI сессии Международн. геолог. конгресса. Изд-во АН СССР, 1960.
8. А. Я. Крылов. Радиоактивность различных комплексов пород хребта Терскей Алатау.— Геохимия, 1958, № 3, стр. 191.
9. Е. С. Ларсен, Ж. Фейр, Л. Готтфрид, В. С. Смит. Уран в магматической дифференциации. Материалы Межд. конференции по мирному использованию атомной энергии, 1955, т. 6, стр. 284.
10. И. Л. Некрасов. Металлогеническая специализация мезозойских магматических комплексов (на примере СВ Якутии). Материалы I-ой Всесоюзной конференции по геологии и металлогении Тихоокеанского пояса, Владивосток, 1960.
11. С. Р. Ноккольдс, Р. Л. Митчелл. Геохимия некоторых каледонских интрузивных пород. В сб.: «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». ИЛ, 1952.
12. А. В. Рабинович, З. А. Баскова. Характер распределения свинца в некоторых гранитоидах Восточ. Забайкалья.— Геохимия, 1958, № 2, стр. 118.
13. А. В. Рабинович, А. Н. Муравьева, М. Б. Шерпова. Содержание молибдена в некоторых породах и минералах интрузивных образований Восточного Забайкалья.— Геохимия, 1956, № 2, стр. 118.
14. В. И. Рехарский, О. В. Крутецкая. Молибден в породах юго-западных отрогов Северного Тянь-Шаня.— Труды Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, 1960, вып. 46, Вопросы геохимии, II, стр. 55.
15. В. А. Смирнов. Уран и торий в изверженных породах Зап. Забайкалья.— Геохимия. 1962, № 1, стр. 982.
16. С. С. Смирнов. Некоторые общие вопросы изучения рудных месторождений. Избранные труды, Изд-во АН СССР, 1955.
17. А. А. Смыслов. Радиоактивные элементы в изверженных породах Северного Казахстана.— Геохимия, 1958, № 3, стр. 197.
18. З. В. Студеникова. Эволюция содержаний Mo и W в породах геосинклинальной зоны Северного Кавказа и связь их с образованием рудных месторождений. Тезисы докладов на геохимической конференции, посвященной столетию со дня рождения В. И. Вернадского, Изд-во АН СССР, 1963.
19. Л. В. Таусон. Выступление на симпозиуме. Труды Симпозиума «Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса», Изд-во АН СССР, 1958.
20. Л. В. Таусон. Геохимия редких элементов в гранитоидах, Изд-во АН СССР, 1961.
21. J. R. Butler. The geochemistry and mineralogy of rock weathering. 1.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, 4, N 4, 157.
22. G. Deleon, L. H. Ahrens. The distribution of Li, Rb, Cs and Pb in some Jugoslav granites.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 12, N 1, p. 94.
23. H. W. Fairbairn, L. H. Ahrens, L. G. Gorfinkle. Minor elements content of Ontario diabase.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, 3, N 1, 134.
24. R. Higazi. The trace elements of the plutonic complex of Loch-Doon (Southern Scotland) and their petrogenetic significance.— J. Geol., 1954, 62, N 2, p. 172.
25. T. Yshimori. Molybdenum content in Japanes volcanic rocks.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1951, 24, 251.
26. P. K. Kuroda, E. B. Sandell. Geochemistry of molybdenum.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 6, N 1, p. 35.
27. S. R. Nockolds, P. Allan. Geochemistry of some igneous rock series.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, 4, N 3.
28. E. B. Sandell, S. S. Goldich. The rarer metallic constitution of some american igneous rocks.— J. Geol., 1943, 151, N 2, 3.
29. K. H. Wedepohl. Untersuchungen zur Geochemie dis bleis. — Geochim. et Cosmochim. acta, 1956, 10, № 1-2, p. 69.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

В. В. Иванов

ОСНОВНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОБСТАНОВКИ И ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОТЕРМ ОБЛАСТЕЙ СОВРЕМЕННОГО ВУЛКАНИЗМА

«В природных условиях та жидкость, с которой газ встречается, есть обычно и главным образом вода — различные водные растворы, число видов которых достигает многих сотен и которые коренным образом определяют все геологические, геохимические, минералогические и биохимические явления земли».

«Таким образом, всякий водный раствор частью воспринимает газы как таковые, создавая водную атмосферу, частью меняет ее состав, создавая новые газы, частью прекращает существование некоторых газов, переводя их в соединения, ионы».

В. И. Вернадский, 1931 г.

1. РОЛЬ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ОБРАЗОВАНИИ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ ЭКСГАЛЯЦИЙ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОБЛАСТЕЙ

Области современного активного вулканизма характеризуются, как известно, весьма интенсивной и разнообразной газогидротермальной деятельностью, проявляющейся на поверхности в выходах высокотемпературных вулканических газов, паров и различных по составу термальных вод. Важнейшие особенности их состава и главнейшие закономерности их образования и распространения весьма сходны для большинства областей современного вулканизма — Камчатки и Курильских островов, Японии, Индонезии и Новой Зеландии, Исландии и многих других.

Вместе с тем характер, интенсивность и особенности газогидротермальной деятельности отдельных вулканических регионов определяются сложным сочетанием различных геологических, геотермических и гидрогеологических условий, существенно изменяющихся часто даже в пределах небольших участков.

Основными факторами, определяющими состав выходящих на поверхность вулканических газов и образующихся под их воздействием термальных минерализованных растворов, являются следующие.

1. Степень активности глубинных магматических очагов и существующие на глубине термодинамические условия.

2. Процессы окисления глубинных магматических и термометаморфических газов по мере их подъема к поверхности.

3. Геотермические и гидрогеологические условия, существующие в верхних горизонтах вулканических массивов.

Общеизвестные положения вулканологии о том, что все так называемые фумарольные, сольфатарные и мофетные газы представляют собой типичные глубинные вулканические эксгаляции, генетически непосред-

ственно связанные с магматическими очагами, а наблюдаемые на поверхности изменения их состава во времени отражают изменения состава эксгаляций, выделяющихся из магмы, требуют в настоящее время существенных корректив. Действительный характер и причины изменений наблюдаемой поствулканической газотермальной деятельности весьма сложны и не могут рассматриваться как показатель изменения состава газов, выделяющихся на глубине из магмы.

Изменения в характере вулканических эксгаляций на поверхности обусловлены в значительной мере вторичными процессами, вызванными изменением интенсивности поступления с глубины высокотемпературных газов и теплового режима газовыводящих каналов; при охлаждении последних ниже определенного предела начинается конденсация вулканических газов и поглощение некоторой их части на относительно небольших глубинах подземными водами. Об этом сидетельствуют, с одной стороны,— значительная устойчивость состава газов, выделяющихся из расплавленной лавы в пределах весьма широкого диапазона температур и, с другой,— одновременный выход на поверхность из одних и тех же вулканических очагов газов различного состава.

Имеющиеся в настоящее время данные о составе высокотемпературных вулканических газов и газов, выделенных из расплавленных горных пород [36, 33, 16, 40, 1], позволяют считать, что во всех случаях из магмы, представляющей собой силикатный расплав с температурами на глубине не менее 1000—1200°, выделяются газы весьма сложного состава, содержащие всегда галоиды, серу, углерод, водород и ряд других компонентов (табл. 1, 2).

Таблица 1

Средний состав вулканических газов лавового озера Килауэа (в об.%) *

Компоненты	Содержание	Компоненты	Содержание
H_2	0,72	CO	0,65
Cl_2	0,38	CO_2	12,55
S_2	0,53	N_2	8,58
SO_2	2,82	Ar	0,23
SO_3	1,90	H_2O	68,15

* По Джеггару [33], среднее из 26 анализов при 1200° и 760 *мм* рт. ст.; средние значения высчитаны нами.

Во всех типичных высокотемпературных вулканических газах соотношение основных компонентов остается в широком интервале температур (выше 200—250°), как правило, весьма устойчивым: $Cl + F < H_2S + S + SO_2 + SO_3 < CO + CO_2 < H_2O$.

При этом ряд особенностей состава различных вулканических газов определяется, как подчеркивают А. П. Виноградов [6], Краускопф [16] и др., по-видимому, в основном, степенью их окисления. На основе имеющихся аналитических данных и ряда расчетов Краускопф считает возможным дать следующий вероятный средний состав магматических газов (в *атм*):

Водяной пар	10^3 (1000)
Общее количество	
углерода в виде CO_2	$10^{1,7}$ (50)
серы в виде H_2S . .	$10^{1,5}$ (50)
хлора в виде HCl . .	10^1 (10)
азота в виде N_2 . . .	10^1 (10)
фтора в виде HF . .	10^{-1} (0,1)

Таблица 2

Химический состав фумарольных газов вулкана Шева-Шинзан (Япония) *

Компоненты	Содержание в расчете на конденсат. (в скобках — температура), *г/л*			Компоненты	Содержание в расчете на конденсат (в скобках — температура), *г/л*		
	№ 9081 (760°)	№ 9051 (525°)	№ 9063 (220°)		№ 9081 (760°)	№ 9051 (525°)	№ 9063 (220°)
Cl	0,728	0,420	0,433	H_2	0,685	0,381	0,020
F	0,238	0,169	0,035	NH_3	0,0013	0,0008	0,017
Br	0,0011	0,0009	0,0012	N_2	0,567	0,676	1,250
H_2S	0,0080	0,042	1,080	Ar^{40}	0,0006	—	0,0015
S	0,0037	0,0018	—	CH_4	0,0015	0,018	—
SO_2	1,490	0,716	0,716	SiO_2	0,253	0,289	0,048
SO_3	0,021	0,011	0,0027	Al	0,015	0,014	0,0013
CO	0,050	0,034	—	Fe	0,0013	0,0012	0,0059
CO_2	29,200	25,800	13,000	Ca	0,0046	0,0043	0,021
B	0,039	0,021	0,0056	Mg	0,032	0,014	0,0079
PO_4	0,0028	0,003	0,0008	Na	0,022	0,022	0,013
NO_2	0,00001	0,000001	0,000008	K	0,015	0,011	0,0017
O_2	0,051	0,047	0,023				

* По данным Немото, Хайакава и др. (1957), заимствованным нами из работы Уайта и Варинга [47]. В таблице нами не приводятся микроэлементы (Ni, Cu, Zn, Ge, As, Mo, Ag, Sn, Sb, Pb, Bi), определенные спектральным методом в количествах менее 1 *мг/л*.

Однако указанные соотношения основных компонентов могут наблюдаться только в сравнительно мало измененных высокотемпературных вулканических газах, лишь в тех случаях, когда происходит интенсивное выделение из магмы газов и прогрев последними газовыводящих каналов до весьма высоких температур, исключающих конденсацию газов и нахождение в контакте с ними подземных вод в жидком виде. Только тогда, когда высокотемпературные вулканические газы полностью «прорывают» подземную гидросферу, как бы «оттесняя» воды в сторону от газовыводящих каналов, состав выделяющихся на поверхность газов может быть близок составу первичных, глубинных магматических эксгаляций.

При отсутствии указанных условий состав вулканических газов будет неминуемо существенно меняться: из газов будут уходить в водные растворы, в первую очередь, галоиды, бор, окись углерода, далее SO_2 и частично H_2S и CO_2. При этом анионный состав самих подземных вод в зависимости от состава растворяющихся в них газов будет претерпевать значительные изменения — будут формироваться (см. ниже) кислые хлоридные, сульфатно-хлоридные или чисто сульфатные термальные растворы, катионный состав которых будет определяться, в основном, процессами их взаимодействия с вмещающими горными породами.

Исключительно важная роль подземных вод как фактора, изменяющего состав проникающих через них газов, была в прошлом особо подчеркнута В. И. Вернадским. Эта особенность ярко проявляется именно в областях активной вулканической деятельности. Мы полагаем, что именно воды обусловливают дифференциацию газов на различные типы и, в частности, разграничение их на две основные группы: высокотемпературные хлористо-сернисто-углекислые («фумарольные») и низкотемпературные сероводородно-углекислые («сольфатарные») газы.

Все сказанное приводит нас к выводу, что наблюдаемое на поверхности разграничение вулканических газов на указанные две главные группы обусловливается в большинстве случаев не изменением состава глубин-

ных эксгаляций, а только изменениями интенсивности процесса отделения летучих из магмы на глубине, что приводит в результате вторичных процессов взаимодействия газов с подземной гидросферой к резкому качественному изменению состава газов, выходящих на поверхность.

Однако роль подземных вод в газогидротермальной деятельности активных вулканических районов не ограничивается рассмотренными процессами изменения вулканических газов. Подземные воды при благоприятных геологических и гидрогеологических условиях принимают непосредственное участие в самих вулканических извержениях (захватываясь к поверхности вулканическими газами) или создают самостоятельные газо-паровые выделения, иногда приобретающие характер гидротермальных извержений и взрывов значительной силы (например, в районе Вайотапу и Таровера на Северном острове Новой Зеландии).

Имеющиеся в настоящее время данные свидетельствуют о весьма широком распространении в областях современного вулканизма газо-паровых и паровых выделений, образующихся исключительно за счет подземных вод. Быстрый переход воды в пар (с резким увеличением ее объема) в областях современного вулканизма может происходить вследствие весьма различных геологических причин: поступления вулканических газов или лавы в озерные водоемы, прорыва подземных вод к каналам, выводящим лаву, выхода на поверхность перегретых подземных вод и др. Поэтому в областях активной вулканической деятельности наряду с газовыми эксгаляциями вулканического происхождения приходится выделять также эксгаляции, имеющие чисто гидротермальное происхождение, т. е. образующиеся из подземных вод. Совершенно очевидно, что состав таких выделений будет отражать газовый состав самих термальных вод; в частности в составе их иногда могут находиться в заметных количествах кислые газы — CO_2 и H_2S.

Не вызывает сомнений, что так называемые мофетные газы, состоящие в основном только из CO_2 и обладающие температурами, обычно не превышающими 100°, представляют собой в значительной мере продукт дегазации углекислых термальных вод, но не вулканические эксгаляции.

Указанные газо-термальные выделения, содержащие обычно те или иные количества кислых газов, играют исключительно большую роль в гидротермальном изменении вулканических пород, роль значительно бóльшую, чем это предполагалось раньше и чем роль самих вулканических эксгаляций, которые имеют более локальное распространение.

Изложенные положения отражены в следующей классификации газотермальных эксгаляций областей современной вулканической деятельности, которая в некоторой мере отличается от обычных представлений вулканологии и, в частности, от классификации вулканических эксгаляций С. И. Набоко [18].

Как видно из табл. 3, среди газотермальных эксгаляций областей современного вулканизма нами выделяется шесть основных типов.

I. Эруптивные	IV. Мофетные
II. Фумарольные	V. Газо-паровые
III. Сольфатарные	VI. Паровые

Первые три имеют вулканическое происхождение, четвертый тип может иметь вулканическое, но преимущественно имеет, вероятно, гидротермальное происхождение, наконец, пятый и шестой типы — исключительно гидротермальное.

Для газовых выделений вулканического происхождения мы принимаем, таким образом, существующую в вулканологии терминологию, но вкладываем в нее несколько иное содержание.

Классификация газо-термальных эксгаляций областей современного вулканизма

Таблица 3

Основные группы эксгаляций		Температура, °		Условия выхода на поверхность	Основные типы эксгаляций	Основные газовые компоненты
I. Вулканические	Первичные	Высокотемпературные	До 1200	Из кратеров вулканов во время извержений	I. Эруптивные (весьма сложного состава)	Газы группы Cl, F, S, C, B и др., H_2O
			180—700	а) из лавовых кратерных озер б) из раскаленных шлаковых конусов и лавовых потоков в) из трещин в вулканических породах	II. Фумарольные (хлористо-сернисто-углекислые)	HCl, HF, NH_3, H_2S, SO_2, CO, CO_2, B, H_2, CH_4, N_2, H_2O
		Среднетемпературные	100—180	а) из остывающих лавовых масс б) из трещин в вулканических породах	III. Сольфатарные (сернисто-углекислые)	H_2S, SO_2, CO, CO_2, H_2, CH_4, N_2, H_2O
	Вторично-измененные	Низкотемпературные	Менее 100	а) из термальных кратерных и кальдерных озер б) из фумарольных термальных источников и грязевых воронок		H_2S, CO_2, CH_4, N_2, H_2O
II. Гидротермальные			Менее 100	Из углекислых термальных вод	IV. Мофетные (углекислые)	CO_2
			Около 100	Из высокотемпературных (перегретых) напорных восходящих вод, в зонах тектонических разломов	V. Газо-паровые (азотно-углекислые)	H_2O, CO_2, N_2, H_2S, иногда CH_4
			Менее 100	Из нисходящих холодных вод, нагревающихся в горных породах	VI. Паровые (кислородно-азотные)	H_2O, N_2 и O_2

2. ГЛАВНЫЕ ОБСТАНОВКИ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ОБЛАСТЕЙ СОВРЕМЕННОГО ВУЛКАНИЗМА

Химический состав природных термальных растворов областей современной вулканической деятельности характеризуется, как известно, большим разнообразием, обусловленным наличием в недрах последних весьма различных геохимических обстановок.

Условия взаимодействия газов, паров, подземных вод и горных пород в районах активного вулканизма могут изменяться даже в пределах небольших территорий весьма сильно. Поэтому совершенно невозможно говорить о какой-либо единой «общей схеме» формирования гидротерм, о «единой генетической линии» происхождения термальных вод вулканических районов, не зависящей от конкретных геохимических обстановок их образования.

Благодаря аномально высокому геотермическому режиму и широкому развитию новейших, гидрогеологически открытых зон тектонических дроблений, создающих возможность глубокого вертикального водообмена, в областях современного вулканизма создаются весьма благоприятные условия для широкого распространения на глубине и выхода на поверхность подземных термальных вод, как генетически связанных, так и не связанных с активными вулканическими процессами.

Имеющиеся данные позволяют выделять в пределах областей современного вулканизма следующие четыре основные, принципиально различные обстановки формирования гидротерм:

I. Приповерхностная окислительная обстановка на участках поступления вулканических газов и созданных ими тепловых потоков.

II. Глубинная восстановительная обстановка с исключительно высокотемпературными условиями (250—300° и более), созданными воздействием магматических очагов, при ограниченном поступлении магматических и термометаморфических газов.

III. Глубинная восстановительная обстановка в сфере воздействия термометаморфических процессов в условиях, обычно, несколько повышенного теплового режима.

IV. Глубинная восстановительная обстановка с нормальным или повышенным тепловым режимом (обычно до 100—150°) вне воздействия вулканических или термометаморфических процессов.

Каждая из перечисленных обстановок характеризуется своими специфическими геохимическими условиями, что приводит к формированию в ней различных, но вполне определенных типов термальных вод.

3. ТЕРМЫ ВЕРХНЕЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ЗОНЫ ДЕЙСТВУЮЩИХ ВУЛКАНОВ

Термальные воды, формирующиеся в верхних горизонтах вулканических массивов под непосредственным воздействием вулканических газов и вызванных ими геохимических процессов, представляют собой типичные, наиболее ярко выраженные вулканические воды, называемые нами *фумарольными термами* [9 и др.]. Это наиболее специфический тип природных термальных растворов, не формирующийся ни в каких других геологических обстановках.

Рассматриваемые термы образуются на весьма различных гипсометрических уровнях (до 1000 и более метров над уровнем моря) обычно за счет местных инфильтрационных атмосферных вод, насыщающихся фумарольными газами.

При высокой активности магматического очага и интенсивном выделении из него газовых эксгаляций на поверхность могут поступать, как говорилось выше, высокотемпературные, сложного состава (хлористо-сернисто-углекислые, с фтором, бором и другими компонентами) вулкани-

ческие газы, которые, растворяясь в подземных (или поверхностных) водах, образуют кислые сульфатно-хлоридные или даже почти чисто хлоридные термальные растворы.

Термы эти отличаются рядом специфических особенностей: наличием свободных HCl и H_2SO_4 и, как следствие этого, резко кислой реакцией (pH менее 3,0, иногда менее 1,0); весьма сложным катионным составом, определяющимся условиями выщелачивания вулканических пород; часто очень высокими концентрациями железа и алюминия, частью в соединении с хлоридами (!); повышенным содержанием HBO_2 и особенно H_2SiO_3 и др.

Характерной особенностью этих терм является также необычно высокое отношение K/Na (до 1), примерно того же порядка, что и в самих вулканических породах (по А. П. Виноградову [7], в средних и основных породах отношение K/Na = 0,43—0,71), и относительное по сравнению с другими щелочами обогащение их литием (отношение Li/Na до 0,025). Указанные специфические особенности рассматриваемых терм объясняются, очевидно, характером выщелачивания сильно кислыми термальными водами вулканических пород.

При этом в зависимости от условий поступления газов могут возникать либо подземные трещинно-жильные воды, питающие иногда крупные термальные кипящие источники, либо горячие кратерные озера, наконец, небольшие воронки с естественными высоко концентрированными конденсатами вулканических газов. Все эти термы, образующиеся под воздействием г л у б и н н ы х м а л о и з м е н е н н ы х вулканических газов, мы условно называем термами «глубинного формирования» (табл. 4).

При малой активности магматических очагов и пониженной температуре газовыводящих каналов вулканические газы могут на той или иной глубине частично (Cl, F, B, SO_2) растворяться в подземных водах, и на поверхность будут поступать уже «профильтрованные» через воды, сильно измененные, обычно сероводородно-углекислые газы, имеющие значительно более низкую температуру. В этих случаях в нижних горизонтах действующих вулканов также формируются сульфатно-хлоридные термы, аналогичные указанным выше, а в приповерхностных горизонтах — только чисто сульфатные растворы, образующиеся в основном за счет окисления H_2S. Эти термы отличаются почти полным отсутствием хлоридов, наличием свободной H_2SO_4, кислой реакцией, сложным составом катионов (включая Fe, Al, иногда NH_4 и др.) и отсутствием бора. Они называются термами «поверхностного формирования».

В целом образование фумарольных терм, представляющих собой в буквальном смысле слова современные термальные растворы, определяется сложным сочетанием ряда процессов, краткая характеристика которых будет приведена ниже (см. табл. 8).

4. ТЕРМЫ ГЛУБИННОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ РАЙОНОВ АКТИВНЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОЧАГОВ

Формирование природных термальных растворов в глубоких (1—2 *км* и более) недрах районов действующих вулканов происходит в исключительно высокотемпературных условиях (250—300° и более), созданных тепловыми потоками от магматических масс, в резко восстановительной обстановке, связанной с общим низким потенциалом кислорода, под высоким гидростатическим давлением, достигающим на глубинах 1—2 *км*—100—200 *кг/см*^{2} (100—200 *атм*).

В геологическом отношении эти термы связаны с мощными толщами четвертичных вулканических пород (Исландия, Новая Зеландия), либо с вулканогенно-осадочными третичными отложениями (Камчатка, Курильские острова, Япония).

Таблица 4

Краткая характеристика состава напорных термальных вод верхней окислительной обстановки действующих вулканов

№ п.п.	Место взятия пробы и год исследования	Температура вод, °С	M, *г/л*	Формула ионного состава	Cl, *мг/л*	H_2SiO_3, *мг/л*	Характерные ионные отношения			pH
							K/Na	Li/Na	Cl/SO_4	
	I. Термы «поверхностного» формирования									
	СССР									
	О-в Итуруп									
1	Сернозаводские (источник Главный; 1954)	43,0	2,7	$\frac{(SO_4 + HSO_4)\ 97}{Al\ 49\ Ca25H23}$	38,0	153,4	0,42	—	0,02	2,0
	Камчатка									
2	Вулкан Узон (источник Черный; 1951)	85,0	2,5	$\frac{SO_4\ 99}{NH_4\ 48\ Fe25H15}$	13,0	242,0	0,44	—	0,007	2,3
	Япония									
3	Вулкан Назудак (источник Мото-Ю; 1954) .	69,9	2,9	$\frac{(SO_4 + HSO_4)\ 85}{H46Al29}$	168,8	190,8	0,32	—	0,08	1,5
	II. Термы «глубинного» формирования а) природные конденсаты вулканических газов									
	СССР									
4	О-в Парамушир Вулкан Эбеко (центральная воронка Верхнего кратера; 1955) . .	100,0	66,8	$\frac{Cl99}{H98}$	63041,2	76,8	0,83	0,022	63	—1,7
	Новая Зеландия									
5	Вулкан Белый остров (Сильнокипящее Кратерное Озеро; 1939)	—	106,4	$\frac{Cl91}{Mg\ 30\ Fe\ 20\ Na\ 16H\ 15Al\ 11}$	61840,0	230,0	0,13	—	5,8	~0,5

Таблица 4 (окончание)

№ п.п.	Место взятия пробы и год исследования	Температура вод, °С	M, г/л	Формула ионного состава	Cl, мг/л	H_2SiO_3, мг/л	Характерные ионные отношения			pH
							K/Na	Li/Na	Cl/SO_4	
	б) воды кратерных озер									
	СССР									
	О-в Парамушир									
6	Вулкан Эбеко (Горячее озеро в Среднем кратере; 1955) . . .	До 60,0	4,8	$\frac{Cl61(SO_4+HSO_4)38}{H38(Na+K)23Al19}$	1619,9	252,0	0,13	—	0,8	1,3
	О-в Кунашир									
7	(Головнинское горячее озеро; 1953) . .	30,0	1,7	$\frac{Cl83(SO_4+HSO_4)17}{(Na+K)51Ca22H11}$	844,2	118,3	0,06	—	3,3	2,5
	в) воды термальных источников									
	СССР									
	О-в Парамушир									
8	(Верхне-Юрьевский источник; 1955) . . .	95,0	17,6	$\frac{SO_457Cl43}{H45Al21}$	4928,0	317,0	0,63	0,024	0,56	0,9
	О-в Кунашир									
9	(Нижне-Менделеевский источник; 1954) . . .	91,3	4,3	$\frac{Cl45(SO_4+HSO_4)55}{H33Al17Fe15Ca12}$	982,5	351,5	0,91	—	0,4	1,7

Примечание. Воды № 1,2, 4, 6, 7, 8, 9 отобраны для исследования автором, аналитики С. С. Крашенина и Е. Ф. Прокофьева; вода № 3 — по Кимура и др. [41]; вода № 5 — по Хамильтону и Бамгарту [39].

Термальные воды в указанных условиях представляют собой типичные высоконапорные воды, подчиняющиеся общим законам динамики артезианских подземных вод, но обладающих в связи с высокими температурами сильно пониженной вязкостью.

В зависимости от геоструктурных условий и коллекторских свойств пород рассматриваемые термы характеризуются на глубине трещинными или трещинно-поровыми условиями циркуляции, однако поступление их на поверхность (с образованием часто мощных очагов разгрузки) связано всегда с крупными зонами тектонических дроблений (Вайракей и Вайотапу в Новой Зеландии, Гейзеры и Паужетские термы на Камчатке и др.).

Состав термальных вод, образующихся в указанных условиях, во всех областях активного вулканизма удивительно однообразен: обычно они имеют азотно-углекислый газовый состав (с преобладанием на глубине CO_2, присутствием N_2 и ничтожных количеств H_2S), невысокое общее газосодержание (обычно менее 200—300 *мл/л*); сравнительно низкую минерализацию (1,5—5,0 *г/л*); однообразный ионный—хлоридный натриевый состав (иногда с повышенным содержанием HCO_3); весьма незначительное содержание сульфатов (обычно менее 100 *мг/л*); часто повышенное содержание HBO_2 и наиболее высокие концентрации (до 500—600 *мг/л*) H_2SiO_3 (табл. 5).

Характерной особенностью их является также повышенное против обычного для вод отношение Li/Na (относительное обогащение вод литием).

На происхождение рассматриваемых терм в настоящее время существуют различные взгляды. Ряд исследователей [39, 41 и др.] рассматривают эти термы как типичные вулканические воды, состав которых и, в частности, появление в них хлоридов определяется всецело магматическими эксгаляциями. В качестве основного доказательства этого выдвигаются относительно повышенные концентрации в них лития, которые не могут якобы образоваться в результате выщелачивания пород, а являются продуктом магматических выделений.

Не считая указанный довод достаточно убедительным, поскольку литий обладает в гипергенных условиях весьма высокой миграционной способностью (А. И. Гинзбург [8]), особенно, по-видимому, в кислых водах, мы полагаем, что формирование химического состава рассматриваемых терм может происходить в результате и ряда иных процессов.

Наличие в описываемых термах CO_2 несомненно свидетельствует о поступлении в них в тех или иных количествах газов «глубинного» происхождения — или магматических, или (и) термометаморфических.

Однако это все же не доказывает, что основной ионный состав вод определяется исключительно глубинными эксгаляциями. Невозможно допустить, что при замедленной и длительной циркуляции высокотермальных вод на больших глубинах в слабо промытых вулканических или тем более в вулканогенно-осадочных породах не происходило бы никакого выщелачивания последних.

Наличие хлора во всех термальных глубокой циркуляции водах вулканических пород и, в частности, во всех азотных термах, генетически не связанных с какими-либо магматическими процессами, свидетельствует о большой вероятности поступления его и в рассматриваемые термы в результате выщелачивания вулканических пород, в которых хлориды могут всегда содержаться в качестве продуктов древних вулканических возгонов в количествах, вполне достаточных, чтобы обеспечить накопление его в водах в тех небольших концентрациях (максимально до 2 *г/л*), которые в них наблюдаются. Сказанное тем более относится к вулканогенно-морским отложениям, которые могут сохранять остатки морского солевого комплекса.

Характерная особенность рассматриваемых терм — ничтожное содержание, а иногда и почти полное отсутствие (в наиболее высокотермальных

Таблица 5

Краткая характеристика состава некоторых термальных вод глубинной восстановительной обстановки районов активных вулканических очагов

№ п.п.	Место взятия пробы и год исследования	Температура вод, °С	M, г/л	Формула ионного состава	SO_4, мг/л	H_2SiO_3, мг/л	HBO_2, мг/л	Характерные ионные отношения				pH
								K/Na	Li/Na	Cl/SO_4	Cl/Br	
	СССР											
	Камчатка											
1	Паужетские (Источник Пульсирующий, 1958)	>100	3,1	$\frac{Cl94}{(Na+K)\,94}$	72,7	211,8	Есть	0,07	—	21	366	8,2
2	Гейзерные (Гейзер Фонтан, 1951)	>100	2,0	$\frac{Cl87}{(Na+K)\,93}$	102,8	308,3	»	0,10	—	8	428	8,6
	Остров Кунашир											
3	Горячий Пляж (Источник Главный, 1954)	>100	4,6	$\frac{Cl96}{(Na+K)\,93}$	54,2	309,4	»	0,18	—	43	690	8,1
	Новая Зеландия											
4	Вайракей (скв. 4; 1955)	>100	3,9	$\frac{Cl97}{(Na+K)\,95}$	35,0	502,0	106,0	0,13	0,011	55	—	8,6
	Исландия											
5	Кризувик (Главная скв; 1957)	>100	2,0	$\frac{Cl87}{(Na+K)\,94}$	74,0	658,0	—	0,10	—	11	424	9,2
	США											
6	Источник «Морган», Калифорния	95,4	4,6	$\frac{Cl96}{(Na+K)\,97}$	79,0	295,9	35,2	0,14	0,007	30	3030	7,8
7	Иеллоустонский парк, «Бассейн Норрис» . .	84,0	1,9	$\frac{Cl93}{(Na+K)\,93}$	38,0	671,8	46,0	0,17	0,018	20	7440	7,4

Примечание. Воды № 1, 2, 3 и 5 отобраны автором, анализы выполнены С. С. Крапивиной; вода № 4 — по Вильсону [48], воды № 6 и 7 по Уайту [46].

водах) сульфатов — объясняется, по нашему мнению, неустойчивостью последних в глубинных высокотемпературных восстановительных условиях, что хорошо согласуется с отсутствием сульфатных минералов в высокотемпературных зонах земной коры [14, 3]. Возникающий в результате этого сероводород также не может сохраняться в термах на глубине, так как будет связываться железом, всегда присутствующим в вулканических породах. Сказанное, естественно, относится и к сероводороду магматического происхождения в случае поступления его на глубине в термальные воды. Это вполне объясняет ничтожное содержание H_2S во всех рассматриваемых термах. Весьма характерно, что в областях, сложенных вулканическими породами, сероводородные воды на больших глубинах вообще не известны; это является, по-видимому, характерной региональной гидрогеологической закономерностью.

Таким образом, мы полагаем, что в рассматриваемой глубинной высокотемпературной восстановительной обстановке вулканических областей все термальные воды первоначально возможно различного состава и происхождения, в конечном итоге, будут превращаться в хлоридные натриевые бессульфатные воды с наличием CO_2 (небольших количеств N_2 и CH_4) и тем или иным, обычно небольшим содержанием гидрокарбонатов кальция, зависящим от наличия кальцитовых образований в самих вулканических породах.

В отличие от перечисленных процессов формирования рассматриваемых терм в глубинных условиях при поступлении их в приповерхностные горизонты пород (в зоны сильно сниженного давления) возникают совершенно иные процессы, в той или иной мере изменяющие их состав: пароотделение и соответствующее концентрирование и охлаждение терм, их дегазация (выделение CO_2, H_2S и других газов), выпадение в осадок карбонатов кальция, повышение щелочности терм (см. табл. 8).

5. ТЕРМЫ ГЛУБИННОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ В СФЕРЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЕРМОМЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Значительные территории в пределах областей современного вулканизма не подвергаются непосредственному воздействию магматических газовых эксгаляций, которые концентрируются обычно в виде небольших ореолов только вокруг активных вулканических центров. Однако тепловые потоки, возникающие от магматических очагов, распространяются на глубине, несомненно, на значительно бóльшие площади, вызывая термометаморфизм мощных толщ горных пород различного состава и происхождения. В результате этих процессов, уже при температурах 350—400° из горных пород начинает выделяться, в первую очередь, CO_2 (2, 30, 36 и др.], который поднимаясь к поверхности Земли, насыщает глубокозалегающие горизонты подземных вод. Очевидно, что эти процессы протекают более интенсивно и в больших масштабах при наличии в разрезе пород вулканических областей карбонатных отложений, а также кальцитовых жильных образований. При этом в водах глубоких горизонтов или трещинных систем могут возникать даже при весьма высоких температурах в условиях затрудненного водообмена очень большие концентрации CO_2.

Как показали эксперименты [25, 17], в водах при давлении в 200 *кг/см*^{2} (соответствующем гидростатическому давлению на глубине порядка 2 *км*) и температурах 200—300° CO_2 может находиться в растворе в количестве до 60—70 *г/л*.

Указанные явления вполне естественно приводят к весьма широкому распространению во многих областях современного, а также раннечетвертичного вулканизма углекислых термальных вод (Камчатка, Малый Кавказ, Центральное вулканическое плато Франции и др.). При этом формирование углекислых терм может происходить в глубинных, геоло-

гически достаточно закрытых структурах, в весьма различных породах — осадочных, вулканических, интрузивных — в результате насыщения CO_2 подземных вод различного исходного состава и происхождения — морского, атмосферного или смешанного.

Таким образом, формирование углекислых терм, не связанных непосредственно с активными вулканическими эксгаляциями, определяется на больших площадях глубинным термическим режимом и может происходить как в областях современного, так и раннечетвертичного вулканизма в результате одних и тех же процессов.

Химический состав углекислых терм может быть весьма разнообразным, однако как и в других водах глубокой циркуляции, в них обычно преобладают хлориды и натрий. Вторым характерным компонентом рассматриваемых вод являются гидрокарбонаты, которые накапливаются в углекислых водах в результате выщелачивания горных пород, но могут находиться, как известно, в тех или иных количествах и в самих исходных водах (гидрокарбонатно-хлоридные воды морского генезиса).

В областях современного вулканизма, сложенных преимущественно вулканическими и вулканогенно-осадочными породами, не содержащими больших количеств легкорастворимых солей, углекислые термы характеризуются обычно невысокой общей минерализацией (менее 8,0 *г/л*) и относительно небольшим содержанием ионов HCO_3. Редкое исключение в этом отношении представляют углекислые термальные рассолы, выведенные скважиной в Тенманго-но-ю, в Японии, общая минерализация которых достигает 76 *г/л*.

Для всех углекислых терм характерно высокое содержание H_2SiO_3, часто повышенные концентрации бора, иногда мышьяка (например, Налачевские термы Камчатки), источником которых являются, наиболее вероятно, водовмещающие породы.

В табл. 6 приводится химический состав некоторых углекислых терм областей современного и раннечетвертичного вулканизма СССР и других стран. Для большинства углекислых терм характерны средние значения отношения K/Na (преимущественно 0,03—0,2), низкие Li/Na (0,002—0,004) и различные Cl/Br, часто близкие к типично морским.

Температура углекислых терм определяется глубиной их циркуляции, часто в условиях повышенного геотермического режима. Однако в естественных выходах на поверхность рассматриваемые термы во всех известных случаях обладают температурой не более 60—80°. Объясняется это, с одной стороны, тем, что в приповерхностных условиях происходит интенсивная, почти полная дегазация углекислых терм очень высоких температур, с другой стороны,— возможно, замедленными условиями их циркуляции (при небольших дебитах), что приводит к их значительному охлаждению при подъеме к поверхности.

Выделение из углекислых терм в приповерхностных горизонтах горных пород спонтанного CO_2 может приводить к резкому нарушению в термах карбонатного равновесия, выпадению в осадок $CaCO_3$ и значительному увеличению величины pH (см. табл. 8). В результате дегазации рассматриваемых терм могут возникать также углекислые газовые струи, которые в прошлом обычно рассматривались только как вулканические выделения.

6. ТЕРМЫ ГЛУБИННОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ОБСТАНОВКИ ВНЕ ВЛИЯНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ И ТЕРМОМЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Магматические и термометаморфические процессы несмотря на их исключительно большую роль в создании весьма специфических геохимических обстановок в областях современного вулканизма не имеют в пре-

Таблица 6

Краткая характеристика состава некоторых термальных вод глубинной восстановительной обстановки в сфере воздействия термометаморфических процессов

№ п.п.	Место взятия пробы и год исследования	Температура вод, °С	CO_2 раств., г/л	M, г/л	Формула ионного состава	H_2SiO_3, мг/л	Характерные ионные отношения			pH
							K/Na	Li/Na	Cl/Br	
	СССР									
	Камчатка									
1	Налачевские (источник Новый; 1951)	74,8	0,457	4,4	$\frac{Cl72SO_415}{(Na+K)75Ca21}$	191,1	0,17	—	370	6,4
2	Оксинские (источник Большой, 1951)	59,5	0,200	3,1	$\frac{HCO_353SO_433}{(Na+K)89}$	133,5	0,03	—	638	6,5
	Остров Итуруп									
3	Дачные (источник Основной; 1953)	34,0	0,750	5,9	$\frac{Cl60HCO_338}{(Na+K)70Ca15}$	174,2	0,04	—	900	6,6
	Северный Кавказ									
4	Пятигорские (скв. № 19; 1955) .	60,0	0,601	6,8	$\frac{Cl42HCO_336SO_422}{(Na+K)65Ca27}$	30,0	0,07	0,002	332	6,8
	Малый Кавказ									
5	Джермукские (скв. 4/51; 1961) . .	61,5	0,400	4,8	$\frac{HCO_360SO_426Cl14}{(Na+K)82Ca11}$	90,0	0,07	0,004	379	6,8
	Чехословакия									
6	Карловы Вары (источник Шпрудель; 1955)	73,0	—	6,5	$\frac{HCO_340SO_440Cl20}{(Na+K)\ 89}$	88,4	0,06	0,002	440	—
	Франция									
7	Центральное вулканическое плато, Ля-Бурбуль (источник Шосси; 1950)	54,7	0,651	5,6	$\frac{Cl61HCO_335}{(Na+K)\ 96}$	152,0	0,05	0,003	409	6,7
	Япония									
8	Район Арима (скв. Тенманго-но-ю; 1949)	94,0	0,370	76,7	$\frac{Cl99}{(Na+K)\ 81Ca17}$	0,199	0,23	0,003	796	5,8

Примечание. Воды № 1, 2, 3 отобраны для исследования автором, аналитики С. С. Крапивина, М. С. Суетина и Е. Ф. Прокофьева; вода № 4 — по И. Я. Пантелееву [29]; вода № 5 — анализ О. А. Бозояна, 1961 г.; вода № 6 — по А. М. Овчинникову [27]; вода № 7 — по Урбен [45]; вода № 8 — по Кимура и др. [41].

Таблица 7

Краткая характеристика состава некоторых термальных вод глубинной восстановительной обстановки вне влияния магматических и термометаморфических процессов

№ п.п.	Место взятия пробы и год исследования	Температура вод, °С	*M*, *г/л*	Формула ионного состава	H_2SiO_3, *мг/л*	Характерные ионные отношения		pH
						K/Na	Cl/Br	
	СССР							
	Камчатка							
1	Начикинские (1950)	79,4	1,2	$\frac{SO_4 59 Cl 34}{(Na + K)\ 92}$	126,0	0,01	1880	8,4
2	Малкинские (1950)	82,7	0,6	$\frac{SO_4 38 Cl 36 CO_3 23}{(Na + K)\ 95}$	130,0	0,04	970	9,4
3	Нижне-Паратунские (1950)	61,0	1,5	$\frac{SO_4 69 Cl 26}{(Na + K)\ 61 Ca 37}$	81,0	0,03	997	8,2
	О-в Кунашир							
4	Добрый Ключ (1954)	68,2	1,4	$\frac{Cl 63 SO_4 34}{(Na + K)\ 72 Ca 23}$	73,6	0,03	795	8,0
	Материковые области							
5	Кульдурские (1958)	72,0	0,3	$\frac{(HCO_3 + CO_3)\ 45\ Cl\ 31\ HSiO_3 11}{(Na + K)\ 94}$	110,9	0,05	—	9,3
6	Гаргинский (1939)	74,5	1,0	$\frac{SO_4 72 HCO_3 11}{(Na + K) 90}$	42,8	0,03	—	8,2
	Франция							
	Пиренеи							
7	Котерэ (источник Сезар; 1924) . .	45,6	0,2	$\frac{Cl 38 SO_4 30 HSiO_3 29}{(Na+K)\ 9J}$	88,0	0,04	205	9,4

Примечание. Воды № 1, 2, 3, 4 отобраны для исследований автором, аналитики Е. Ф. Прокофьева и С. С. Крапивина, вода № 5 — по В. В. Иванову [19]; вода № 6 — по В. В. Красинцевой [22]; вода № 7 — по Урбен [44].

делах последних сплошного, повсеместного распространения. В указанных областях существуют значительные территории, в пределах которых современная вулканическая активность не проявляется, термометаморфизм развивается только на очень больших глубинах, а геотермический режим в пределах верхней толщи (1—2 *км*) пород является нормальным или лишь несколько повышенным.

В таких районах при значительном развитии глубоких открытых тектонических разрывов создаются условия для глубокой инфильтрации атмосферных вод и образования трещинных азотных термальных вод, формирование химического состава которых не связано с активными магматическими и термометаморфическими явлениями, а определяется исключительно процессами выщелачивания горных пород (преимущественно вулканических и вулканогенно-осадочных).

Условия формирования этих терм будут в общем аналогичны условиям образования термальных вод в древних платформенных и горноскладчатых областях, захваченных процессами новейшего интенсивного горообразования,— «провинции азотных щелочных терм областей новейших тектонических движений», выделяющейся обширной полосой в пределах материковой части СССР [13].

Термы эти отличаются обычно весьма однообразным составом: это азотные (N_2 — более 95%, часто почти 100% всех газов) с очень низким газосодержанием, низкой общей минерализацией (менее 1,5 *г/л*), обычно хлоридно-сульфатные натриевые, кремнистые (H_2SiO_3 до 130—150 *мг/л*) с отчетливой щелочной реакцией (pH выше 8,0) воды (табл. 7).

Сопоставление азотных слабоминерализованных щелочных терм Камчатки, формирующихся в вулканогенных породах, и азотных терм гранитных массивов материковых областей СССР показывает, что первые обладают несколько более высокой общей минерализацией (в среднем соответственно 1,1 и 0,4 *г/л*), более высоким содержанием хлоридов (в среднем 150 и 30 *мг/л*) и сульфатов (400 и 120 *мг/л*), а также натрия (250 и 100 *мг/л*). Однако общий характер этих терм остается идентичным: и в тех и других среди анионов обычно преобладают сульфаты, среди катионов — натрий. Отношение калия к натрию в обеих группах азотных терм выражается величинами примерно одного порядка, лежащими в пределах 0,03—0,05, отношение хлора к брому обычно очень высокое (до 1000 и более), характерное для инфильтрационных вод выщелачивания.

Сводная характеристика основных процессов формирования термальных вод приведена в табл. 8.

Выводы

1. В областях современного вулканизма подземные воды играют важнейшую роль в образовании газотермальных эксгаляций — они изменяют первоначальный состав глубинных магматических выделений и разграничивают их на различные типы.

2. В пределах указанных областей, наряду с эксгаляциями вулканического происхождения, широко развиты чисто гидротермальные эксгаляции, образующиеся в результате перехода в пар подземных вод, которые приводят к интенсивному гидротермальному изменению пород.

3. Наличие высокотемпературных вулканических газов сложного состава, интенсивных глубинных термометаморфических процессов, высокого геотермического режима и глубокой инфильтрации по зонам тектонических дроблений атмосферных вод приводит к возникновению в областях современного вулканизма четырех главных геохимических обстановок с различными типами термальных вод.

4. В верхней окислительной зоне действующих вулканов при насыщении вод вулканическими газами формируются сильнокислые, серо-

Характерные обстановки формирования терм	Основные типы терм	Главные компоненты газового и ионно-солевого состава	Происхождение исходных вод
I. Верхняя окислительная, в сфере воздействия фумарольных газов (действующих вулканов)	Сероводородно-углекислые (фумарольные), сульфатно-хлоридные и сульфатные, со сложным составом катионов, сильнокислые	CO_2, H_2S / Cl, SO_4, H, Fe, Al, Na, Ca; H_2SiO_3, HCl, H_2SO_4	Современные, инфильтрационные атмосферные воды; для терм «глубинного» формирования — с участием вод магматического и термометаморфического происхождения
II. Глубинная восстановительная, в районах активных вулканических очагов	Азотно-углекислые, хлоридные, натриевые, сильно перегретые, щелочные (при выходе на поверхность)	CO_2, N_2, следы H_2S / Cl, Na; H_2SiO_3, HBO_2	Инфильтрационные атмосферные воды, возможно незначительное участие вод морского, магматического и термометаморфического происхождения
III. Глубинная восстановительная, в сфере воздействия термометаморфических процессов	Углекислые, различного анионного состава, обычно кальциево-натриевые, слабокислые	CO_2 / HCO_3, SO_4, Cl, Na, Ca; H_2SiO_3, HBO_2	Древние инфильтрационные атмосферные воды, возможно незначительное участие древних вод морского происхождения
IV. Глубинная восстановительная, вне влияния магматических и термометаморфических процессов	Азотные, обычно хлоридно-сульфатные натриевые, щелочные	N_2 / Cl, SO_4, Na, иногда Ca; H_2SiO_3	Инфильтрационные атмосферные воды

Таблица 8

вод областей современного вулканизма

Основные процессы формирования	Основные процессы метаморфизации (в приповерхностных условиях)	Вторичные явления и процессы
1. Поступление вулканических газов и паров в подземные воды, интенсивный нагрев вод 2. Переход легкорастворимых газов (HCl, HF, B и некоторых других) в ионно-солевой состав вод с образованием кислых растворов 3. Окисление сернистых газов (H_2S, SO_2) свободным кислородом и окислами металлов вулканических пород с обогащением вод H_2SO_4 4. Выщелачивание кислыми термальными растворами со свободными HCl и H_2SO_4 (или только H_2SO_4) вулканических пород с обогащением вод Fe, Al, Ca, Na, H_2SiO_3 и др.	1. Повышение общей минерализации терм в результате взаимодействия с горными породами 2. Дегазация терм — выделение CO_2, H_2S и др. газов 3. Понижение кислотности (повышение pH терм)	1. Образование сероводородно-углекислых газовых струй 2. Разложение и выщелачивание горных пород (с выносом Fe, Al, SiO_2 и др.) 3. Привнос в породы и отложение на поверхности серы
1. Нагрев подземных вод в аномально высоких глубинных геотермических условиях до 250—300° и более 2. Поступление в воды незначительных количеств газов термометаморфического (CO_2) и, возможно, магматического (HCl, B, H_2S, CO_2 и др.) происхождения 3. Выщелачивание высокотермальными слабокислыми водами вулканических или вулканогенно-осадочных пород, с обогащением вод Cl, SO_4, Na, B, H_2SiO_3 4. Восстановление присутствующих в водах SO_4 до H_2S; связывание H_2S железом горных пород	1. Пароотделение и соответствующее концентрирование вод 2. Дегазация терм — выделение CO_2, N_2, CH_4, следов H_2S 3. Выпадение в осадок $CaCO_3$ 4. Изменение реакции вод — слабокислой на щелочную 5. Образование отложений SiO_2 — гейзеритов	1. Образование газо-паровых струй (с CO_2 и H_2S) 2. Поступление газо-паровых струй в грунтовые и поверхностные воды с образованием слабокислых слабоминерализованных сульфатных или гидрокарбонатно-сульфатных поверхностных термальных растворов («псевдофумарольных» терм). 3. Выщелачивание образующимися кислыми растворами вулканических пород с образованием пестроцветных глин
1. Нагрев подземных вод обычно в несколько повышенных геотермических условиях 2. Насыщение подземных вод различного исходного состава и происхождения CO_2 3. Выщелачивание слабокислыми термальными водами различных пород с обогащением вод, в первую очередь, карбонатами Ca и Mg и H_2SiO_3	1. Дегазация терм —выделение CO_2 2. Выпадение в осадок $CaCO_3$ 3. Понижение кислотности (увеличение pH)	1. Образование углекислых газовых струй. 2. Насыщение CO_2 верхних горизонтов подземных (а также поверхностных) вод с образованием вторичных углекислых гидрокарбонатных магниево-кальциевых вод
1. Нагрев подземных вод в нормальных или несколько повышенных геотермических условиях 2. Выщелачивание горных пород (преимущественно вулканических) щелочными термальными водами с обогащением вод H_2SiO_3 и др. компонентами		

водородно-углекислые (фумарольные) термы, сульфатные или хлоридно-сульфатные, сложного катионного состава, в глубинной разновидности которых вероятно участие вод магматического происхождения.

5. В глубинной восстановительной высокотемпературной обстановке районов действующих вулканов образуются азотно-углекислые (на глубине — слабокислые, у поверхности — щелочные), хлоридные натриевые, высококремнистые, сильно перегретые термы весьма однообразного состава. В формировании этих терм принимают то или иное участие газы термометаморфического и, возможно, магматического происхождения.

6. В глубинной восстановительной обстановке, в зоне теплового воздействия магматических очагов, за счет древних инфильтрационных и частично, возможно, остаточных морских вод формируются углекислые термы разнообразного ионного состава.

7. В глубинной восстановительной обстановке, вне влияния магматических и термометаморфических газов в результате, в основном, выщелачивания атмосферными водами различных вулканических пород образуются только азотные щелочные слабоминерализованные термы.

8. При подъеме к поверхности и длительном взаимодействии с горными породами в результате ряда вторичных геохимических процессов в составе сероводородно-углекислых, азотно-углекислых и углекислых терм происходят существенные изменения. Однако, эти процессы не приводят к переходу одних генетических типов термальных вод в другие.

Лаборатория вулканологии АН СССР

Литература

1. Л. Ф. Башарина. Вулканические газы на различных стадиях активности вулканов.— Труды Лабор. вулканологии АН СССР, 1961, вып. 19.
2. В. В. Белоусов. Очерки геохимии природных газов. ОНТИ, 1937.
3. А. Г. Бетехтин. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования.— В сб.: «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1955.
4. В. И. Вернадский. О классификации природных газов. В кн.: «Природные газы», сб. 2. Союзгеолразведка, 1931.
5. В. И. Вернадский. Водное равновесие земной коры и химические элементы.—Природа, 1933, № 8—9.
6. А. П. Виноградов. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР, 1959.
7. А. П. Виноградов. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.
8. А. И. Гинзбург. Некоторые особенности геохимии лития.— Труды Минер. музея АН СССР, 1957, вып. 8.
9. В. В. Иванов. Гидротермы очагов современного вулканизма Камчатки и Курильских островов.— Труды Лабор. вулканологии, 1956, вып. 12.
10. В. В. Иванов. Основные стадии гидротермальной деятельности вулканов Камчатки и Курильских островов и связанные с ними типы термальных вод.— Геохимия, 1958, № 5.
11. В. В. Иванов. О происхождении и классификации современных гидротерм.— Геохимия, 1960, № 5.
12. В. В. Иванов. Основные закономерности распространения и формирования термальных вод Дальнего Востока СССР.— В сб.: «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР». Изд. Центр. Ин-та курортологии и физиотерапии Мин-ва здравоохранения СССР, 1960.
13. В. В. Иванов, А. М. Овчинников, Л. А. Яроцкий. Карта подземных минеральных вод СССР (масштаб 1 : 7 500 000). Изд. Центр. Ин-та курортологии и физиотерапии Мин-ва здравоохранения СССР, 1960.
14. Д. С. Коржинский. Факторы минеральных равновесий и минералогические фации глубинности.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, серия петрографич., 1940, вып. 12, № 5.
15. В. В. Красинцева. Химический состав главнейших термальных источников Бурят-Монголии. В сб.: «Вопросы изучения курортных ресурсов СССР». Изд. Центр. Ин-та курортологии и физиотерапии Мин-ва здравоохранения СССР, 1955.
16. К. Б. Краускопф. Определение состава магматической газовой фазы по равновесным расчетам.— В сб.: «Геохимические исследования». ИЛ, 1961.

17. С. Д. Малинин. Система H_2O—CO_2 при высоких температурах и давлениях.— Геохимия, 1959, № 3.
18. С. И. Набоко. Вулканические эксгаляции и продукты их реакций.— Труды Лабор. вулканологии АН СССР, 1959, вып. 16.
19. А. М. Овчинников. Гидрогеологические условия гидротермальных процессов.— Бюлл. МОИП, отд. геол., 1957, т. XXXII (5).
20. А. М. Овчинников. Условия формирования месторождений углекислых вод.— В сб.: «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР». Изд. Центр. Ин-та курортологии и физиотерапии Мин-ва здравоохранения СССР, 1960.
21. А. М. Овчинников. Закономерности распространения и формирования углекислых гидротерм.— В сб.: «Проблемы геотермии и практического использования тепла Земли».— Труды Первого Всесоюзн. совещания по геотермическим исследованиям в СССР в 1956 г. АН СССР, т. II, М., 1961.
22. И. Я. Пантелеев. Гидрогеология и генезис Кавказских минеральных вод.— В сб.: «Вопросы формирования и распространения минеральных вод СССР». Изд. Центр. Ин-та курортологии и физиотерапии Мин-ва здравоохранения СССР, 1960.
23. В. П. Савченко. Законы, управляющие системой жидкость + газы, и их приложение для выяснения генезиса природных газов.— Природные газы. Сб. № 11, Л., ОНТИ, 1936.
24. А. А. Сауков. Несколько замечаний о гидротермальных растворах и гидротермальных месторождениях.— Вопросы геохимии, II. Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 46.
25. Н. И. Хитаров, С. Д. Малинин. О равновесных фазовых отношениях в системе H_2O — CO_2.— Геохимия, 1958, № 7.
26. Н. И. Хитаров. Вопросы формирования гидротермальных растворов.— Труды Лабор. вулканологии АН СССР, 1961, вып. 19.
27. В. В. Щербина. Окислительные и восстановительные реакции в магме.— В кн.: «Академику Д. С. Белянкину к 70-летию со дня рождения». Изд-во АН СССР, 1946.
28. А. Д. Эллис. Химическое равновесие в магматических газах.— Новости зарубежной геологии. Вып. 15. Сб. переводов иностр. статей по геохимии. Л., ВСЕГЕИ, 1959.
29. G. Bodvarsson. Physical characteristics of natural heat resources in Iceland. U. N. Conf. New Sources Energy 1961.
30. R. T. Chamberlin. The gases in rocks.— Publs. Carnegie Inst. Washington, N 106, 1908.
31. A. J. Ellis. Geothermal drillholes — Chemical Investigations. U. N. Conf. New Sources Energy, 1961.
32. W. M. Hamilton, J. L. Baumgart. White Island. N. Z. Dept. Scient. and Industr. Res. Bull., 1959, 127.
33. T. A. Jaggar. Magmatic gases. — Amer. J. Sci., 1940, 238, N 5.
34. K. Kimura, Y. Yokogama, N. Jkeda. Geochemical studies on the minor constituents in mineral springe of Japan. Union geol. et geophys. internat. Assoc. Int. hydrol. sci. Assamblee Gen. de Rome, t. II, 1954.
35. E. T. Lloyd. The hot springs and hidrothermal eruptions of Waiotapu.— N. Z. J. Geol. and Geophys., 1959, 2, N 1.
36. E. S. Shepherd. The gases in rocks and some related problems.— Amer. J. Sci., 1938, ser. 5, 35, A.
37. M. P. Urbain. Analyse des eaux minérales de Cauterets.— Institute d'Hydrologie et de Climatologie, 5, Paris, 1927.
38. M. P. Urbain. Analyse desaeaux minérales de la Baurboule et du Mont-Dore.— Institute d'Hydrologie et de Climatologie, 27, Paris, 1956.
39. D. E. White. Thermal waters of volcanic origin,— Bull. Geol. Soc. America, 1957, 68.
40. D. E. White, G. A. Waring. A review of the chemical composition of gases from volcanic fumaroles and igneous rocks.— Geological Survey Research, 1961.
41. S. H. Wilson. Chemical investigations geotermal steam for power in New Zealand.— N. Z. Dept, Scient. and Industr. Res. Bull. 1955, 117.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

М. Рубо (Франция) [1]

АНАЛИЗ ПОРОД НА КВАНТОМЕТРЕ — ДИФРАКЦИОННОМ СПЕКТРОМЕТРЕ С ПРЯМОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ

(Применение к геохимическому изучению некоторых французских гранитных массивов)

Научно-исследовательские организации и лаборатории в Нанси, занимающиеся исследованием Земли, образуют важный научный комплекс, созданный специально для изучения физико-химических аспектов геохимии, петрографии, металлогении, геохронологии, радиогеологии, обогащения руд. Они зависят либо от Университета, и тогда они тесно связаны с работой Высшей Национальной школы прикладной геологии и горных изысканий, либо от Национального центра научно-исследовательских работ и даже частично от Комиссариата Атомной энергии. Независимо от индивидуальных лабораторий классического университетского типа, главные единицы, составляющие эту группу — это Центр петрографических и геохимических исследований (C. R. P. G.), Центр радиогеологических исследований (C. R. R.) и предназначенная для решения совсем других задач — Станция исследований по обогащению руд.

Полное описание научного оборудования этих центров не может быть сделано в данном сообщении, хотя речь и идет во всех случаях об оборудовании, запланированном в будущем для геохимических исследований. Мы ограничимся описанием метода, применяемого в Нанси для выполнения в большом объеме быстрых полных количественных анализов силикатных пород (на основные и рассеянные элементы).

Между прочим я хочу с самого начала подчеркнуть, что представленные ниже результаты получены благодаря коллективной работе, проделанной в течение нескольких лет научным персоналом Центра петрографических и геохимических исследований при постоянном тесном сотрудничестве и в поле, и в лаборатории с де Ляроше, руководителем исследований, заместителем директора Центра. Я должен также упомянуть имя Говиндараджу, который сыграл важную роль при разработке методов спектрального анализа.

В виде добавления к этому докладу будут описаны исследования, проводимые на некоторых французских гранитных массивах, результаты которых, уже значительные и весьма многообещающие, по-видимому, еще раз показывают, что осуществление нового метода часто так же важно, как и новая идея.

---

[1] Член-корреспондент Академии наук (Франция), декан Факультета наук в Нанси, директор Высшей Национальной школы прикладной геологии и горных изысканий, Центра петрографических и геохимических исследований и Центра радиогеологических исследований.

Анализ пород на квантометре

Квантометр, или дифракционный спектрометр с фотоэлектрической регистрацией спектра, уже в течение ряда лет применяется в металлургии для экспрессного количественного спектрального анализа сплавов и, в первую очередь, специальных сталей. Принцип действия прибора сравнительно прост: свет, излучаемый дугой или искрой, падает на дифракционную решетку и разлагается в широкий спектр (около 75 *см* у прибора, эксплуатируемого в Нанси) [1], фокусируемый на вогнутый экран, находящийся на расстоянии 1,5 *м* от решетки. В этом экране, представляющем собой металлическую пластинку, имеются выходные щели, расположенные точно в местах прохождения выбранных монохроматических линий, соответствующих определяемым элементам. Небольшие вогнутые зеркала, помещенные после щелей, фокусируют прошедший свет на катоды фотоумножителей, включенных в схему таким образом, что накопительные конденсаторы заряжаются пропорционально количеству света, прошедшему через щели; электроизмерительный усилитель завершает схему, благодаря чему интенсивность каждой линии регистрируется самописцем. В частности конденсаторы, включенные в цепи каналов каждого элемента, действуют как ячейки памяти, и графическая регистрация света осуществляется последовательно с помощью одного и того же регистрирующего прибора в заранее установленном порядке. Сам принцип интерпретации показаний регистрирующего прибора точно такой же, как и принцип интерпретации интенсивности линий, измеряемых на микрофотометре в случае классической фотографической регистрации спектра с установлением отношения интенсивности линии внутреннего стандарта, вводимого в пробы в известном количестве, к интенсивности линий определяемых элементов. Благоприятные условия работы дуги позволяют получить линейную зависимость этого отношения от содержания. Интерпретация показаний квантометра осуществляется с помощью градуировочных графиков, построенных на образцах с известным составом, и проверяется перед каждой серией анализов.

Помимо экспрессности, квантометр позволяет достигнуть чувствительности и воспроизводимости, значительно превосходящих таковые для классических методов [2], устраняя ошибки, связанные с фотографической фотометрией,— ошибки, которые значительно тормозили введение в петрографию спектрографического анализа. Таким образом, после больших серий опытов с помощью классических приборов была высказана идея о применении квантометра для анализа пород [14]. Приобретение квантометра типа ARL в 1959 г. позволило подойти к решению проблемы, которая оказалась весьма деликатной, ввиду значительных различий между сплавами — веществами, являющимися проводниками и имеющими сравнительно простой состав, и породами — веществами сложного состава и практически неэлектропроводными, низкая летучесть которых требует характеристик дуги, неблагоприятных для устойчивого излучения.

Первый этап был преодолен в 1960 г. после разработки метода определения больших количеств элементов [13, 4], метода, впоследствии усовершенствованного в результате нового уменьшения продолжительности операции [5]. Следующий этап, который будет скоро завершен, сделает возможным применение квантометра для определения некоторых рассеянных элементов и будет в ближайшее время объектом новой публикации Говиндараджу.

---

[1] Прибор американского производства, называемый квантометром ARL (фирма Applied Research Laboratories).

[2] Это утверждение автора отличается от выводов советских авторов и, в частности, от данных работы Ю. И. Беляева и Л. М. Хитрова «К вопросу о применении квантометра для анализа геологических материалов». Ж. анал. химии, 1963, **18**, № 3, 310.— *Прим. ред.*

Общую схему метода, используемого для определения больших количеств элементов, можно представить следующим образом.

Приготовление образца. Образец должен быть приготовлен так, чтобы при сжигании пробы в электрическом разряде были максимально исключены эффекты взаимного влияния элементов (эффект основы), обусловленные постоянным присутствием в породе одновременно многих химических элементов, а также исключены структурные эффекты, связанные с возможным присутствием одних и тех же элементов в одинаковых количествах в двух породах разного минералогического состава. Кроме того, для максимальной реализации высокой производительности прибора при анализах больших серий различных пород необходимо, чтобы каждый из градуировочных графиков охватывал большой интервал содержаний.

Для достижения этого результата мелко измельченный эталон смешивается в некотором постоянном соотношении с флюсом (борат лития), содержащим кобальт, который используется в качестве внутреннего стандарта. Сплавление в течение нескольких минут при 960° позволяет получить королек, который механически должен быть размельчен в порошок. После этой стадии возможны два дальнейших пути: или смесь спрессовывается с графитом под давлением 10 *m* в таблетку (брикет), позволяющую произвести серию измерений, или лучше применять устройство, разработанное Даниельсоном и др. [2], под названием «tape-machine» [1]. Измельченная сплавленная проба распределяется тонким слоем на липкой ленте (типа лейкопластыря), которая проходит между электродами квантометра. Применение этого устройства обеспечивает увеличение как быстроты операции, так и точности, поскольку по мере подачи ленты в плазму искры испаряется каждый раз новая порция порошка.

В начале работы градуировка прибора осуществлялась с помощью порошка эталонной породы, многократно анализированной обычными «мокрыми» методами; предпочтительнее использование синтетических эталонов, приготовленных из чистых веществ, состав которых близок к составу многих типов естественных пород. Интервалы определяемых содержаний и длины волн аналитических линий приведены в табл. 1. Хотя

Таблица 1

Аналитическая программа квантометра и интервалы определяемых концентраций (в силикатных породах)

Аналитическая программа		Интервалы определяемых концентраций		Аналитическая программа		Интервалы определяемых концентраций	
элемент	длина волн, А			элемент	длина волн, А		
Группа А — основные элементы (в %)				Группа В — рассеянные элементы (в *г/т*)			
Si	2514	SiO_2	40,00—80,00	Ba	4554	Ba	10—3000
Al	3082	Al_2O_3	11,00—23,00	Be	3130	Be	0,1—30
Fe	2739	Fe_2O_3	0,50—13,00	Co	3453	Co	10—1000
Mn	2536	MnO	0,02—0,20	Cr	4275	Cr	10—1000
Mg	2852	MgO	0,25—11,00	Cu	3247	Cu	10—1000
Ca	3159	CaO	0,25—13,00	Ni	3415	Ni	10—1000
Ti	3372	TiO_2	0,10—1,60	Sc	4246	Sc	10—300
				Sr	4607	Sr	10—3000
				V	4379	V	10—1000
				Yb	3289	Yb	1—30

[1] Подача на ленте.— *Прим. ред.*

квантометр был снабжен фотоумножителями, предназначенными для определения натрия и калия, до сих пор не было получено удовлетворительных результатов для этих двух элементов. В настоящее время они определяются методами пламенной фотометрии из небольшой части сплавленного королька, переведенной в раствор разбавленной азотной кислотой. Этим избегают нового отбора породы и дополнительной химической обработки.

Точность этого метода контролировалась вначале по многочисленным опытам, осуществленным в Нанси, а затем по данным, полученным в других лабораториях, двумя различными путями:

1. Сравнением с составом американских стандартов G — 1 (гранит) и W — 1 (диабаз). При этом были использованы химические данные, принятые после дискуссии Ферберном [3]. В табл. 2 приведены квантометрические данные, полученные из двух таблеток, анализированных 30 раз каждая, с обновлением таблеток стандартов между каждой серией измерений.

2. Сравнением результатов анализа образцов кальциево-щелочного гранита, полученных на квантометре (рис. 1), с результатами анализов этого же гранита, проведенных в 19 лабораториях 11 стран (Англии, Швеции, СССР, США и др.).

Таблица 2

Составление результатов химических и квантометрического методов анализа на примере стандартных образцов *G* — 1 (гранит) и *W* — 1 (диабаз) (в %)

Компоненты	Гранит G-1					Диабаз W-1				
	Средние значения			Стандартные отклонения		Средние значения			Стандартные отклонения	
	квантометр		химические методы	квантометр	химические методы	квантометр		химические методы	квантометр	химические методы
SiO_2	73,00	72,70	72,86	1,37	0,35	52,80	52,90	52,69	1,13	0,32
Al_2O_3	14,50	13,90	13,94	0,59	0,32	14,80	14,80	14,72	0,51	0,50
Fe_2O_3	2,20	1,95	2,02	0,15	—	11,85	11,10	11,73	0,40	—
CaO	1,47	1,40	1,41	0,06	0,11	10,80	11,00	10,96	0,22	0,19
MgO	0,41	0,40	0,39	0,03	0,10	6,60	6,50	6,63	0,25	0,28
MnO	0,031	0,032	0,027	0,001	0,007	0,169	0,175	0,165	0,004	0,03
TiO_2	0,22	0,25	0,25	0,01	0,04	0,96	0,98	1,10	0,04	0,15
Na_2O	3,33	3,33	3,25	0,09	0,17	2,08	2,08	2,00	0,11	0,19
K_2O	5,50	5,50	5,42	0,31	0,37	0,60	0,60	0,63	0,13	0,15

В отношении рассеянных элементов аналогичная проблема в настоящее время решена для первой серии элементов, которые приведены вместе с указанием интервалов определяемых концентраций в табл. 1. Нужно заметить, что выбор этих элементов не был обусловлен только геохимическими соображениями, но определялся также конструкцией квантометра (в особенности реальной возможностью устанавливать фотоумножители в места расположения аналитических линий) [1].

В заключение можно сказать, что проблема быстрого анализа силикатных пород на квантометре на сегодня решена с точностью, достаточно сравнимой, если не превосходящей точность, получаемую классическими

[1] См. по этому поводу также статью Ю. И. Беляева, Л. М. Хитрова. Ж. анал. хим., 1963, № 3, стр. 313.— *Прим. ред.*

методами «мокрым» путем. И это приводит, кроме того, к положению, которое могло казаться парадоксальным всего несколько лет назад. Отныне при квантометрическом анализе продолжительной операцией является не сам анализ, который очень быстр (несколько минут), а приготовление образцов (в среднем один час на образец, начиная с необработанной породы). Таким образом, все усилия Центра в Нанси направлены к стандартизации и улучшению, насколько это возможно, предварительной обработки проб. Как бы то ни было, производительность лаборатории в настоящее время определяется цифрой 3000—4000 анализов в год при загруженности квантометра в течение 8 часов в день.

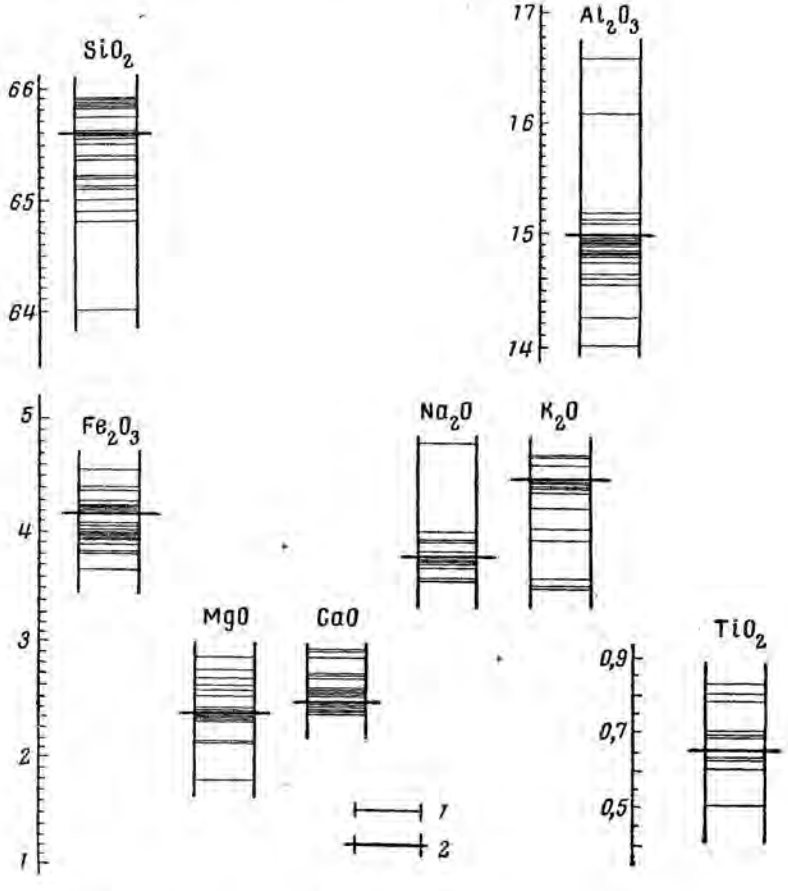


Рис. 1. Результаты межлабораторного исследования стандартного гранита *GR* (стандарт Центра петрографических и геохимических исследований). Приведены дисперсии полученных результатов

1 — значения, полученные в различных лабораториях; *2* — значение, рекомендованное CRPG к моменту распространения стандарта

* * *

Последствия применения такого метода в петрографии значительны. Несколько лет назад некоторыми авторами были выполнены геохимические исследования (например, [8]), говорящие, несомненно, в пользу применения методов анализа, называемых быстрыми (такими, как колориметрические методы или пламенная фотометрия в случае щелочей). Несомненный прогресс в их развитии был, но лишь в увеличении числа анали-

зов, практически возможном в данной лаборатории, — в несколько раз и в исключительном случае, в десять раз.

Отныне благодаря квантометру становится возможным делать по породам одного массива несколько сотен или же тысяч полных количественных анализов, включая рассеянные элементы, и это позволяет подойти к решению геохимических проблем, которые еще вчера требовали преодоления очень больших трудностей, если вообще существовала возможность их разрешения.

В подобных обстоятельствах мысль исследователя быстро идет по многим путям: геохимическое распределение элементов в больших кристаллических массивах или в осадочных сериях, изучение обмена веществ в процессе образования пород всех типов в масштабе кристалла, обнажения или массива и т.д. Но расширение предела возможностей, которым сопровождается применение такой аппаратуры, ставит исследователя перед лицом новых трудностей. Ибо если относительно просто взять два или три образца гранита из одного массива для классификации породы и выделения главных характеристик, то значительно труднее отобрать из этого же самого массива 500 образцов при условии, чтобы они имели конкретное петрографическое значение. К тому же интерпретация выполненных анализов неизбежно повлечет критическое обсуждение, которое должно будет считаться с гораздо более многочисленными факторами — не только аналитическими ошибками, всегда неизбежными, но также со статистической дисперсией и многими другими.

Ниже представлены первые результаты, полученные при помощи квантометра для французских гранитов из различных районов (Центральные Пиренеи, Вогезы, Северная Бретань и Центральный Массив) в рамках исследований, которые преследовали различные научные задачи.

Пиренейские граниты

Изучение пиренейских гранитов и явлений метаморфизма, с ними связанных, стало классическим после работ Лакруа (1898—1900) [6, 7], само опубликование которых было связано с противоречиями, возникшими между этим автором и Розенбушем по поводу существования или отсутствия явлений привноса вплоть до развития контактового метаморфизма. К сожалению, это изучение оставалось чисто качественным.

Недавно опубликованные Клином [1] детальные исследования по картированию массива Ли-Кайауа и существование в этом районе свежих пород, относительно легко доступных несмотря на высокогорный рельеф, были в добавление к старым исследованиям теми факторами, которые способствовали направлению исследований на сравнительное аналитическое изучение кембрийско-ордовикской серии района озер Оо и Кайауа и гранитных формаций, которые представляют собой переслаивание изверженных пород с осадочными породами.

Было произведено около 600 анализов и по крайней мере для первичных сланцевых формаций отбор образцов был проведен вдоль профилей, положение которых указано на карте (рис. 2). Мы не будем останавливаться на минералогическом описании слюдистых сланцев, более или менее обогащенных метаморфическими минералами, тщательно описанных сначала Лакруа непосредственно для берегов озера Кайауа, а затем Клином для всего района в целом. Что касается гранитных формаций, то они принадлежат к трем типам: гранит порфировидный, слагающий основную массу гранитного массива, называемого Ли-Кайауа; кислый двуслюдяной гранит, известный под именем Трамесейгского гранулита; и диоритовые формации, видимо, возникшие в связи с девонскими известняковыми

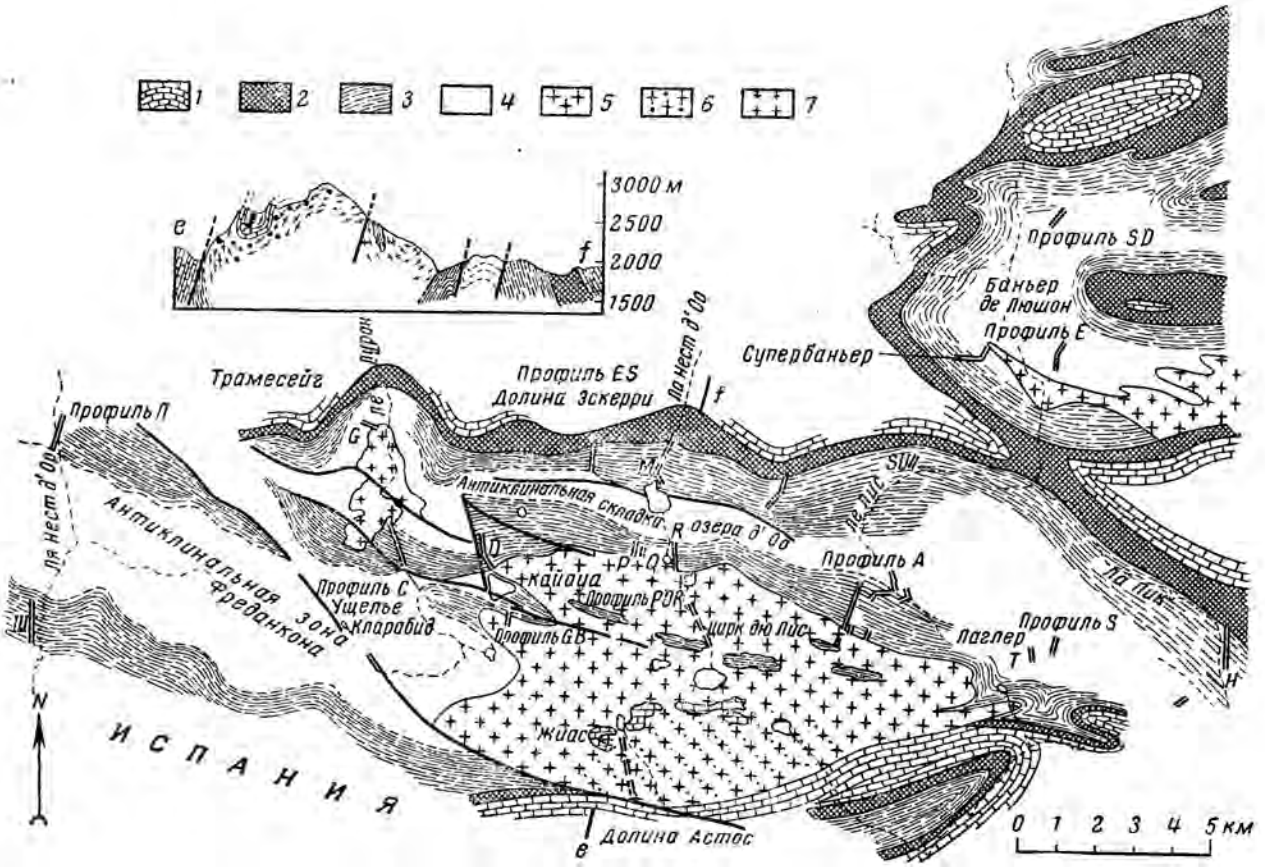


Рис. 2. Геологическая схема массива Ли-Кайауа (Центральные Пиренеи). Положение профилей отбора образцов

1 — девон: сланцы, известняковые сланцы, известняки; *2* — готландий: черные углистые сланцы, *3* — ордовик: сланцы, несколько тонких прослоев известняков; *4* — внутри ордовика: кварцитовые сланцы; *5* — порфироидный гранит «Гранит Ли»; *6* — комплекс порфироидных гранитов и кварцевых диоритов; *7* — тонкозернистый гранит с мусковитом и биотитом: «Трамесейгский гранулит»

массами, образующими обширные несмещенные участки [1], особенно в районе Жиас.

Отбор образцов был проведен таким образом, чтобы получить наиболее точное, насколько это возможно, представление о среднем составе пород изученной зоны. Для плутонических пород пробы для анализа готовились постепенным сокращением веса до 5—12 *кг*; с целью учесть гранулометрические особенности породы, сама проба собиралась из большого числа обломков. Что касается сланцев, то пробы из них отбирались в виде образцов, расположенных на расстоянии от 30 до 50 *м*, средний вес каждого от 1,5 до 3 *кг*; таким образом, изменения химического состава прослеживались практически непрерывно.

Графическое отображение результатов было выполнено без какой-либо гипотезы, просто на основе метода Харкера. Необработанные результаты как для доготландских сланцев, так и для изверженных фаций даны на рис. 3 и 4. Кроме того, для сланцев, с целью лучше выявить корреляции, которые можно извлечь из распределения точек, был выполнен чертеж зон, отражающий распределение частот наблюдаемого состава (см. рис. 4). Последнее изображение имеет преимущество, так как позволяет сравнивать распределение точек, соответствующих двум большим группам пород.

Какие выводы можно сделать при первом рассмотрении собранных таким образом аналитических данных?

1. По отношению к весьма широким колебаниям кремнезема колебания других элементов в общем столь же хорошо закономерны в осадочных формациях, как и в изверженных породах. Это особенно четко наблюдается для алюминия и для железа и в несколько меньшей степени — для магния и титана. Эти корреляции, уже отмеченные при рассмотрении магматической дифференциации, находятся, таким образом, в действительно замечательном подобии с аналогичными корреляциями для обыкновенных осадочных формаций, где их никогда не искали [2].

Для кальция отмечено, что корреляция, которая выявляется в его распределении для изверженных пород, отсутствует для осадочных. Это различие объясняется тем, что анализированные осадочные образования принадлежали исключительно к алюмосиликатным комплексам за исключением формаций девонских известняков, между тем как диориты, которым соответствуют точки повышенного содержания CaO, напротив, относятся к эндоконтактовым фациям этой же самой карбонатной формации.

Поведение щелочных металлов выяснять труднее. Натрий, для которого не отмечается четкой связи с другими элементами, столь же распространен в сланцах, сколь и в изверженных породах. Содержание калия повышается в сланцах одновременно с алюминием. Обратное изменение отмечается, на первый взгляд, в изверженных породах, но это связано еще с особенностью диоритов, которые, собственно говоря, не представляют геохимической фации, сравнимой с осадочной алюмосиликатной серией.

2. Особенно красноречив рис. 4. На нем показано, что для всех определенных основных элементов точки, принадлежащие обычному порфировидному граниту (который соответствует в целом массиву Ли-Кайауа), распределены в зонах, которые обрамляют зоны, соответствующие доготландской серии, имея аналогичные контуры и направление. Хотя наложение не очень строгое, геохимическое сходство все же поразительно. В то

[1] Видимо, остатки кровли (см. карту, рис. 2).— *Прим. ред.*

[2] Многочисленные работы по корреляции элементов, в том числе и кремнезема, в осадочных породах проводились в течение многих лет в Советском Союзе, в частности, в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, Геологическом институте АН СССР, СОПС'е и других организациях. Результаты этих работ были опубликованы в журналах «Геохимия», «Известия АН СССР, серия геологическая» и др.— *Прим. ред.*

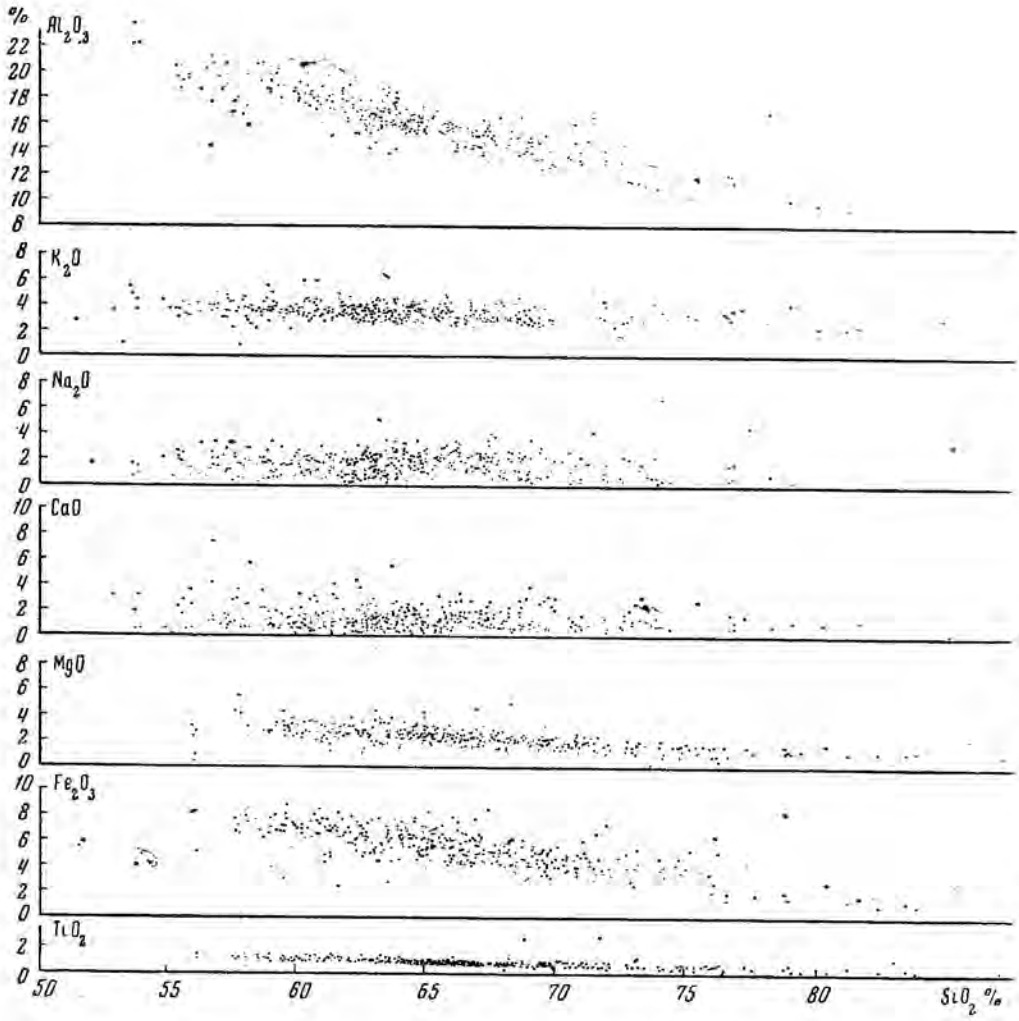


Рис. 3. Точечное изображение результатов анализа проб, отобранных на пород доготландской сланцевой формации района Ла-Кайауа на диаграмме Харкера

же время точки изверженных пород, которые обособляются на рис. 4 от доготландской серии, принадлежат либо двуслюдяным гранитам (или гранулитам), встречающимся в виде жил, которым соответствуют неровности местности, либо диоритам, которые, как мы сейчас указали, вообще геохимически несравнимы с алюмо-силикатными осадочными образованиями.

В заключение, а также чтобы подчеркнуть интерес, который представит распространение исследований такого рода на другие массивы, следует четко сформулировать проблему происхождения гранита массива Ла-Кайауа. Действительно, если согласно идеям магматистов этот гранит следует рассматривать как образовавшийся путем затвердения первичной магмы, возникшей вне осадочной серии, в которую он должен был внедриться, то поразительное сходство составов, которое существует между обычным порфировидным гранитом и сланцами, на которых он располагается, действительно смущает и трудно объяснимо. Более удовлетворительна гипотеза, предполагающая, что в обширном осадочном комплексе

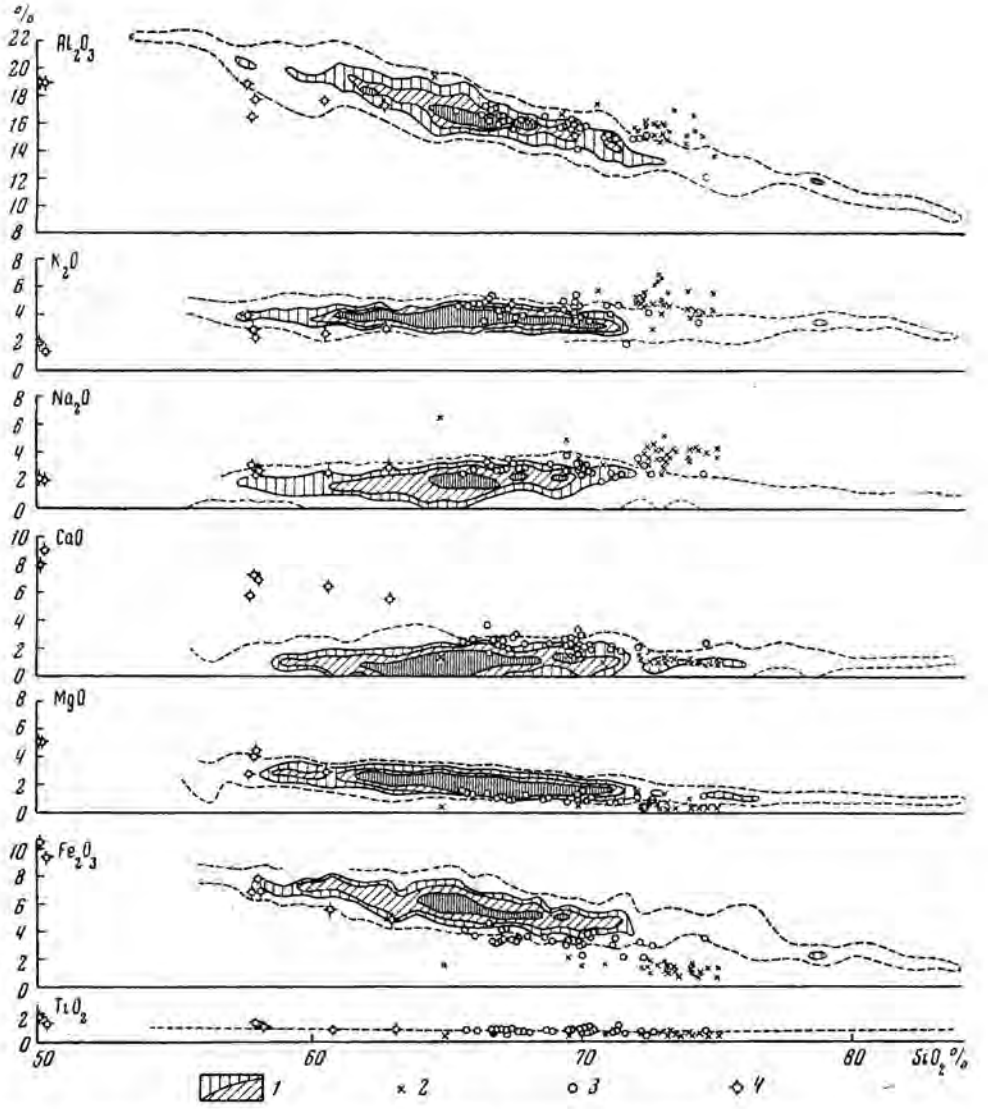


Рис. 4. Точечное изображение на диаграмме Харкера результатов анализа проб, отобранных из пород изверженного комплекса, совмещенное с изолиниями плотностей расположения точек для доготландских сланцев. Кривые равной плотности точек напоминают распределение фигуративных точек сланцевой формации

Палеозойская серия: *1* — кривые равной плотности фигуративных точек многочисленных образцов сланцев (доготландская серия)

Изверженные породы: *2* — двуслюдяной тонкозернистый гранит; *3* — обыкновенный порфироидный гранит; *4* — кварцевый диорит

путем метаморфизма и поэтому вследствие воздействия особых термодинамических условий в какой-то момент (по причинам, которые еще нужно будет установить) начались на разных уровнях и без плавления явления гранитизации осадочной серии, состав которой был уже очень близок, если практически не идентичен составу гранита.

Первичная осевая зона Пиренеев дает многочисленные возможности для проведения исследований, подобных тем, которые мы сейчас описали. На рис. 5 сведены в виде диаграмм Харкера анализы гранитов из различ-

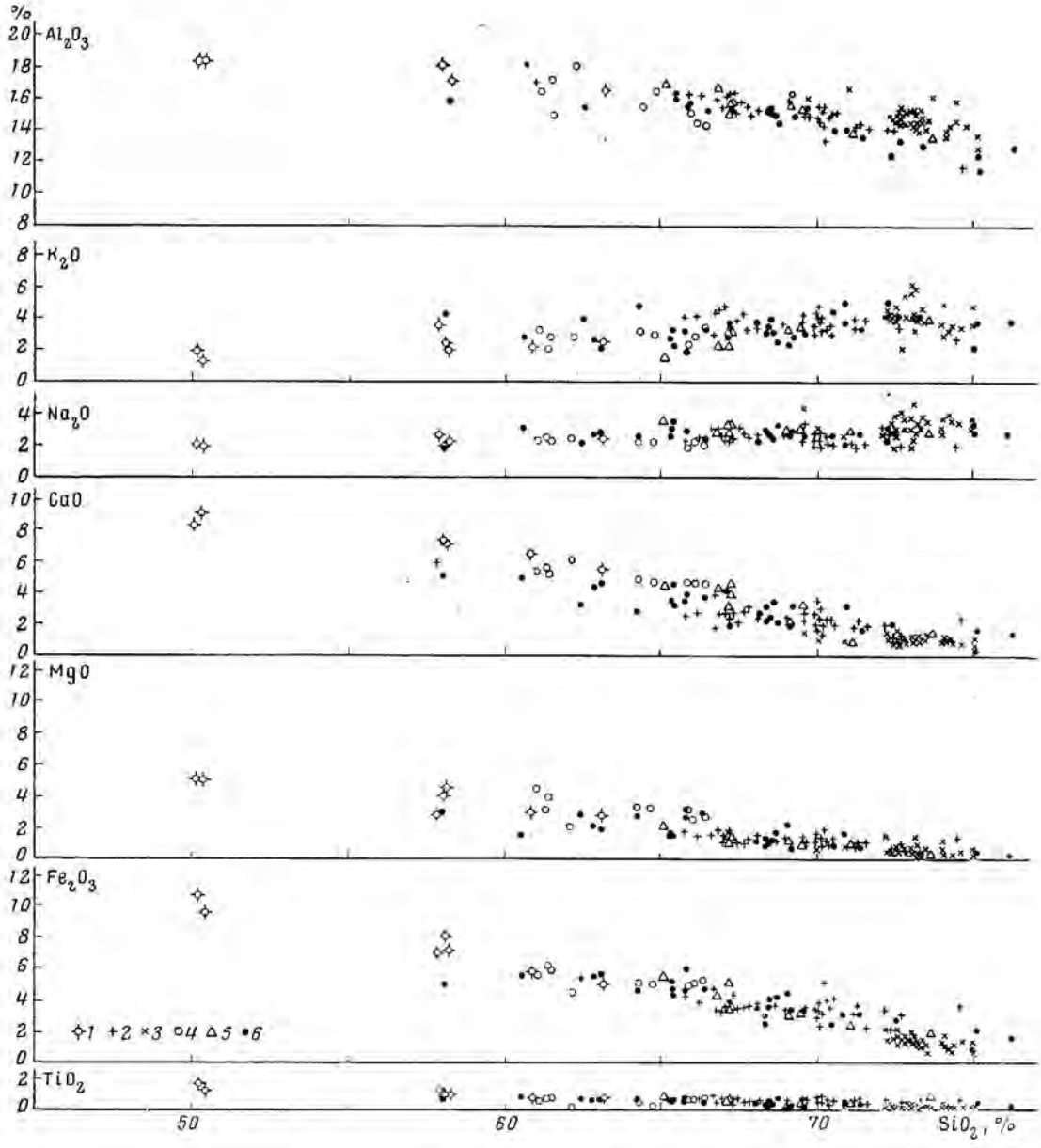


Рис. 5. Изображение на диаграмме Харкера результатов анализа проб, взятых из различных гранитных массивов Пиренеев

Массив Ли-Кайауа: *1* — кварцевый диорит; *2* — обычный порфироидный гранит; *3* — тонкозернистый двуслюдяной гранит

Другие массивы: *4* — массив Неувиль и Котере; *5* — массив Керигу; *6* — разные массивы

ных пиренейских массивов (Ли-Кайауа, Неувиль, Котере, Керигу). Кроме корреляций, подчеркнутых выше, эта диаграмма выявляет родственные группы, из которых по крайней мере некоторые находятся в соответствии с характером палеозойского покрова массивов. Именно таким образом граниты Неувиль и Котере, которые обнажаются среди девонской формации, богатой кальцием (вплоть до перехода в известняки),

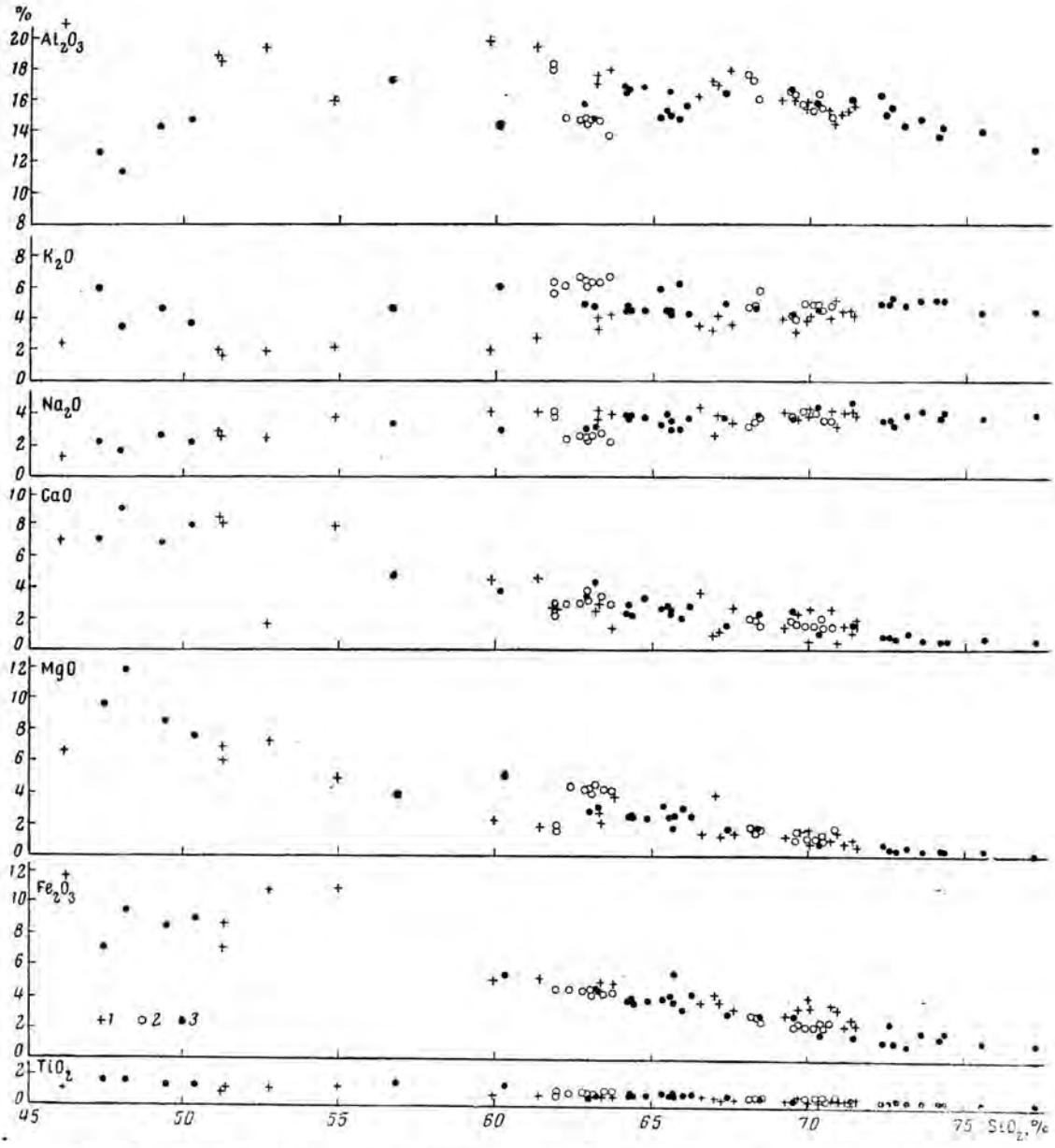


Рис. 6. Изображение на диаграмме Харкера результатов анализа проб, взятых из различных гранитных массивов Вогезов

Граниты и связанные с ними породы (новые анализы): *1* — группа Шаль дю Фё, *2* — гретская группа, *3* — отдельные массивы и жильные породы

группируются с диоритами, связанными с включениями девонских известняков в массиве Ли-Кайауа.

Другие работы по французским гранитам

При помощи квантометра были также предприняты исследования составов гранитов герцинских французских массивов из Вогезов и Бретани. Эти исследования имели иные цели, чем проведенные в Пиренеях. В то

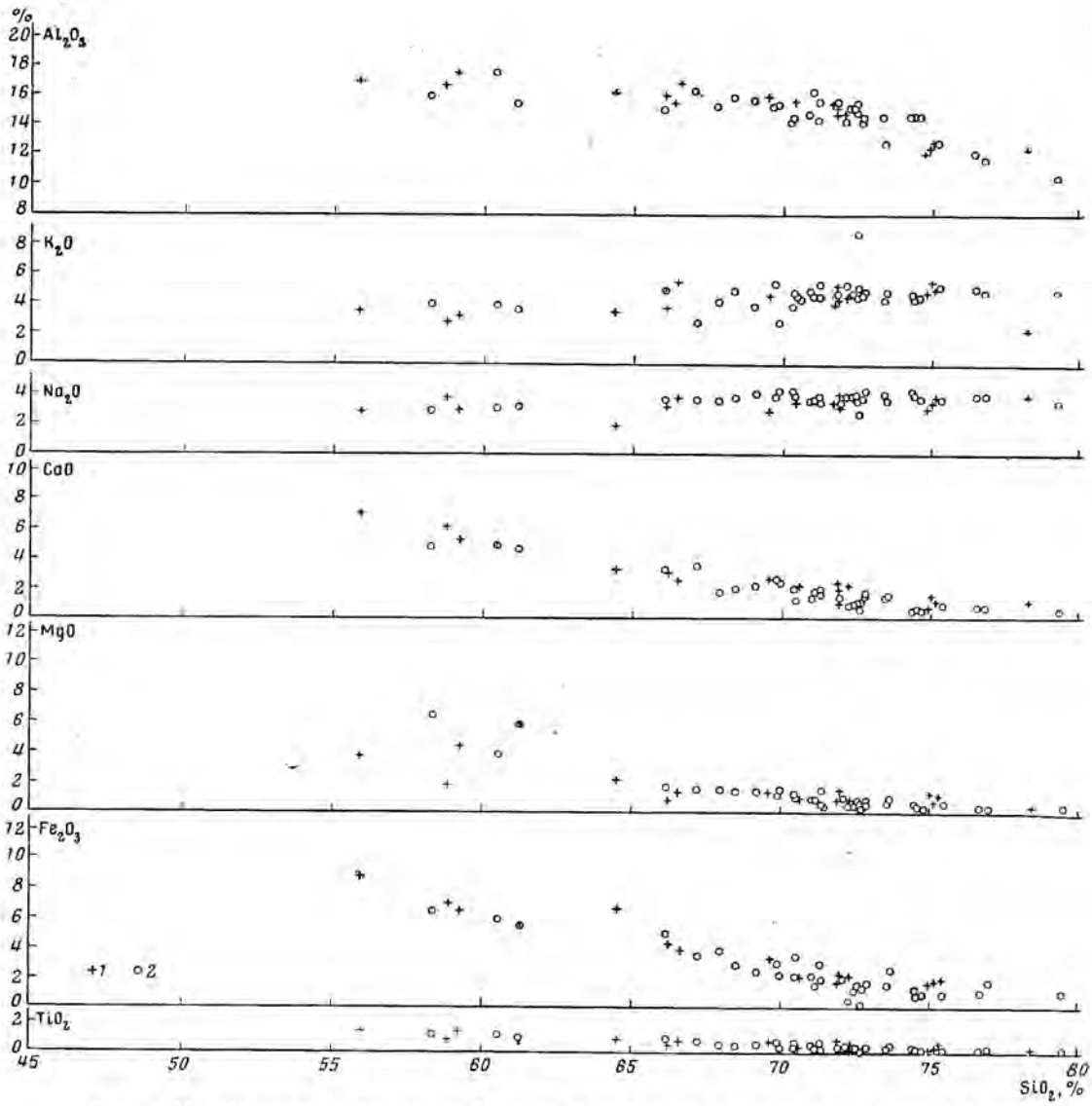


Рис. 7. Изображение на диаграмме Харкера результатов анализа проб, взятых из различных гранитных массивов Бретани (Финистр — Северный берег). Граниты и связанные с ними породы

1 — старые анализы; *2* — новые анализы

время как последние были направлены на систематическое аналитическое изучение обмена, который происходил (или отсутствовал) при образовании гранитов в различных частях хребта, первые исследования герцинских гранитов составляют начальный этап обширного изучения составов комплексов французских гранитов с точки зрения основных и рассеянных элементов.

На рис. 6 и 7 представлены содержания главных элементов некоторых гранитов Вогезов и Бретани. На рис. 8—13 приведены в компактном виде результаты исследований соотношений между главными и рассеянными элементами в комплексе изученных гранитов.

Для основных элементов установленные корреляции в целом сравнимы с таковыми для пиренейских гранитов. A priori в таком результате

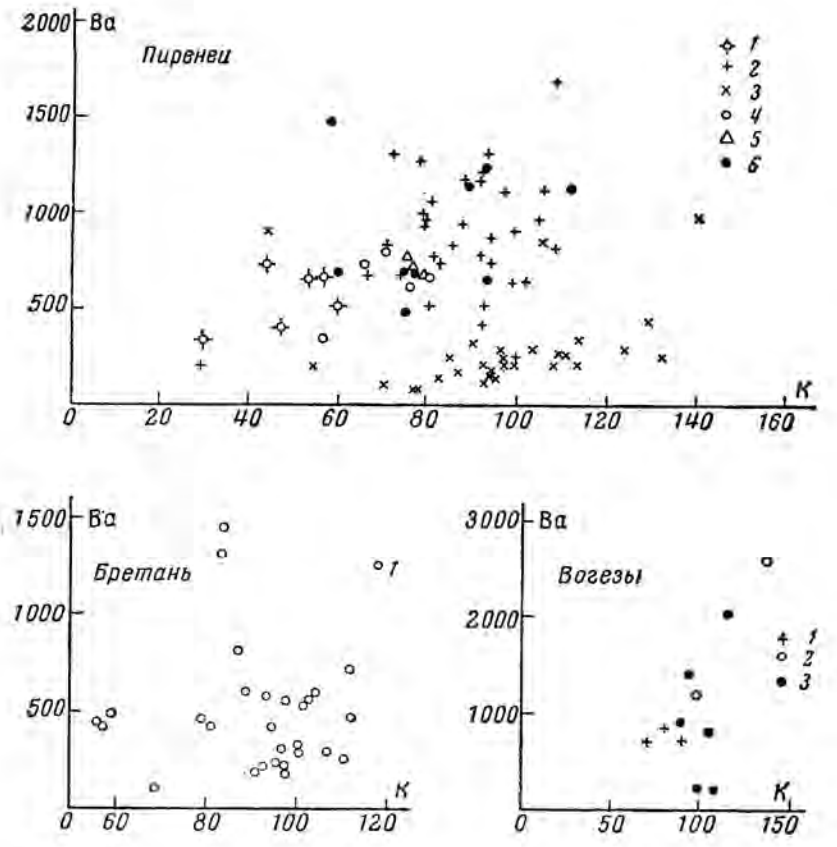


Рис. 8. Соотношения между барием и калием в некоторых французских гранитах (на всех диаграммах рис. 8—13 по ординате отложено содержание в *г/т*, а по абсциссе — *мг-атом* на 100 *г*). Изображение соответствует диаграмме Харкера

Для Пиренеев. Массив Ли-Кайауа: *1* — кварцевый диорит; *2* — обычный порфироидный гранит; *3* — тонковернистый двуслюдяной гранит. Другие массивы *4* — массив Неувиль и Котере; *5* — массив Керигу; *6* — разные массивы

Для Вогезов: *1* — группа Шаль де Фё; *2* — гретская группа; *3* — отдельные массивы и жильные породы

Для Бретани: *1* — новые анализы

нет ничего удивительного, так как он соответствует совокупности данных, полученных для различных районов мира. Все же если конфигурация и направление полей изменения уже известны grosso modo [1], то можно думать, что более многочисленные анализы приведут к более точной характеристике каждого массива или каждой провинции с помощью семейства графиков или путем выделения многочисленных фаций внутри отдельного массива.

Для рассеянных элементов первые исследования имели целью использовать сумму содержаний (Fe + Mg + Ti), выраженную в грамм-атомах на 100 *г* породы, как относительного параметра (аргумента. — *Ред.*), в частности для биотитовых гранитов. Таким образом, могут быть выделены некоторые виды корреляционных зависимостей, которые будут важны для уточнения значения зависимостей Ba — (Fe + Mg + Ti), V — (Fe + + Mg + Ti) и определения связей с минералогическим составом.

[1] Грубым образом, приближенно.

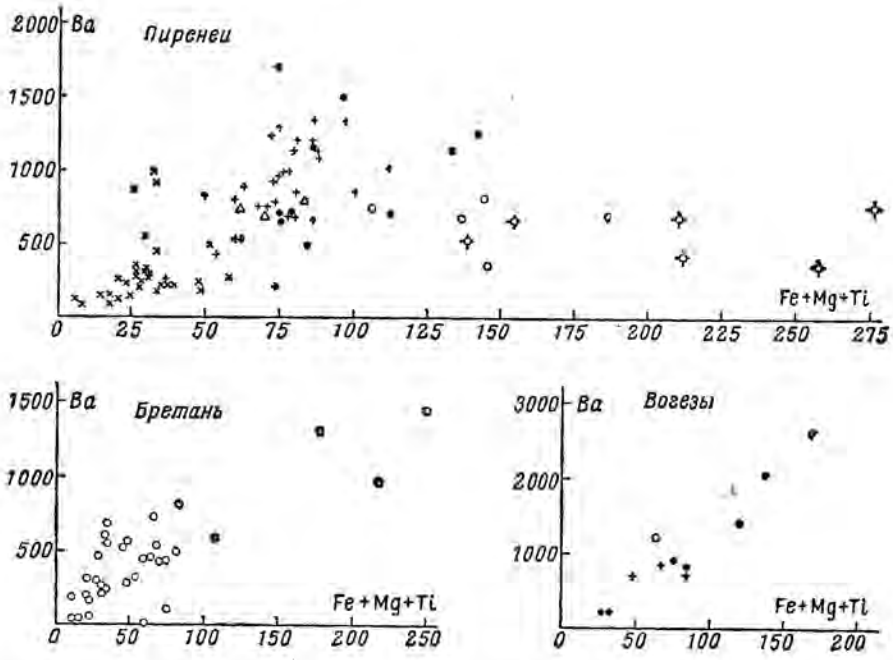


Рис. 9. Соотношения между барием и группой железо + магний + титан в некоторых французских гранитах. Обозначения те же, что на рис. 8

Напротив, графики Sr — Ca и особенно Ba — K с самым незакономерным распределением точек довольно удивительны, если принять во внимание общепринятые представления об изоморфном замещении в кристаллической решетке полевых шпатов. Действительно, существование таких замещений заключает в себе á priori корреляции, которые здесь не выявлены. Необходимы дальнейшие исследования по определению элементов в отдельных минералах породы, особенно в биотите.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СОСТАВОМ ГРАНИТОВ И СОДЕРЖАНИЕМ УРАНА

В течение многих лет в Нанси проводятся систематические исследования по распределению урана в гранитных породах. Эти исследования выполняются в тесном сотрудничестве между Центром петрографических и геохимических исследований, где породы анализируются на квантометре, и Центром радиогеологических исследований, где выполняются все измерения, относящиеся к определению урана в различных формах. Эти работы проводятся в тесной связи с Комиссариатом атомной энергии под руководством автора и Рене Коппенса, профессора радиогеологии факультета наук в Нанси и заместителя директора Центра радиогеологических исследований. Основной идеей было первоначальное изучение соотношений, которые могут существовать между общим распределением урана в кристаллическом массиве и существованием промышленных месторождений в этом же самом массиве.

Первая программа была выполнена в Вандее на массиве Мортань, и результаты этой работы уже опубликованы [10, 11, 12]. Главным результатом было выявление на периферии и на некотором расстоянии от урановосных жил зоны, в которой содержание урана заведомо ниже, чем в

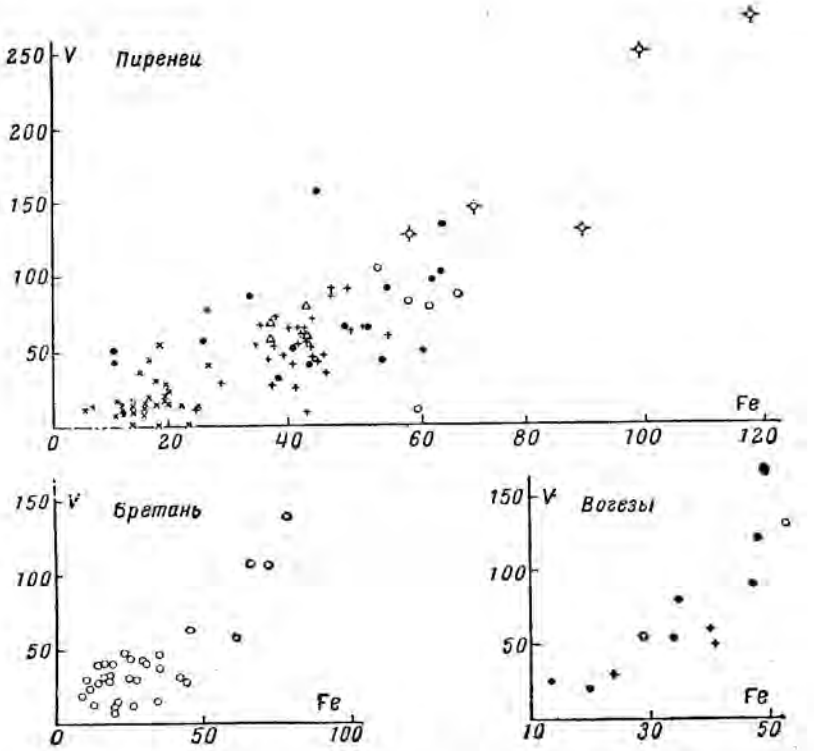


Рис. 10. Соотношения между ванадием и железом в некоторых французских гранитах. Обозначения те же, что на рис. 8

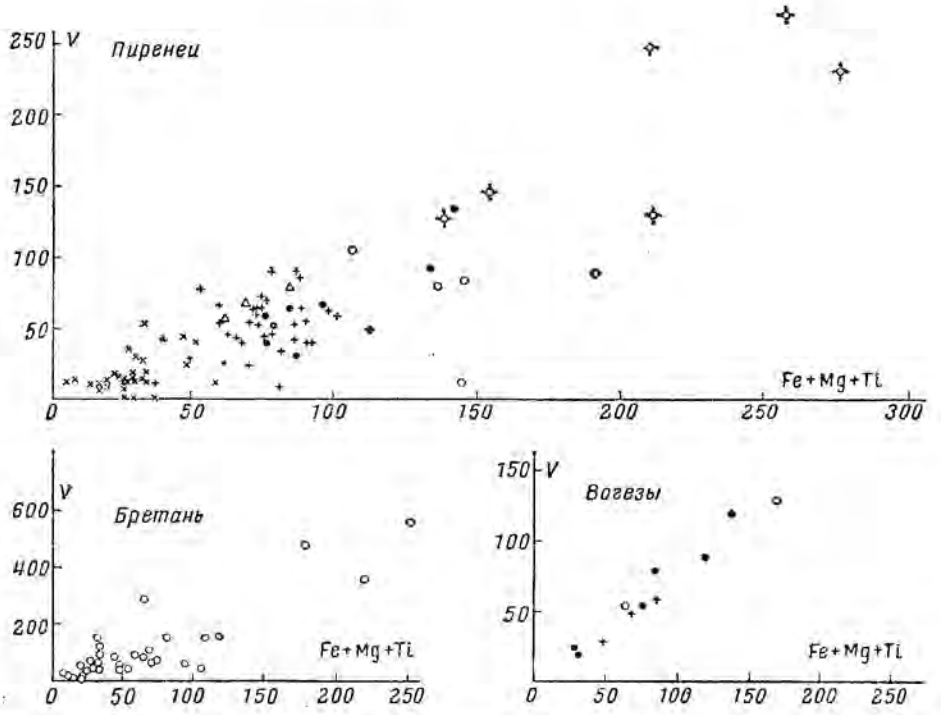


Рис. 11. Соотношения между ванадием и группой железо+магний+титан в некоторы французских гранитах. Обозначения те же, что на рис. 8

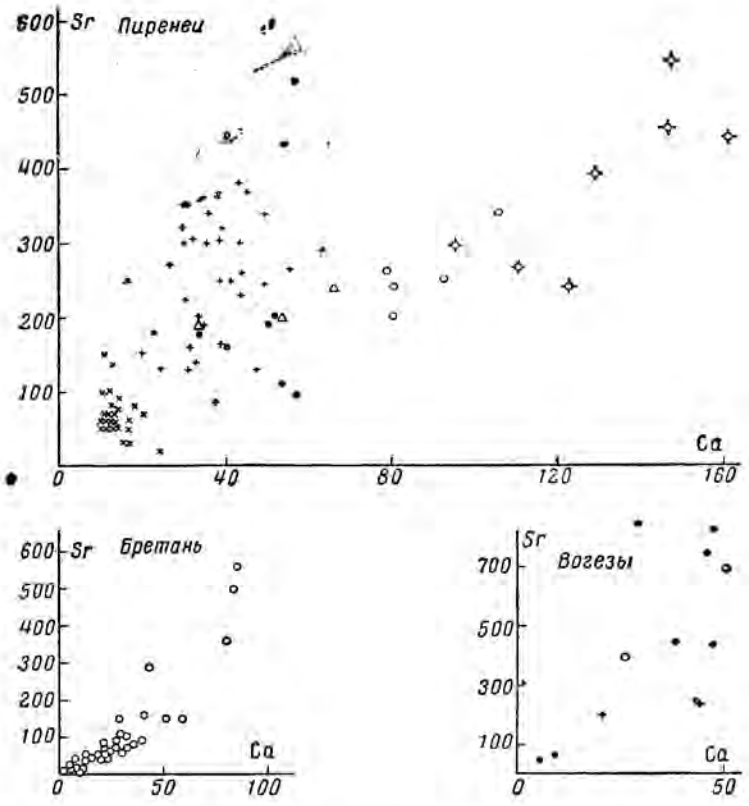


Рис. 12. Соотношения между стронцием и кальцием в некоторых французских гранитах. Обозначения те же, что на рис. 8

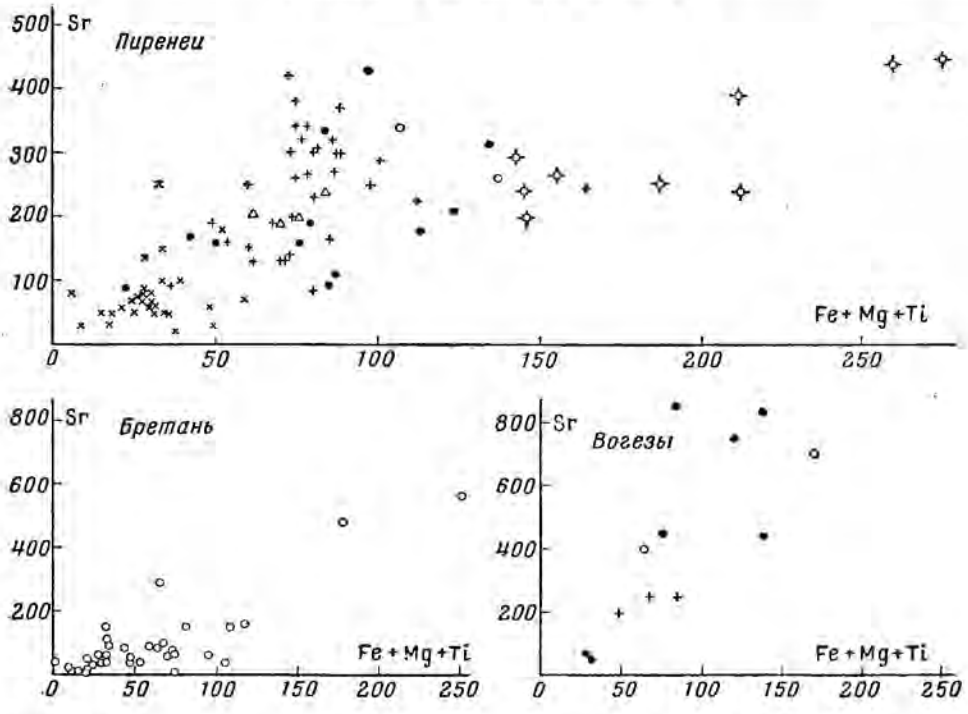


Рис 13. Соотношения между стронцием и группой железо+магний+титан в некоторых французских гранитах. Обозначения те же, что на рис. 8

обычном граните самого массива вдали от месторождения. Такой факт наводит на мысль о причинном отношении эффекта обеднения некоторой гранитной зоны, с одной стороны, и наличием концентрации урана с высоким содержанием, с другой. A priori и в рамках современного развития металлогенических идей можно думать о возможности процесса, описанного как латераль-секреционный.

Ввиду важности такого наблюдения было решено предпринять сходные исследования в провинциях Лимузен и Форé. Приведенные ниже данные, относящиеся к району Лимузен, представлены лишь как предварительное сообщение о текущей работе. Тем не менее они позволяют дать краткий обзор применяемого метода и представить общий характер проводимых исследований.

Площадь гранитных пород, которая должна быть охвачена исследованиями, по программе составляет около 400 $км^2$. Отбор проб проводится по сетке в 500 $м$, или 4 пробы на 1 $км^2$, и общее их число будет около 1600. Эти 1600 образцов явятся объектом как петрографического, так и радиогеологического исследований. Их петрографическое изучение, особенно количественный анализ, проводится в тех же самых условиях, что и для уже рассмотренных гранитов. Радиогеологическое изучение заключает в себе: а) на поверхности — измерение γ-радиоактивности счетчиком Гейгера — Мюллера; б) в лаборатории — определение общего содержания урана флюорометрическим методом, содержания «фиксированного» урана, определенного флюорометрическим методом после выщелачивания разбавленной HCl, общей α-радиоактивности порошковой пробы с помощью ядерных пластинок, изучение распределения α-радиоактивности путем авторадиографии шлифов, изучение радиоактивных включений и, наконец, установление γ-спектра с помощью 200-канального анализатора.

Таблица 3

Соотношение между кремнеземом и фиксированным ураном

Диапазон изменения содержания SiO_2, %	Среднее содержание SiO_2, %	Среднее содержание фиксированного урана, $г/т$
>75	76,05	3,99
74—75	74,17	4,82
73—74	73,35	4,71
72—73	72,39	5,41
71—72	71,48	7,06
70—71	70,56	8,53
<70	66,99	9,02

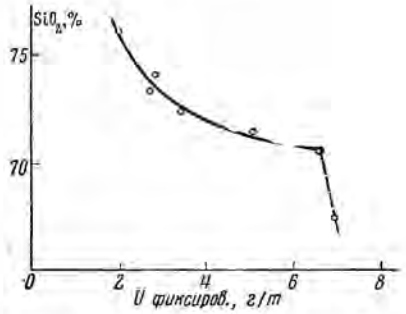


Рис. 14. График соотношения SiO_2—фиксированный уран получен взятием среднего содержания SiO_2 между 70—71%, 71—72% и т. д. и соответствующего среднего содержания фиксированного урана

Первая серия включала 336 образцов, для которых выполнены уже все анализы. Полученные результаты, хотя и частичные, приводят к неожиданным выводам. В противоположность результатам наших собственных определений в Вандее и публикациям всех других авторов в изученном районе существует фактически обратное отношение между содержанием SiO_2 и содержанием фиксированного U. Табл. 3 и рис. 14. кратко обобщают этот факт. С другой стороны, замечается параллельное повышение фиксированного U и содержания окиси железа (табл. 4 и рис. 15).

Настоящее сообщение не содержит обобщенных научных заключений, поскольку темы, которых оно касается и которые, впрочем, будут еще долго развиваться в дальнейших публикациях, различны.

Таблица 4

Соотношение между окисью железа и фиксированным ураном

Диапазон изменения содержания урана, г/т	Содержание фиксированного урана, г/т	Среднее содержание окиси железа, %
1—3	2,67	1,19
3—5	4,01	1,22
5—7	5,75	1,49
7—9	8,16	1,97
9—11	10,05	2,26
11	12,25	2,28

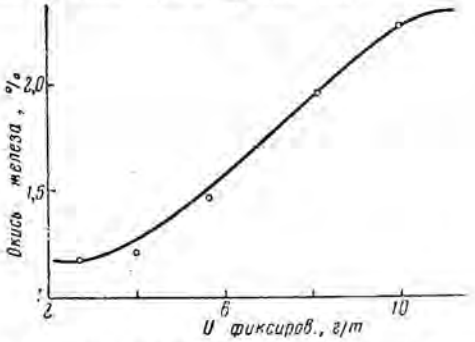


Рис. 15. График соотношения окись железа — фиксированный уран получен взятием среднего содержания фиксированного урана в интервале 1 и 3 г/т, 3 и 5 г/т, 5 и 7 г/т и т. д. и соответствующего среднего содержания окиси железа

Тем не менее автор считает, что оно кратко суммирует усилия, затраченные коллективом петрографов и геохимиков Нанси, усилия, полностью оправданные уже полученными результатами.

Центр петрографических и геохимических исследований и Центр радиологических исследований, Нанси

Литература

1. M. Clin. Etude géologique de la Haute Chaîne des Pyrénées Centrales entre Ie Cirque de Troumouse. Un mémoire, 325 p. Thèse Nancy, 1958.
2. A. Danielson, F. Lundgren, G. Sundvisk. The tape machine I, II and III. Spectrochim. acta, 1959, p. 122—137.
3. H. W. Fairbairn. Precision and accuracy of chemical analysis of silicate rocks.— Geochim. et cosmichim. acta, 1953, p. 143—156.
4. K. Govindaraju. Contribution a l'analyse spectrochimique des roches silicatées et des silicates naturels. Dosage des éléments majeurs. G. A. M. S., 1960, p. 221—245.
5. K. Govindaraju. Nouveaux progrés dans le dosage des éléments majeurs des roches par spectrométrie photo-électrique avec le quantomètre A. R. L. (sous presse).
6. A. L. Lacroix. Le granite des Pyrénées et ses phénomènes de contact. Bull., Serv. carte géol. France, 1898, **10**, N 64, p. 68.
7. A. L. Lacroix. Les granites des Pyrénées et ses phénomènes de contact.— Bull. Serv. Carte géol. France. 1900, **11**, N 71, p. 64.
8. K. R. Mehnert. Zur Geochemie der Alkalien im tiefen Grundgebirge.— Extr. Beiträge Mineral. und Petrogr., 1960, 7, p. 318—339, 10 fig.
9. K. R. Mehnert, A. Willgallis. Zum Alkalihaushalt der Granitisation im Schwartzwald an Hand flammenphotometrischer Reihenanalysen — Stuttgart, Extr. Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1957, 91, p. 104—130.
10. M. Roubault, R. Coppens. Sur la présence d'autunite de formation récente dans les granites altérés de la Région de Mallièvre-les-Epesses.—C. R. Acad. Sci., 1957, **245**, p. 101—103.
11. M. Roubault, R. Coppens. Etude radiogéologique d'une partie du Massif granitique, de Mortagne (Vendée) — Internat. Géol. Congr., XXI-e Session, Norden, 1960, pt XV. Copenhagen, 1960.
12. M. Roubault, R. Coppens. Gîtes uranifères filoniens en roches cristallines et radioactivité des roches encaissantes.— C. R. Acad. Sci., 1962, **254**, p. 393—396.
13. M. Roubault, H. De la Roche, K. Govindaraju. Sur l'analyse quantitative des roches silicatées naturelles à l'aide du spectrographe à réseau à enregistrement direct.—C. R. Acad. Sci., 1960, **250**, p. 2912—2914.
14. M. Roubault, J. Sinsou. Contribution à la mise au point des méthodes d'analyse spectroquantitative des roches cristallines silicatées. G. A. M. S., 1956, 19-e Congrès. Paris, p. 35—71.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Д. М. Шоу, Е. Ф. Крафт (Канада)

ГОМОГЕННОСТЬ И СЛУЧАЙНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ В ГЕОХИМИИ

Распространенность элементов в породе определяется законами физики и химии. Однако такие причинные связи могут быть неясными или даже вообще загушеванными ошибками опробования и анализа, а также случайными флуктуациями. В таком случае при интерпретации нужно пользоваться статистическими методами, а полученные заключения должны принять форму вероятностных соотношений. Это, несомненно, сохраняет свою силу для любой науки, но имеет меньшее значение для наук экспериментальных, в которых; а) опробование не является проблемой, б) измерения имеют высокую точность и в) случайные отклонения незначительны или могут быть сокращены. В таких случаях различия в экспериментальных результатах пытаются объяснить причинными соотношениями. В науках же описательных, в которых невозможно контролировать многие переменные, результаты носят характер предположений, и всегда существует определенная возможность того, что различие между двумя измерениями не имеет теоретического значения.

Количественное обсуждение геохимических процессов крупного масштаба (например, магматической эволюции, анатексиса, геохимического баланса) требует расчетов, основанных на использовании средних составов пород. Ценность любого полученного заключения является функцией достоверности таких средних значений, что возбуждает вопрос о гомогенности единичных фактов, на основании которых вычислялись эти средние. Например, при многих расчетах использовалась концепция «среднего сланца». Один из авторов первым получил цифры, которые были использованы для этой цели [11]. Но позже Виноградов и Ронов [1] показали, что для Русской платформы вековые колебания состава сланцев делают концепцию «среднего сланца» лишенной смысла, если эти средние величины не относить к породам определенного возраста и определенного географического района.

При опробовании на более низком уровне [1] мы можем интересоваться средним составом отдельных типов пород. Так как каждая проба состоит из различных минеральных зерен, содержащихся в разной пропорции, то ясно, что любой вывод, касающийся изменения состава от точки к точке, будет зависеть от того, как много зерен составляют пробу в данной точке.

При еще более частных задачах мы сталкиваемся с возможностью вариаций состава от точки к точке в пределах одной минеральной фазы. Исследование физических свойств минералов будет несомненно зависеть от таких колебаний, что, конечно, наиболее хорошо знакомо нам в петрографии.

[1] Т. е. при изучении объектов меньших масштабов.— *Прим. ред.*

Так как подобные колебания всегда имеют место, то мы приходим к проблеме: какой смысл нужно вкладывать в понятие гомогенности? В связи с этим возникает три специальных вопроса: а) имеет ли смысл гомогенность вообще или же каждая вещь является единственной в своем роде (в том смысле, который вкладывает в это Гераклит)? б) какое определение можно дать гомогенности? в) какое практическое значение для геохимии имеет исследование гомогенности? Эти вопросы будут обсуждены по порядку ниже, и будет показано, что существует необходимость бóльшей осторожности и строгости при геохимической интерпретации.

Авторы обязаны Дж. В. Мидлтону и У. Чесуорсу (Университет Макмастер) за ценные замечания и предложения. Некоторые из обсуждаемых результатов были получены при исследованиях, проведенных на средства Национального Исследовательского Совета Канады и Геологической Службы Канады.

ГОМОГЕННОСТЬ

При любом анализе в конце концов становится ясно, что все вещи являются единственными в своем роде и что, в частности, никакие две породы не могут иметь одинаковый состав. Однако это философское утверждение не находится ни в малейшем противоречии с положением, что все объекты можно подразделить на группы с близкими свойствами, на чем, собственно, и построено все здание современной науки и техники. При установлении таких групп с близкими свойствами мы можем дать различные определения гомогенности. Эти определения требуют введения представлений о группе или множестве объектов, каждый из которых обладает общим интересующим нас свойством, которое может быть принято как переменная (прерывная или непрерывная). Исследуемые объекты или индивидуальные явления в каждом случае будут определяться условиями и задачами изучения и должны быть либо физически, либо принципиально дискретными; например, для песка единичным может быть отдельное зерно, тогда как для обсидиана мы могли бы произвольно выбрать единичным объектом куб с ребром 1 *см*.

Гомогенность, следовательно, будет определяться в терминах множества, состоящего из единичных объектов. Если доступны для изучения все единичные объекты, то мы можем рассмотреть множество в целом, но если некоторые объекты исследовать невозможно, то мы должны выбрать образцы, изучая которые можем получить представление о всем множестве. Как указал Крамбейн [7], необходимо четко различать опробованное множество, которое мы исследуем, и искомое множество (или множество в целом), о котором мы хотим получить сведения.

Гомогенность множества можно тогда выразить как степень, в которой исследуемая переменная остается постоянной от одного объекта к другому. Представление о полной гомогенности может быть принято в случае только дискретной переменной (например, когда все зерна на пляже кварцевые). В других случаях характер гомогенности нужно определять произвольно, либо на основе теоретических представлений, либо эмпирически; в любом случае это определение может быть лучше всего сделано на основе последующего использования данного представления о гомогенности. Например, руду, состоящую только из зерен самородного золота и кварца, можно считать гомогенной, если она разрабатывается тоннами, тогда как тот же материал будет в значительной степени негомогенным, если единичной пробой выбрать куб с размером ребра 10 *мк*. Очевидно, что мы имеем дело с распределением результатов опробования, и поэтому наиболее подходящей мерой гомогенности является дисперсия распределения. Эту дисперсию можно считать результатом случайных, или непредсказываемых вариаций, которые накладываются на любую причинную модель, выбранную нами для объяснения происхождения данного множества зна-

чений. К сожалению, мы никогда не можем получить несмещенную оценку дисперсии множества σ_g^2, так как любое экспериментальное измерение подвержено случайным ошибкам, которые определяют дисперсию анализа σ_a^2. Тогда наблюдаемая дисперсия σ^2 будет равна или почти равна сумме $\sigma_g^2 + \sigma_a^2$, и ясно, что мы не можем говорить о геохимической дисперсии, по величине меньшей, чем σ_a^2.

Следовательно, мы должны признать, что с эмпирической точки зрения нужно различать два уровня гомогенности:

1. Исследуемое множество может считаться гомогенным (тип I), если его оцененная (выборочная) дисперсия s^2 не превышает значительно рассчитанную дисперсию s_a^2 аналитической ошибки.

2. Если на уровне типа I данное множество гетерогенно, то можно получить имеющую большое значение оценку геохимической дисперсии s_g^2; если эта дисперсия вызывается только случайными (т. е. такими, которые невозможно предсказать или классифицировать) флуктуациями, то говорят, что для этого множества характерна гомогенность типа II.

Если исследуемое множество можно характеризовать гомогенностью типа I, то это не исключает возможности гетерогенности типа II, или гетерогенности на геохимическом уровне. Однако такая гетерогенность замаскирована аналитической ошибкой. Гетерогенность, имеющую геохимическое значение (например, гетерогенность, отражающую региональные вариации или различия между отдельными пробами), можно считать значимой только тогда, когда опробованное множество гетерогенно на обоих уровнях.

Определение (1), приведенное выше, имеет преимущество, которое заключается в независимости от масштаба и, следовательно, от уровня опробования, недостаток его, заключающийся в зависимости от точности аналитического метода, искупается, однако, фиксированием внимания на важности учета аналитических ошибок до интерпретации химических данных. Как будет показано, это освобождает нас от излишних расчетов и предохраняет от выявления ложных тенденций. Определение (2), однако, явно зависит от способа опробования.

В нашем обсуждении часто будет более удобно исследовать отношение стандартного отклонения к среднему значению ($s/\bar{x}$), что позволяет сравнивать элементы с различным абсолютным значением распространенности. Это отношение является коэффициентом вариации (C, в %) и обычно (хотя и не всегда) будет служить вместо дисперсии.

НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ПРИНЦИПА ГОМОГЕННОСТИ К ПОРОДАМ

Приведенные выше эмпирические определения гомогенности приводят к необходимости представлять геохимические исследования в форме статистических моделей, доступных для дисперсионного и регрессионного анализов, если требуются количественные результаты, как это стало уже давно обычным в других индуктивных науках, таких, как биология и психология. Однако в настоящее время в геохимических статьях очень редко можно встретить недвусмысленные оценки ошибки как существенные части исследования. Вследствие этого обоснованность многих выводов делается сомнительной.

Сначала рассмотрим гомогенность гранита. Колонки 2—4 табл. 1 показывают значения среднего арифметического $\bar{x}$, дисперсии V и коэффициента вариации C для отдельных окислов в стандартном французском граните GR, полученном в E. N. S. G., Нанси [1]. Эти цифры были рассчитаны из

[1] Я обязан М. Рубо, директору Высшей национальной школы прикладной геологии (E. N. S. G), за разрешение использовать эти данные.

Таблица 1

Статистика для некоторых гранитов

Компоненты	Гранит Сенон, GR			Гранит Мортань		Гранит Мурн, G2				
	$\bar{x}$	V	C	$\bar{x}$	C	$\bar{x}$**	C_a***	C_t**	P	C_g
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO_2	65,38	0,7345	1,3	72,18	2,5		—	—		
TiO_2	0,64	0,003445	9,1	0,16	44	0,11	1,6	14,3	99	14,2
Al_2O_3	14,94	0,2499	3,3	15,35	7,6	12,12	2,0	3,4	80	2,8
Fe_2O_3*	4,28	0,05738	5,6	1,96	34	1,34	2,4	16,1	99	15,9
MnO	—	—	—	—	—	0,02	3,8	16,1	98	15,7
MgO	—	—	—	—	—	0,09	2,4	32,7	99	32,6
CaO	2,58	0,04777	8,5	0,82	34	0,46	2,4	27,9	99	27,8
Na_2O	3,71	0,01704	3,5	2,95	23	3,21	—	8,4	—	
K_2O	4,45	0,02531	3,6	4,69	13	4,79	—	4,1	—	

x и V даны в вес. %; C — в процентах; — данные отсутствуют

* Общее содержание железа.
** Рассчитан по данным 21 анализа Брауна и Раштона [2], за исключением MnO, MgO, для которых имеется только 20 и 18 анализов, соответственно.
*** Рассчитан по данным Брауна и Раштона ([2], табл. 2).

128 анализов, выполненных в Нанси, по одному спектральному и одному быстрому химическому определению для каждой из 64 проб. Эти 64 пробы были получены троекратным делением, каждый раз на 4 части, одного крупного образца сенонского гранита, взятого из карьера. Дисперсия таким образом является следствием трех переменных компонент: а) негомогенности самого гранита; б) ошибки квартования; в) аналитической ошибки двух независимых методов. Полное исследование этих результатов подготовлено к печати (Шоу и Рубо, де Ла Рош и Говиндараджу), но цифры, приведенные здесь, служат указанием приблизительного верхнего предела измеримой гомогенности для группы анализов гранитов. Конечно, можно несколько уменьшить дисперсию строгим контролем аналитических методов, но вообще кажется бессмысленным делать какие-либо геохимические выводы, касающиеся, например, поведения Na_2O в группе анализов гранитов, для которых C_{Na} порядка 2 или 3%.

В этом примере использовались абсолютные значения дисперсии, но для сравнения множеств, имеющих различные средние значения, более полезны коэффициенты вариации C. Во многих случаях расчеты целесообразно проводить с логарифмами концентраций, но для целей настоящей работы это не обязательно.

В колонках 5 и 6 табл. 1 приведены значения $\bar{x}$ и C для 119 спектральных анализов гранитов Мортань, Бретань [1], также выполненные в лаборатории E. N. S. G. В этом случае образцы были взяты из различных участков тела мусковит-биотитовых гранитов, слагающих большую часть массива, и дисперсия включает, таким образом, компоненту, представляющую региональные колебания состава гранита. Эта компонента может служить мерой гомогенности опробованного множества, но ее нельзя получить непосредственно. Если, однако, аналитические ошибки близки к ошибкам, рассмотренным в предыдущем случае, что является приемлемым допущением, то, сравнивая значения C в колонках 4 и 6 табл. 1, мы можем зак-

[1] Сведения по геохимии этого массива были приведены Рубо и Коппенсом в 1960 году [9], но они не включали использованные здесь результаты анализов, которые были любезно предоставлены автору профессором Коппенсом, Нанси.

лючить, что для серии анализов гранитов Мортань характерен бо́льший разброс значений, что мы и могли ожидать. Интересно отметить, что гранит, по-видимому, менее гомогенный для элементов, концентрация которых в породах меньше, что тоже следует ожидать на основании эмпирического материала: этот эффект не противоречит тому, что некоторые аналитические методы менее точны для элементов с малой концентрацией, но это, однако, не относится к спектральным методам. Вообще следует полагать, что породы должны быть менее гомогенными в отношении элементов, которые в основном концентрируются в одной из менее распространенных фаз, и эти элементы лучше всего будут отражать любые региональные тенденции изменения состава.

Однако мы не можем исследовать региональную природу негомогенности гранитов Мортань, не изучив вариаций содержания элементов в связи с географическими координатами проб. Статистическая обработка этого рода может быть сделана субъективно или же с использованием двухпараметрического регрессионного анализа, как это описано в работах Олдхэма и Сазерленда [8], Де Люри [4], Гранта [5], Крамбейна [6] и особенно Уиттена (многочисленные статьи, например [13, 14]). Однако прежде чем пользоваться этими методами, необходимо быть уверенным, что данные показывают негомогенность на уровне типа I.

Мы разберем с этой точки зрения пример, приведенный Уиттеном. Уиттен [13] рассчитал для гранита G2 горы Мури систематические изменения для его компонентов по данным 21 анализа, приведенных в работе Брауна и Раштона [2], хотя эти авторы пришли к выводу, что гранит G2 является «существенно однородным телом» ([2], стр. 198). Уиттен показал, что рассчитанные систематические изменения «позволяют предположить высокое относительное содержание Na_2O, Al_2O_3 и CaO в северо-восточной части района» ([13], стр. 643), но указал на низкий уровень достоверности этих тенденций. Рассмотрим это противоречие.

В колонке 8 табл. 1 приведены значения C_a (аналитической ошибки) для 4—5 параллельных анализов, рассчитанные по данным работы Брауна и Раштона ([2], табл. 2). Используя эти цифры и средние значения анализов индивидуальных образцов (21, за исключением Mn, Mg), можно очень просто рассчитать выборочную дисперсию s_a^2, характеризующую дисперсию анализа (σ_a^2) для каждого элемента. В колонке 9 (табл. 1) даны значения общих коэффициентов вариации C_t, полученные по данным общей дисперсии s_t^2, рассчитанным по n индивидуальным образцам. Ожидаемое значение суммарной дисперсии равно $n\sigma_g^2 + \sigma_a^2$, где σ_g^2 — геохимическая дисперсия (n нужно принять равным единице), а отношение $F' = s_t^2/s_a^2$ служит основанием для суждения о том, отличается ли σ_g^2 значительно от нуля, что можно сделать, используя таблицы F-распределения с соответствующим числом степеней свободы. В колонке 10 показаны уровни значимости (вероятность, в процентах) отрицания гипотезы, что σ_g^2 равна нулю, а в колонке 11 приведены оценки $s_g^2 = (s_t^2 - s_a^2)$, выраженные через коэффициенты вариации C_g. Из этих данных следует, что во всех случаях, кроме Al_2O_3, содержание элементов характеризуется значительными геохимическими вариациями. Следовательно, этот гранит не показывает гомогенности типа I; таким образом, тенденции, полученные Уиттеном, имеют некоторую достоверность и указывают на негомогенность типа II. Проверка показывает, что это заключение сохраняет свое значение и для щелочей, если принять для них C_a в пределах 2—5%, что не кажется далеким от истины. Интересно отметить еще раз, что элементы, содержащиеся в наибольших количествах (в данном случае алюминий), показывают наименьшие относительные вариации.

Этот пример иллюстрирует способ эмпирической проверки исследованного множества на гомогенность в тех случаях, когда точный анализ модели дисперсии не производится, но приводятся соответствующие сведения, касающиеся аналитических ошибок. При таком подходе были сделаны различные допущения, и поэтому мера гетерогенности типа II (C_g) менее надежна, чем в случае, когда ставится и решается экспериментальная задача. Несмотря на это такие расчеты имеют смысл из-за очень большой ограниченности данных, касающихся дисперсии геохимических множеств, а эти данные потенциально полезны для геологической интерпретации условий генезиса.

Последнее замечание касается низкого доверительного предела, полученного Уиттеном для региональных систематических колебаний содержания изученных компонентов, который мог бы возникнуть вследствие различных причин: а) аналитических вариаций, накладывающихся на региональные колебания; б) недостаточного количества данных; в) недостаточного количества членов высших порядков; г) реального отсутствия региональных колебаний (т. е. гомогенности типа II). Было показано, и здесь это важно отметить, что существенное значение имеет первый фактор (а), но его влияние может быть значительно уменьшено в будущих исследованиях повторными анализами каждой опробованной точки и расчетом систематических колебаний уже на основе средних значений. Этот путь требует очень большой работы, но он должен привести к большей достоверности результатов. Второе соображение касается фактора (г): нет никаких априорных причин считать, что исследуемое множество такого рода должно характеризоваться систематическими региональными вариациями, если только на это не указывают теоретические соображения, например, данные по геологическим закономерностям района, унаследованные позже гранитами. Некоторые типы магматической эволюции, например, могли бы приводить скорее к случайному характеру распределения (т. е. непредсказываемому) как следствию локальных колебаний температуры и диффузии на небольшие расстояния в течение кристаллизации, как это может происходить также и при некоторых метасоматических процессах.

В качестве последнего примера геохимического исследования породы рассмотрим состав граувакк, приведенный в работе Вебера и Мидлтона [12]. Точность анализов 63 граувакк и аркозов приведена в табл. 2, колонке 2 ([12], табл. 3). Для исследования вариаций содержания рассеянных элементов в отдельных слоях были выполнены анализы образцов,

Таблица 2

Коэффициенты вариации для аналитической ошибки (C_a) и колебаний концентрации в пределах отдельных горизонтов (C), граувакк Норманекилл, по Веберу и Мидлтону [12] (в %)

Компоненты	C_a	C	Вероятность	Компоненты	C_a	C	Вероятность
1	2	3	4	1	2	3	4
B	19,4	10	нз *	Mn	11,1	12	нз
Ba	12,6	12	нз	Ni	8,4	10	нз
Co	9,0	21	>95	Sc	11,3	12	нз
Cr	13,5	15	нз	Sr	13,2	15	нз
Cu	14,6	15	нз	Ti	7,5	22	>99
Ga	12,4	44	>99	V	11,8	12	нз
Mg	8,9	23	>95	Zr	7,6	33	>99

* нз—вариации незначимые.

Таблица 3

Содержание некоторых рассеянных элементов в пяти зернах скаполита по результатам трехкратных анализов (г/т)

Элементы	Ni	Zr	Sr	Ba	Ga	Ti	Mn	Be	B
Чувствительность зерна	5	10	3	10	10	3	10	1	10
1	Не опр.	8	1000	47	26	200	76	6,0	13
	»	10	640	35	19	200	71	7,8	14
	»	12	760	68	36	200	84	6,3	12
2	13	100	640	38	23	95	125	6,2	26
	8	110	700	37	23	140	130	9,4	24
	13	90	640	41	20	115	125	9,6	13
3	Следы	52	660	33	24	48	82	6,6	18
	»	46	600	36	22	47	73	12	14
	»	52	580	26	18	43	71	8,1	13
4	Не опр.	Не опр.	610	36	24	58	105	4,1	29
	»	»	660	35	21	52	100	6,8	15
	»	»	610	42	20	62	100	6,4	14
5	»	»	980	103	26	165	62	8,1	13
	»	»	610	50	23	125	66	9,0	14
	»	»	660	49	25	130	78	7,9	14

Примечание. Не были определены: Co, V, Cr, Pb, Ag, Sc.

взятых из верхней, нижней и средней части каждого из одиннадцати слоев. Полученные средние значения коэффициентов вариации показаны в колонке 3, табл. 2 ([12], табл. 17). Колонка 4 табл. 2 показывает результаты проверки значимости колебаний содержания элементов, как это было сделано и в предыдущем случае. Видно, что для всех элементов, кроме Co, Ga, Mg, Ti и Zr, колебания, наблюдаемые в пределах одного слоя, не отличаются от аналитической ошибки, и дальнейшее геохимическое обсуждение их неоправдано. Очевидно, что способ проверки, предложенный здесь, мог бы избавить от ненужной кропотливой работы по статистическим расчетам для установления существенных различий в пределах одного слоя.

НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ПРИНЦИПА ГОМОГЕННОСТИ К МИНЕРАЛАМ

Большие успехи петрологии за последние 50 лет связаны главным образом с применением термодинамики, и в частности правила фаз, как к экспериментальной работе, так и в исследованиях, посвященных интерпретации природных данных. Однако этот успех привел к некоторым сверхупрощениям, одним из которых является игнорирование колебаний состава индивидуальных твердых фаз. Если правило фаз применять строго химически, то каждое зерно определенного минерала нужно считать гомогенным, с одной стороны, в пределах самого зерна, а с другой,— в отношении всех зерен этого минерала. Отсутствие гомогенности, превышающей пределы случайных колебаний (т. е. типа II), должно свидетельствовать об отсутствии равновесия. Этому вопросу уделялось очень мало внимания, за исключением случаев, когда эта гетерогенность является слишком очевидной, как, например, в обычных случаях зональности минералов низкой симметрии (плагиоклазы) или сильно окрашенных минералов (турмалин).

Для исследования возможных колебаний состава минералов от зерна к зерну в породе были отобраны пять зерен скаполита через интервалы приблизительно 2 *см* из грубозернистого кальцит-флогопит-пироксен-скаполитового скарна из района Глеморген, Онтарио. Каждое зерно было раздроблено, посторонние минералы (пироксен, флогопит) удалены ручной отборкой, и порошок минерала анализировался спектральным методом на многие рассеянные элементы. Скаполит образует зерна до 2 × 1 *см*, серого цвета, стекловатые; посторонние включения хорошо видны, что позволило выбрать для исследования максимально чистые зерна. Следовательно, загрязнением можно пренебречь.

Результаты трехкратного анализа этих пяти зерен приведены в табл. 3. Эмпирическая проверка позволяет предположить, что несмотря на аналитические ошибки имеются реальные вариации в содержании некоторых элементов от зерна к зерну; особенно заметно повышение концентрации циркония и марганца в зерне 2 и уменьшение концентрации титана в зернах 3 и 4.

Для проверки реальности этих и других, менее четких предположений о гетерогенности типа II был выполнен анализ дисперсии. Табл. 4 показывает результаты сравнения оценки общей аналитической дисперсии (в пределах отдельных зерен) с оценкой дисперсии, полученной для отклонений средних значений концентрации каждого элемента в зернах от общего среднего (для всех зерен). Отношение F этих двух оценок должно подчиняться F-распределению в случае, если геохимическая дисперсия равна нулю.

Полученные данные показывают, что для титана и марганца невероятно, чтобы различия оценок были связаны со случайными причинами, и мы должны заключить, что зерна содержат различные количества этих элементов; по-видимому, то же можно отнести к цирконию и никелю. Однако для Sr, Ba, Ga, Be и B не имеется никаких доказательств различия, и эти множества показывают гомогенность типа II.

Таблица 4

Анализ дисперсии содержания элементов в пяти зернах скаполита

Элементы	Оценка дисперсии		F	Значимость, %
	между зернами	в пределах одного зерна		
Sr	19867	15533	1,28	нз
Ba	596,5	255,7	2,33	нз
Ga	17,83	18,40	0,97	нз
Ti	11921	203	59	>99
Mn	1740	32,7	53	>99
Be	5,278	2,961	1,78	нз
B	38,25	25,50	1,50	нз

$F_{4;\ 10;\ 0,10} = 2,61$

Путем дальнейших проверок мы могли бы различить зерна, отличающиеся друг от друга по содержанию титана и марганца, но это можно сделать и без специального исследования. Поскольку вариации содержания этих элементов не параллельны друг другу, то невероятно, чтобы они были связаны с включениями. По-видимому, можно сделать вывод, что внешне подобные зерна минерала в данной породе могут отличаться по содержанию рассеянных элементов. Это важно по двум соображениям.

Прежде всего эти колебания заставляют нас быть осторожными в отношении предположения о том, что отдельное зерно может быть адекватным представителем минерала. Это будет иметь особое значение при изучении соотношения таких свойств, как размеры элементарной ячейки или показатель преломления, и химического состава, если подобные колебания существуют и для главных компонентов.

Во-вторых, эти различия указывают, что процесс образования скарнов, в которых залегают исследованные зерна, не приводит к кристаллизации гомогенной скаполитовой фазы. Более детальное обсуждение выводов, вытекающих из этого положения, мы отложим до рассмотрения вариаций состава в пределах одного зерна.

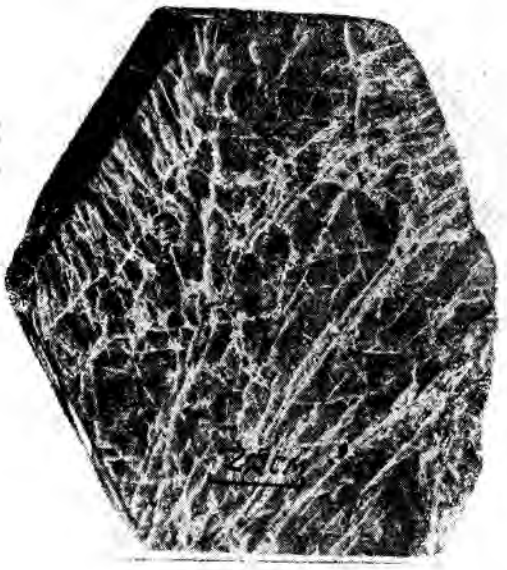


Рис. 1. Кристалл апатита

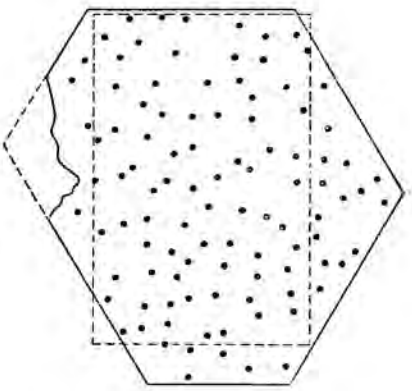


Рис 2. Места взятия проб на поверхности кристалла апатита. Пунктирной линией очерчена область, описание исследований которой дается в тексте

Последний пример ставит вопрос, какого рода вариации состава могут существовать в кажущихся гомогенными монокристаллах. Эта сторона проблемы была изучена одним из авторов (Cruft, [3]).

Для исследования был выбран крупный призматический кристалл апатита (11 × 14 × 15 *см*), найденный Шоу в радиоактивных скарнах (зона Белисл, урановый рудник Патс) на участке 18, ряд IV в районе Хаддерсфилд, округ Понтиак, Квебек [10]. Кристалл имеет зеленую окраску и кажется по внешним признакам гомогенным, но разбит многочисленными тонкими трещинками под малыми углами к базальному сечению.

Для высверливания в образцах цилиндрических кернов диаметром 3,4 *мм* и длиной 15 *мм* по специальному заказу авторов компанией J. K. Smit a. Sons Ltd. был сконструирован миниатюрный алмазный бур. Этим буром на базальной поверхности кристалла апатита было взято 103 пробы, расположенные приблизительно по центрам квадратов с ребром 1 *см*. Кристалл апатита и бур показаны на рис. 1 и 3, а распределение индивидуальных проб в кристалле — на рис. 2.

Каждый керн был раздроблен, и чистота полученного порошка от посторонних включений проверялась под петрографическим микроскопом. Обычно присутствуют редкие зернышки кальцита, флюорита и флогопита (в порядке уменьшения их количества), но за редким исключением (одна или

две пробы, в которых были найдены крупные включения, затем удаленные из материала) загрязнение очень незначительное.

Затем каждая проба трижды анализировалась спектральными методами (см. статью Крафта, [3]) на Si, Al, Fe, Mn, Y, Ce и La. Полученные средние значения концентрации каждого элемента в каждом керне были нанесены на схему поверхности кристалла и по этим данным была построена «карта», для того чтобы выяснить, существуют ли какие-либо закономерные вариации состава. Так как каждый керн имел длину в среднем 8 *мм*, полученная диаграмма не является строго двумерной, а отражает поведение каждого элемента в пластинке кристалла указанной толщины. Полностью результаты этого исследования будут опубликованы в другом месте, здесь же мы рассмотрим поведение церия.



Рис. 3. Кристалл апатита в положении, подготовленном для высверливания

Предварительные результаты показали,что из всех изученных элементов максимальные колебания концентрации характерны для церия. Для этого элемента были построены «субъективные» диаграммы изолиний концентрации четырьмя различными лицами (рис. 4). В свете этих довольно противоречивых результатов было решено использовать уравнение двумерной многочленной ортогональной регрессии, чтобы получить объективные данные о том, существуют ли какие-либо систематические вариации содержания церия в пределах этой базальной пластинки.

Подобные диаграммы, построенные для распределения включений кальцита, флюорита и слюды, показывают иную картину, чем для церия. Это служит свидетельством, что церий должен входить в апатит. Для анализа был выбран прямоугольный участок кристалла, показанный пунктирной линией на рис. 2. К сожалению, еще не получены данные для одной пробы, и для этой точки было принято значение концентрации церия, равное среднему из четырех ближайших точек. Для всего выбранного участка была построена еще одна субъективная диаграмма одним из авторов (Шоу, рис. 5).

Прежде чем проводить регрессионный анализ, необходимо, однако, убедиться, что в данном случае существует гетерогенность типа I. С этой целью был выполнен анализ дисперсии 228 индивидуальных анализов для 76 кернов, представляющих 77 точек, что позволило сравнить оценку общей для всех анализов дисперсии аналитической ошибки трех параллельных определений с оценкой дисперсии, полученной для отклонения 76 средних значений от общей средней величины $\bar{x}_{...}$. Индивидуальные анализы здесь не воспроизводятся, но средние значения даны в табл. 5. Анализ дисперсии приведен в табл. 6, из данных которой следует, что колебания средних значений значительно превышают величину, которую можно было бы объяснить аналитическими ошибками. В табл. 6 показаны также оценки коэффициентов вариации C_g и C_a. Если повторные анализы не были выполнены и за среднее значение приняты значения единичных определений, то коэффициент вариации C будет равен 9,0%; близость этой величины и C_g (=8,3) указывает на небольшое влияние аналитической ошибки.

Таблица 5

Средние значения содержания церия (x_i), в г/т, для точек, показанных на выбранном прямоугольном участке (рис. 5)

	3	4	5	6	7	8	9
A	8400	7320	6390	8830	7890	8680	7780
B	7980	8170	8710	8770 *	8410	8380	9210
C	7620	7250	9300	9110	7590	7720	7750
D	9050	7800	6700	8390	8380	8090	8560
E	8500	8920	7980	8300	8550	7740	8720
F	8710	7970	7640	8760	8690	7680	8040
G	7740	7190	7990	8650	6510	8200	7500
H	8000	9230	8740	8010	9140	9370	6720
I	8840	7520	8440	8250	8710	8820	7070
J	8010	8910	7830	9400	7960	8630	7930
K	9650	9640	9220	7910	7570	7580	6690

* Этот образец не был проанализирован: принятое значение является средним из четырех соседних анализов.

$\Sigma\bar{x}_i = 63200$; $\bar{x}_{..} = 8208$ г/т; $\Sigma\bar{x}_i^2 = 52\,285\,574$

Таблица 6

Анализ дисперсии трехкратных анализов 76 кернов апатита на содержание церия (в г/т)

Проведенный анализ дисперсии	Число степеней свободы	Квадрат среднего значения	F	Значимость	Оцениваемая дисперсия
Между различными кернами	75	1 636 500	6,75	>99%	$\sigma_a^2 + 3\sigma_g^2$
В пределах одного керна	152	242 500			σ_a^2
Всего . . .	227				

Оценка
$\sigma_g^2 = s_g^2 = 464\,700$: $s_g = 682$; $C_g = 8{,}3\%$;
$\sigma_a^2 = s_a^2 = 242\,500$; $s_a = 492$; $C_a = 6{,}0\%$;
$\bar{x} = 8200$ г/т

Регрессионный анализ был выполнен на дисковой счетной машине Бендикс G15 с использованием метода Де Люри [4] и с допущением, что каждое среднее значение представляет центральную точку ячейки квадратной сетки, что позволяет рассматривать эти данные в равномасштабных координатах. Результаты анализа дают так называемую z^2-матрицу, показанную в табл. 7, в которой член в левом верхнем углу (z_{00}^2) равен $77\bar{x}_{..}^2$, а последующие члены по диагонали сверху слева вниз направо представляют собой многочлены степени 1, 2, 3 и т. д.; четыре левых верхних члена не округлены. В случаях, когда вариации могут быть представлены такими многочленами, можно выбрать путем проверки значимые члены, которые являются значительно большими, чем незна-

чимые, расположенные вправо вниз от первых и соответствующие случайным колебаниям. В данном случае и путем проверки и путем контроля, предложенного Грантом [5], найдено, что никакие члены не являются значимыми. Даже член, линейный по отношению к x и y ($z_{11}^2 = 43{,}764$), составляет только 17% общей суммы квадратов отклонения от общего среднего значения.

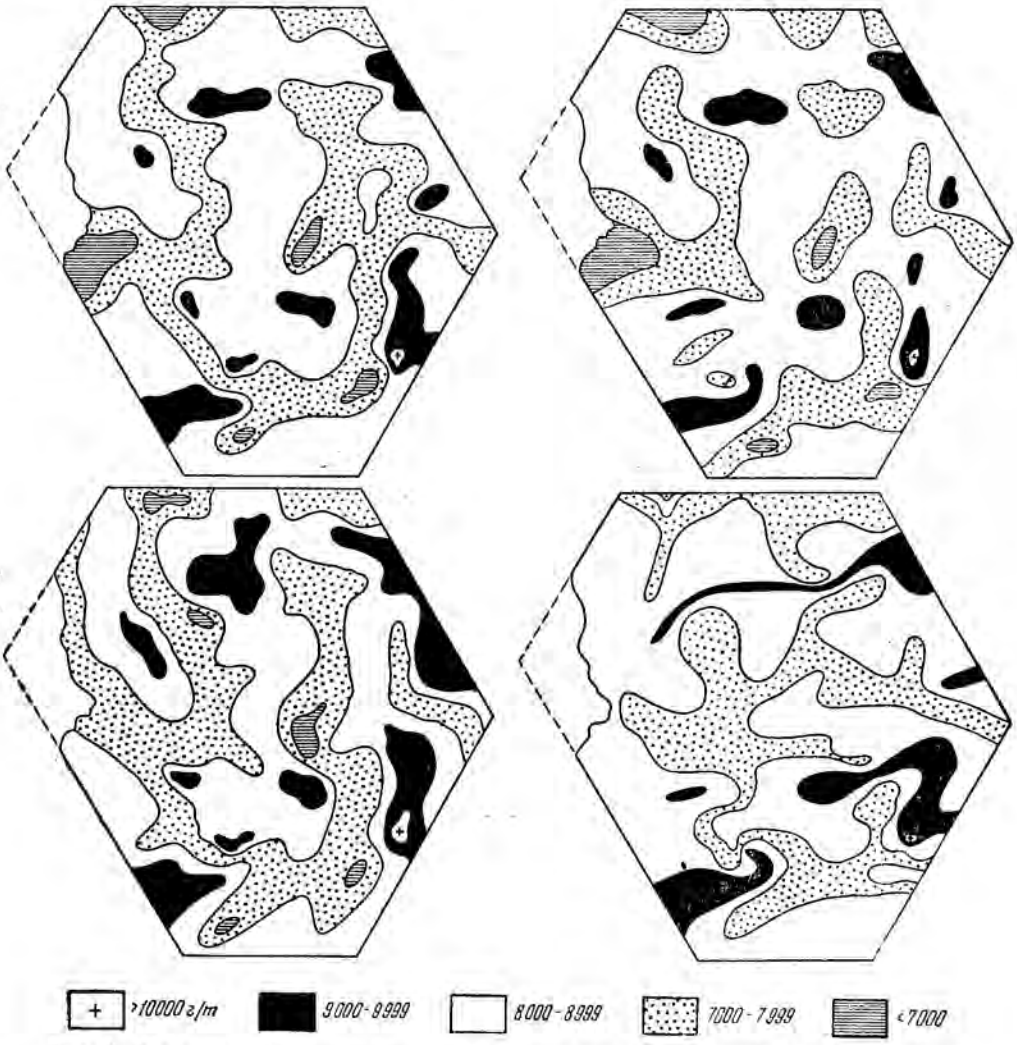


Рис. 4. Изолинии содержания церия в кристалле апатита, выполненные четырьмя различными лицами

Из этих данных, следовательно, можно сделать вывод о том, что изученный кристалл характеризуется гомогенностью типа II, а изолинии на рис. 4 и 5 не соответствуют простым алгебраическим функциональным соотношениям. Несмотря на колебания содержания церия от точки к точке кристалл является гомогенным, а значение $C_g = 8{,}3\%$ для средних значений является степенью этой гомогенности в данном примере.

Можно сделать некоторые краткие замечания, касающиеся значения этого незакономерного распределения содержания церия.

Если кристалл растет из многокомпонентного раствора, то определенное структурное положение может быть занято несколькими металлами,

в том числе и главным элементом, в данном случае кальцием. Степень замещения кальция рассеянным элементом (церием) определяется хорошо известными принципами физической химии и при постоянных значениях интенсивных параметров будет функцией содержания церия в растворе. Физически невозможно, чтобы состав раствора менялся от точки к точке, пока он не становится настолько вязким, чтобы препятствовать легкой диффузии. Однако последнее не кажется вероятным для случая пегматитовой кристаллизации. Такие растворы могли бы только привести к вариациям содержания церия в кристалле как следствию кристаллизационной дифференциации с образованием правильной зональности. Колебания состава, наблюдаемые в исследованном случае, могут быть вызваны только ростом сложных скелетных и неправильных зародышей, который сопровождался бы возникновением правильной зональности. Однако трудно представить, чтобы рост таких неправильных зародышей мог привести к образованию почти идеальных гексагональных призм: Поэтому мы не можем принять гипотезу, что кристалл рос в свободной среде, со всех сторон питаемый одинаковым раствором.

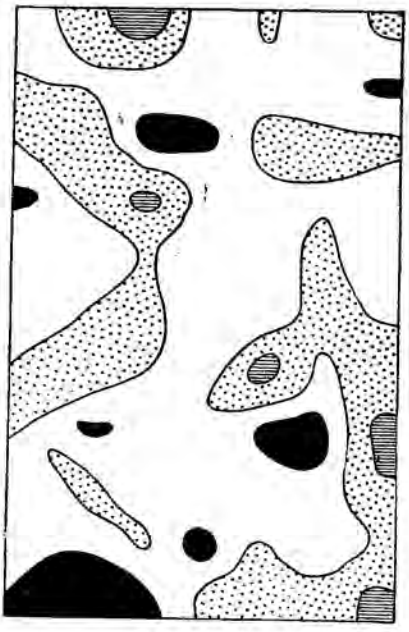


Рис. 5. Изолинии содержания церия на площади, выбранной для регрессионного анализа (показана пунктиром на рис. 3)

Для того чтобы могло возникнуть такое незакономерное неравновесное распределение, церий должен захватываться в апатит прежде, чем диффузионные процессы успеют полностью выровнять концентрацию вокруг всего кр сталла. Это, по-видимому, предполагает два условия:

Таблица 7

Члены дисперсии (z^2) для многочленов, рассчитанные в результате регрессионного анализа ($\times 10^{-3}$ и округленные)

← y степень многочлена	Степень многочлена x →						
	0	1	2	3	4	5	6
0	51 873,247	9,594	4	10	1	1	14
1	2,727	43,764	5	0	19	1	2
2	0	6	0	0	1	1	2
3	2	11	4	21	5	1	3
4	6	10	9	1	0	4	1
5	0	3	6	7	2	15	9
6	2	6	1	11	3	2	4
7	13	0	5	3	1	10	13
8	3	1	3	0	13	6	2
9	11	1	12	5	9	2	5
10	4	0	0	9	0	9	1

а) быстрый рост из такого небольшого количества раствора, что в данный момент в нем может находиться только малая часть будущего кристалла апатита; б) незакономерное распределение церия в объеме, теперь занятом кристаллом апатита, еще до образования последнего. Эти условия требуют, чтобы апатит образовался при перекристаллизации первичной породы, содержащей зерна цериевого минерала, например ортита. Неизвестно, был ли в этой породе апатит, но если это было так, то современный пегматитовый скарн представляет продукт перекристаллизации тонкозернистого скарна такого же состава. С другой стороны, небольшое количество необходимых компонентов, таких как фосфор, может быть привнесено в породу небольшими порциями флюидной фазы, и в таком случае процесс перекристаллизации может сопровождаться метасоматическими явлениями.

Этот единичный пример показывает интересные возможности исследования механизма кристаллизации. С этой точки зрения целесообразно изучить другие по внешним признакам гомогенные кристаллы, в частности, пироксенов, топаза, кальцита и гипса.

Выводы

Можно рекомендовать геохимикам больше внимания уделять выяснению смысла, вкладываемого в понятие гомогенности, что позволит, с одной стороны, получить лучшие количественные оценки достоверности интерпретации наблюдаемых фактов, а с другой, непосредственно изучать геохимические процессы. Представляется вероятным, что металлы, которые В. И. Вернадский много лет назад назвал «рассеянными элементами», будут непрерывно поставлять ценные сведения для интерпретации химии земной коры.

Университет Мак Мастер, Хамильтон, Онтарио

Литература

1. А. П. Виноградов, А. Б. Ронов. Эволюция химического состава глин Русской платформы.— Геохимия, 1956, № 2, стр. 123—139.
2. P. E. Brown, B. J. Rushton. Some chemical data on the Mourne Mountain granite.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, 18. 193—199.
3. E. F. Cruft. The geochemistry of apatite. Ph. D. Thesis, McMaster Univ. (unpublished), 1962.
4. D. de Lury. Values and integrals of the orthogonal polynomials up to n-26. Univ. Toronto Press, 1950.
5. F. Crant. A problem in the analysis of geophysical data. — Geophysics, 1957, 22, 309—344.
6. W. C. Krumbein. Trend surface analysis on contour-type maps with irregular control-point spacing.— J. Geophys. Res., 1959, 64, 823—834.
7. W. C. Krumbein. The «geological population» as a framework for analyzing numerical data in geology.— Liverpool and Manchester Geol., J., 1960, 2, 341—368.
8. C. H. G. Oldham, D. B. Sutherland. Orthogonal polynomials: their use in estimating the regional effect.— Geophysics, 1955, 20, 295—306.
9. M. Roubault, R. Coppens. Etude radiogéologique d'une partie du massif granitique de Mortagne (Vendée), France. Rept. 21-st Internat. Geol. Congr., Pt. XV, 1960, 78—97.
10. D. M. Shaw. Radioactive mineral occurrences of the Province of Quebec. Queb. Dept. Mines, Geol. Rept, 1948, 80.
11. D. M. Shaw. Geochemistry of pelitic rocks. Pt III: major elements and general geochemistry.— Bull. Geol. Soc. America, 1950, 67, 919—934.
12. J. N. Weber, G. V. Middleton. Geochemistry of turbidites of the Normanskill and Charny formations. I. Effect of turbidity currents on the chemical differentiation of turbidites. II. Distribution of trace elements.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, 22, 200—243, 244—288.
13. E. H. T. Whitten. Systematic quantitative areal variation in five granitic massifs from India, Canada and Great Britain. — J. Geol., 1961, 69, 619—646.
14. E. H. T. Whitten. Quantitative areal modal analysis of granitic complexes.— Bull. Geol. Soc. America, 1961, 72, 1331—1360.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Л. Х. Аренс (ЮАР)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ

ВВЕДЕНИЕ

Когда имеют дело со сравнительно большим количеством анализов пород, обычно вычисляют среднее арифметическое значение и используют его для различных петрологических и геохимических целей. Иногда принимают во внимание также и пределы колебаний содержания какого-либо элемента.

Однако в полной ли мере используем мы количественные аналитические данные, обширный объем которых быстро увеличивается?

Когда в нашем распоряжении имеется большое число наблюдений для любого данного типа веществ, часто применяется статистическая обработка данных, и, следовательно, желательно выяснить, в какой мере аналитические данные петрологии и геохимии также пригодны для статистического изучения. По мнению автора, ответ на этот вопрос должен быть не всегда утвердительным в силу причин, которые изложены ниже.

Прежде всего общая проблема распределения элементов в породах и минералах может сама по себе представлять интерес для математики, поскольку заранее у нас нет представлений о том, что именно должно быть рассчитано. Прямое отношение к данной теме имеет возможная польза статистических исследований для петрологии и геохимии. При этом следовало бы прежде всего выяснить, стремится ли каждый элемент к одному, двум или даже нескольким видам распределения, и, затем,— какие в действительности существуют виды распределения и насколько они четко выражены?

Стоит только дать удовлетворительный ответ на эти вопросы, сразу же возникнут другие: возможна ли однозначная интерпретация вида распределения и каково ее применение; существуют ли определенные признаки, например отсутствие непрерывности распределения, которые могут иметь петрологическое или геохимическое значение?

Интересен также вопрос о значении среднего арифметического. Какую величину желательно выражать петрологу или геохимику при применении «средних значений» и что в действительности означает этот термин при любых данных условиях? Наконец, для того, чтобы поставить петрологию и геохимию на значительно более количественную основу, мы должны выразить точнее, чем до сих пор, понятие дисперсии концентраций элементов, а последнее может быть удовлетворительно достигнуто лишь при наличии приемлемой гипотезы о статистической природе распределения.

Интересно напомнить положение В. М. Гольдшмидта о том, что одной из главных задач геохимии является «открытие законов распреде-

ления элементов», и в этом смысле мы должны пытаться выявить статистические «законы» распределения.

Несмотря на то что можно представить веские доводы в пользу статистической обработки, они ослабляются наличием некоторой неопределенности, свойственной данным петрологии и геохимии. В связи с этим можно назвать три проблемы. Первая из них связана с качеством аналитических данных. Некоторая ошибка присуща большинству анализов, однако необходимость ее учета в наших целях зависит как от ее величины, так и от величины разброса концентраций (дисперсии) данного элемента. Хорошими примерами являются хром и галлий. Наибольшая дисперсия содержаний хрома наблюдается в гранитных и базальтовых породах, где данные хорошего качества (скажем, в пределах $\pm$ 15—20%) будут достаточно прецизионными для статистической обработки их в целях определения основных свойств распределения хрома. Если бы, однако, аналитические данные по галлию были того же качества, то их бесполезность была бы очевидной, поскольку дисперсия галлия очень невелика и во всяком случае меньше дисперсии аналитической ошибки. Иначе говоря, распределение определенных концентраций галлия в значительной мере только отражает распределение аналитической ошибки, а не естественные вариации содержаний галлия. По аналогичным причинам большое количество аналитических данных по определению магния и кальция в гранитах не пригодны для статистической обработки. Здесь нет необходимости обсуждать этот вопрос далее; ограничимся указанием на то, что удовлетворительна лишь часть данных и что исследователь должен производить по своему усмотрению необходимый их отбор со всей возможной тщательностью. Аспекты этой проблемы обсуждались Шоу [26] и Аренсом [2, 4].

Второй проблемой является методика отбора образцов. Образцы, как правило, не отбираются специально для статистического анализа, и мы должны примириться с тем, что методика отбора проб весьма неблагоприятна для работ по статистике. Даже в случае специального планирования методов отбора проб пришлось бы, тем не менее, столкнуться с некоторыми трудностями.

Третьей проблемой является номенклатура пород. Сразу оговоримся, что эта проблема никогда не может быть полностью разрешена. Например, не ясно, что следует понимать под «гранитом» и, более того, под «базальтом», являющимся гораздо менее дискуссионным понятием. Однако можно избежать вполне очевидных недоразумений. Так, например, долгое время «андезит» и «диорит» использовались в качестве синонимов [15, 23], поэтому статистический анализ данных по этим типам пород, по-видимому, не имеет смысла до тех пор, пока не будет сделана попытка тщательно выявить принадлежность каждого образца к тому или иному типу пород.

ОБСУЖДЕНИЕ

Первую попытку изучить частотное распределение элементов в изверженных породах предприняли Ричардсон и Снисби [24]. Их исследование касалось изверженных пород в целом, и хотя понятие «изверженной» породы слишком широко для большинства целей статистики, можно было сделать некоторые интересные наблюдения, среди которых наиболее заслуживало внимания, по-видимому, наличие двух максимумов распределения SiO_2 [12, 24].

В связи с тем, что было включено непропорционально большое число анализов редких горных пород, положение вершины кривой для базальтов очевидно оказалось смещенным на величину, соответствующую примерно 4% SiO_2 [1], рис. 1.

Исследования распределения элементов в изверженных породах в течение примерно 30 лет почти не развивались, но резко усилились за последнее десятилетие. Мы не будем рассматривать эти исследования в хронологическом порядке и начнем сразу с SiO_2, как наиболее распространенного и важного компонента.

Распределение SiO_2 в различных породах семейства океанический базальт — трахит изучалось Чейзом [14]. Наблюдалось распределение с двумя максимумами концентраций. Наличие области минимума концентраций привело к выводу, что породы промежуточные по составу между базальтом и трахитом являются гораздо менее распространенными, чем трахиты. Этот вывод был подтвержден при статистическом исследовании распределения кальция.

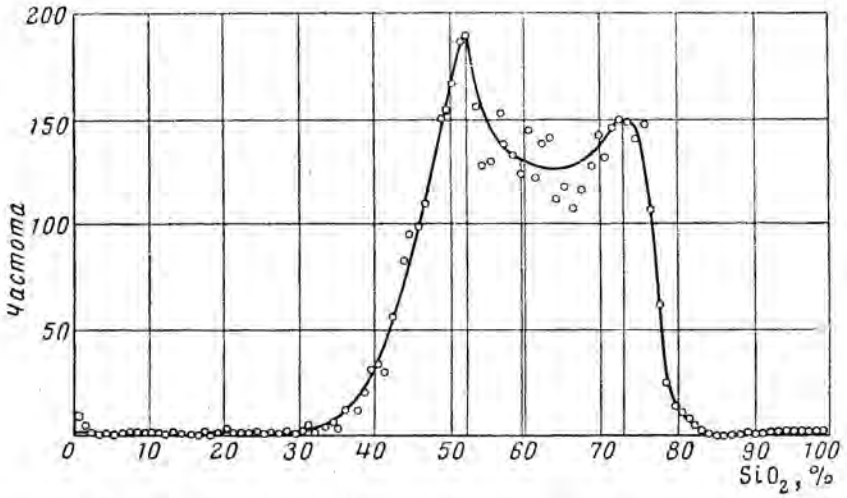


Рис. 1. Гистограмма распределения SiO_2 в изверженных породах. Объяснение двух модальных значений — 52,5% и 73% см. в тексте

Распределение SiO_2 в некоторых строго определенных типах пород изучалось Аренсом [1, 8]. Было показано, что в риолитах (157 образцов), базальтах (400 образцов), норитах (54 образца) и долеритах Карру (54 образца) распределение содержаний SiO_2 отвечает нормальному или, по крайней мере, приближается к нему. Пример подобного распределения показан на рис. 2 (риолит, по Аренсу [1]). Степень приближения к нормальному типу распределения показана расположением точек на рис. 3 — диаграмме накопленных частот.

В противоположность указанным выше симметричным, приблизительно нормальным типам распределения наблюдается отрицательно асимметричное распределение содержаний SiO_2 [5, 7, 8] в базальтах и диабазах, одних диабазах (218 образцов), гранитах (797 образцов) и гранитоидах ($SiO_2 > 55\%$) Японии (440 образцов), тогда как положительная асимметрия свойственна распределению SiO_2 в габбро (226 образцов). Пример распределения с отрицательной асимметрией (SiO_2 в гранитах) показан на рис. 4. Проверка на линейной шкале показала [7, 8], что для каждого асимметричного положительного или отрицательного распределения, указанного выше, точки значений достаточно хорошо укладываются в два отрезка прямой с различными углами наклона. Возможно это означает, что каждое распределение слагается из двух распределений нормального типа [5, 7, 8, 17]. Вид асимметрии (положительная или отрицательная) определяется соотношением дисперсии в двух сравниваемых множествах. Если для множества, соответствующего более низким значениям SiO_2, отме-

чается большая величина дисперсии, то асимметрия отрицательна, в противоположном случае — положительна. Наличие отрицательной асимметрии в распределении SiO_2 в породах Японии обсуждалось Роджерсом и Адамсом [25], однако ее интерпретация [8], указанная выше, применительно к тем же породам была подвергнута критике Джизбом [19].

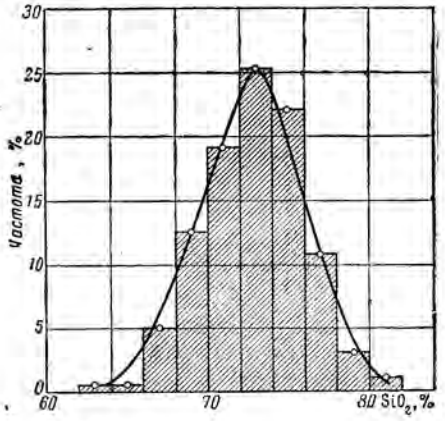


Рис. 2. Гистограмма распределения SiO_2 в риолитах (159 проб; в тексте автором указано 157 проб. — *Прим. ред.*)

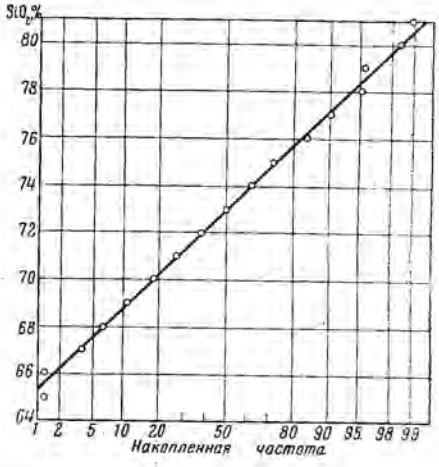


Рис. 3. Диаграмма накопленных частот распределения SiO_2 в риолите. Распределение очень близко к нормальному

Ранее было показано, что некоторые закономерности и соотношения в распределении SiO_2 могут представлять интерес для петрологии [7, 8]. Например, значения максимумов распределения SiO_2 48,5% (среднее арифметическое, мода и медиана для базальтов) и 73% (среднее арифметическое, мода и медиана для риолитов; мода для гранитов и гранитоидов Японии) могут играть важную роль.

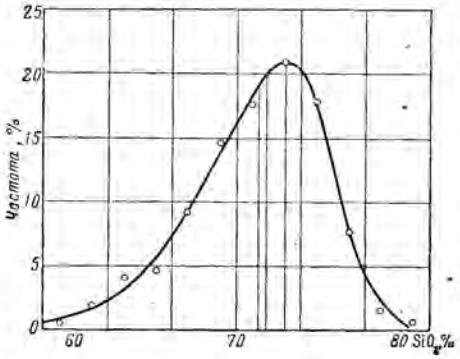


Рис. 4. Частотная гистограмма распределения SiO_2 в гранитах (по 797 пробам). Среднее значение, медиана и мода различаются между собой вследствие отрицательной асимметричности распределения: мода (73%) > медианы (71,9%) > среднего арифметического (71,4%)

По-видимому, в дальнейшем помимо этого целесообразно исследовать некоторые недостаточно ясные соотношения в распределении SiO_2 в базальтах и диабазах Южной Африки и Тасмании.

Характер распределения калия иногда обнаруживает свойства, аналогичные выявленным для SiO_2, так отрицательная асимметрия характерна для гранитоидов Японии, гранитов Южной Африки, а также калиевых полевых шпатов из докембрийских гранитов и гнейсов Норвегии [8].

Показано, что распределение калия в калиевых полевых шпатах из пегматитов, связанных с гранитами и гнейсами, приближается к нормальному. Соотношение между различными видами распределения калия в калиевых полевых шпатах может представлять интерес для петрологии [8]. Распределение калия и некоторых других элементов было изучено в перидо-

титах Югославии [21]. Для этих пород с очень низкими содержаниями калия характерна значительная положительная асимметрия.

Характер распределения других петрогенных элементов (Al_2O_3, Na_2O, CaO, MgO, FeO, Fe_2O_3, MnO, TiO_2 и P_2O_5) в базальтах и гранитах обычно отличается от распределения SiO_2 и K_2O. Тенденция к положительной асимметрии почти не проявлена в распределении Al_2O_3 (граниты Японии) и достигает максимума для MgO (граниты и гранитоиды Японии), Fe_2O_3, MnO, TiO_2 и P_2O_5 (гранитоиды Японии). Детально этот вопрос освещен у Аренса [5, 6]. Многие из этих распределений с положительной асимметрией приближаются к логнормальным, в связи с чем для целей сравнения величин дисперсии можно принять их логнормальность.

В этом смысле интересные сравнения можно провести для изоморфной пары магний — железо. На рис. 5 дана диаграмма распределения накопленных частот для этих элементов и кобальта в базальтах земной коры.

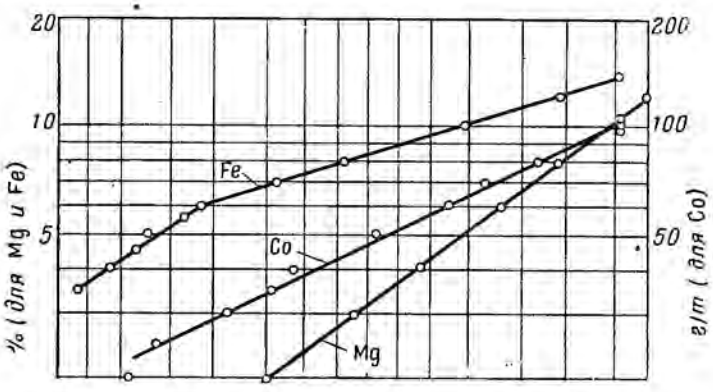


Рис. 5. Диаграмма накопленных частот распределения магния, железа и кобальта в базальтах. Весьма важно соотношение наклонов прямых

Во-первых, очевидно, что распределение весьма близко к логнормальному, и, во-вторых, как видно из соотношения наклонов кривых, величина дисперсии содержаний магния заметно превышает дисперсию железа. Дисперсия кобальта имеет промежуточное значение относительно дисперсии железа и магния.

Гистограммы распределения (по Аренсу [6]) для некоторых петрогенных элементов, указанных выше, показаны на рис. 6. Площади под кривыми примерно одинаковы и различия в величинах дисперсии легко оценивать, исходя непосредственно из диаграммы.

Тенденция к положительной асимметрии, проявленная в распределении некоторых петрогенных элементов,— обычная черта в распределении многих рассеянных элементов. Многим из этих элементов свойственно логнормальное или близкое к нему распределение. Некоторые виды положительно асимметричных распределений можно объяснить сложением двух логнормально распределенных множеств (сравните с «двугорбой» кривой для SiO_2). Распределение бария в 40 образцах южноафриканских гранитов [20] является хорошим примером.

Характерная тенденция некоторых рассеянных элементов к приблизительно логнормальному распределению первоначально выражалась в форме логнормального «закона» (Аренс [2]). Выражение указанной тенденции именно в форме «закона» привело к его развернутой критике и дискуссии [1, 3, 11, 13, 16, 18, 22, 27], но при менее прямолинейном его

толковании, подобно тому, как это приведено выше, большинство этих критических замечаний отпадает. Логнормальный вид распределения можно принять для специальных целей [4, 10, 27], включая построение равноплощадных дисперсионных гистограмм для ряда элементов (рис. 7, по [2]), подобных показанным на рис. 6. Детальное математическое обоснование логнормального распределения дано Атчисоном и Брауном [10].

Из рис. 7 ясно, что величина дисперсии колеблется очень значительно: для галлия (граниты Новой Англии и диабазы Онтарио) она очень мала, что обусловлено связью галлия с алюминием, для которого отмечается низкая дисперсия, в то время как для хрома (в гранитах и диабазах) ее величина чрезвычайно велика. Сравнение рис. 6 и 7 четко показывает, что величина дисперсии данного элемента может значительно колебаться в различных типах изверженных пород.

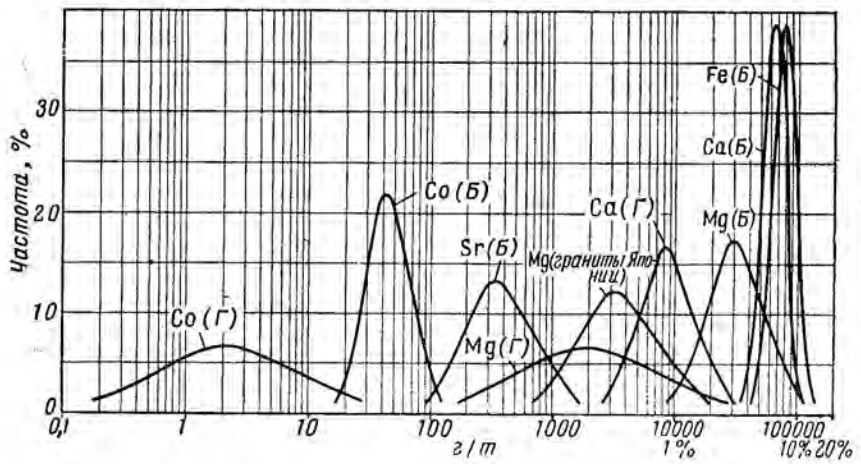


Рис. 6. Реконструированные равноплощадные частотные кривые распределения ряда для элементов (главным образом петрогенных) в базальтах (Б) и гранитах (Г)

Влияние асимметрии, как положительной, так и отрицательной, на относительную величину среднего арифметического, моды и медианы обсуждалось ранее [9]. Отмечается, что петрологи иногда используют средние содержания, вычисленные по наиболее «типичным» концентрациям, однако правильность подобных вычислений зависит от наличия или отсутствия асимметрии в распределении.

Представляется, что в настоящее время достигнут определенный этап в разрешении проблемы статистического распределения петрогенных и редких элементов в породах путем широко поставленных в международном плане работ.

Эти исследования до сих пор были нередко разрозненными и преимущественно ограничивались лишь теми данными, которые можно было считать пригодными для подобных работ. Однако если исследования последнего десятилетия можно использовать в качестве основы, вероятно, следует указать, что значительное развитие их может быть чрезвычайно полезным как для геохимии, так и для петрологии; во всяком случае подобные работы заслуживают всяческого поощрения. Автор имеет в виду организацию такой системы отбора проб, при которой несколько сот образцов наиболее обычных горных пород были бы получены как путем их отбора из существующих коллекций, так и в ходе полевых работ. Образцы следует подвергнуть анализу в сравнительно немногих хоро-

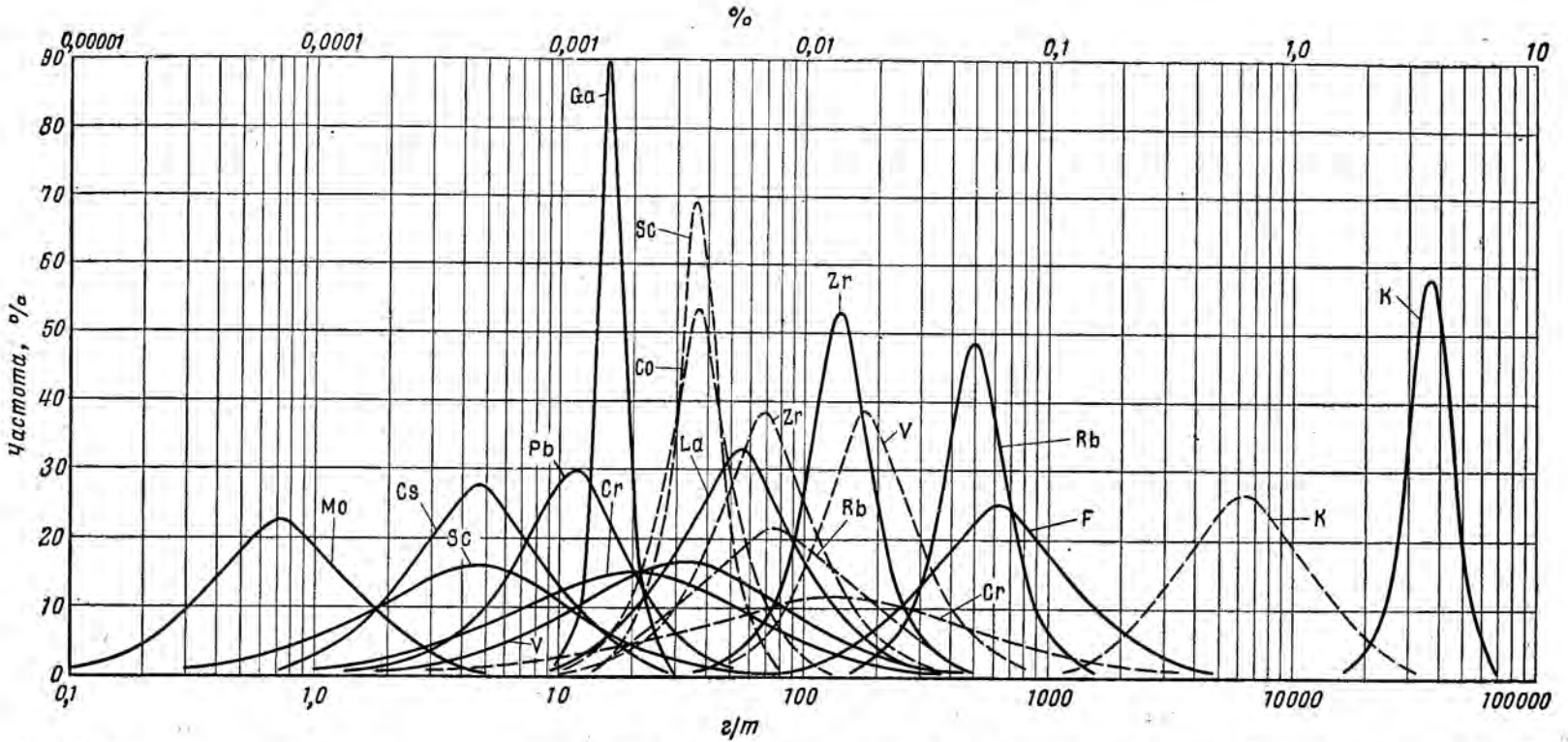


Рис. 7. Реконструированные равновеликие частотные кривые распределения для ряда элементов (главным образом рассеянных) в диабазах Онтарио (пунктирные кривые) и гранитах Канады (сплошные кривые)

шо известных лабораториях. Следует определить возможно большее число элементов, с тем чтобы иметь больше сведений и данных, которые хорошо сопоставимы. Возможно, такие исследования приведут к организации «Международного геохимического года».

Отдел геохимии, Кейптаунский университет

Литература

1. Д. А. Родионов. К вопросу о логнормальном распределении содержаний редких элементов в изверженных горных породах.— Геохимия, 1961, 4, 324.
2. L. H. Ahrens. The lognormal distribution of the elements. I.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 5, 49.
3. L. H. Ahrens. The lognormal distribution of the elements. II.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 6, 121.
4. L. H. Ahrens. The lognormal distribution of the elements. III.— Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 11, 205.
5. L. H. Ahrens. The lognormal distribution of the elements. IV.— Geochim. et cosmochim. acta, 1963, 27, 333.
6. L. H. Ahrens. The lognormal distribution of the elements. V.— Geochim. et cosmochim. acta, 1963, 27, 877.
7. L. H. Ahrens. Geochim. et cosmochim. acta (готовится к печати).
8. L. H. Ahrens. Geochim. et cosmochim. acta (в печати).
9. L. H. Ahrens. Journ. Petrology (готовится к печати).
10. J. Atchison, J. A. C. Brown. The lognormal distribution, Cambridge, 1957.
11. K. V. Aubrey. Frequency distribution of elements in igneous rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 9, 83.
12. T. F. W. Barth. Theoretical petrology. 2nd ed., 1962.
13. F. Chayes. The lognormal distribution of the elements; discussion.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 6, 119.
14. F. Chayes. Relative abundance of intermediate of the oceanic basalt-trachyte association.— J. Geophys. Res., 1963, 68, 1519.
15. R. A. Daly. Igneous rocks and the depths of the Earth. N. Y., 1933.
16. S. Durovic. Contribution to the lognormal distribution of elements.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, 15, 330.
17. E. J. Green. Geochim. et cosmochim. acta (в печати).
18. J. V. Jizba. Frequency distribution of elements in rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, 16, 79.
19. J. V. Jizba.— Nature (в печати).
20. M. Kaye, L. O. Nicolaysen, J. P. Willis, L. H. Ahrens (готовится к печати).
21. Z. Maksimovic, S. Maksimovic. —Acad. Serb. Sci. Art., Cl. sci. mat. natur., 1961, 249, N 22, 191.
22. R. L. Miller, E. D. Goldberg. The normal distribution in geochemistry. — Geochim. et cosmochim. acta, 1955, 8, 53.
23. S. R. Nockolds. Average chemical composition of some igneous rocks.— Bull. Geol. Soc. America, 1954, 64, 1007.
24. W. A. Richardson, G. Sneesby. The frequency distribution of igneous rocks.— Mineral Mag., 1922, 19, 303.
25. Rogers, Adams.— Geochim. et cosmochim. acta (в печати).
26. D. M. Shaw. Element distribution-law in geochemistry.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, 23, 116.
27. A. B. Vistelius. The skew distribution — the fundamental law of geochemical processes.— J. Geol., 1960, 68, 1.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Е. Б. Знаменский

ОТНОСИТЕЛЬНО СРЕДНИХ СОДЕРЖАНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В ГРАНИТОИДАХ

ВВЕДЕНИЕ

Владимир Иванович Вернадский, как известно, придавал большое значение выяснению распространенности элементов в земной коре.

В своей работе «Очерки «геохимии» (1924 г. [4]) Владимир Иванович отнес ниобий и тантал (по распространенности) к VII декаде, что составляло 10^{-4}—10^{-5} вес.% содержания каждого из этих элементов в земной коре. Эти данные, значительно более конкретные, нежели предложенные ранее Кларком содержания — $3 \cdot 10^{-3}$ —$n \cdot 10^{-8}$% каждого из них [36], по-видимому, основаны на мнении В. И. Вернадского, которое он высказал еще в 1910 г. [2], о тесной ассоциации ниобия и тантала с более распространенными в природе минералами титана.

Интересно отметить, что в 1929 г. Хевеши с сотрудниками, использовали уже известную к тому времени геохимическую связь этих трех элементов и на основании определений соотношений ниобия и тантала с титаном в титановых минералах вычислили средние содержания ниобия и тантала в изверженных горных породах [33], которые оказались равными $4 \cdot 10^{-5}$% для каждого из элементов. Полученные значения были чрезвычайно близки к предложенным В. И. Вернадским.

В дальнейшем кларки ниобия и тантала претерпели значительную эволюцию, как это уже подробно разбиралось [16], и изменились в сторону повышения по сравнению с первыми публикациями на 2—3 порядка и более. Согласно данным А. П. Виноградова, приведенным в его сводной работе в 1962 г. [7], средние содержания ниобия в земной коре — $2 \cdot 10^{-3}$%, тантала — $2{,}5 \cdot 10^{-4}$%, а для кислых пород (гранитоидов) соответственно — $2 \cdot 10^{-3}$% и $3{,}5 \cdot 10^{-4}$% (здесь и далее весовые проценты). Тем не менее А. П. Виноградов отмечает, что определений, необходимых для получения надежных средних значений для обоих элементов, еще недостаточно.

Особое значение при данных обстоятельствах имеет, естественно, получение надежных средних содержаний ниобия и тантала, в первую очередь, в кислых породах, а именно в гранитоидах, с которыми, как известно, связаны проявления промышленной минерализации обоих элементов, главным образом, тантала. Кроме того, известно, что гранитоиды пользуются наибольшим распространением среди других типов изверженных горных пород [11, 15, 27].

Между тем краткое рассмотрение имеющихся к настоящему времени определений ниобия и тантала в гранитоидах, которое предлагается ниже, лишний раз подчеркивает их явную количественную (и качественную) недостаточность.

К числу первых прямых определений ниобия в различных представителях изверженных пород относятся результаты В. М. Гольдшмидта [37], полученные им в 1937 г. Согласно этому автору, среднее содержание ниобия в гранитах оценивается величиной — $35 \cdot 10^{-4}$. К сожалению, В. М. Гольдшмидт в своей работе не приводит определений тантала, а также не прилагает никаких данных о количестве и местах взятия образцов.

Ранкама и Сахама [46] в 1956 г. дали наиболее полную сводку по распространенности ниобия и тантала в различных группах изверженных горных пород, основанную на ранних материалах Ранкама [43, 44, 45]. Полученные этими авторами средние значения ниобия и тантала в гранитоидах (соответственно $-20{,}0 \cdot 10^{-4}$% и $4{,}2 \cdot 10^{-4}$%) основаны на анализах 28 образцов только финских пород, представленных в табл. 1, и нуждаются в специальном обсуждении. Следует заметить, что из общего количества 28 образцов ниобий не был определен в двух, а тантал — в 15. Содержание этих элементов в породе в таких случаях принималось Ранкама равным пределу чувствительности метода определения [1], что, естественно, повысило величину средних значений ниобия и, особенно, тантала.

Таблица 1

Содержание ниобия и тантала в гранитах, по данным Ранкама [43, 44, 45]

Номер образцов Ранкама	Порода, местонахождение	Содержание элементов, 10^{-4}% *		Номер образцов Ранкама	Порода, местонахождение	Содержание элементов, 10^{-4}% *	
		Nb	Ta			Nb	Ta
71	Обсидиан, США . .	0,21	<0,66	348	Гранит рапакиви .	70	0,82
365	Липарит, Италия .	56	<0,82	351	» »	7	0,82
357	Пироксеновый гранит, СССР	0,14	<0,74	353	» »	28	0,82
				352	» »	28	2,46
	Финляндия			—	Гранит Бодом . . .	70	21
363	Олигоклазовый гранит	0,63	<0,49	—	Гранит Наттонен .	32	17
				—	Гранит Манала . .	8	1,64
364	Гранито-гнейс . .	2,1	<0,66	410	Микроклиновый гранит	21	16,4
358	Микроклиновый гранит	0,7	<0,49	362	Гранит-порфир . . .	14	33
355	Гранит	2,1	0,74	360	Лампрофир	14	1,64
409	Роговообманковый гранит	7,0	<0,57				
411	Слюдяной гнейс . .	14	<0,49		Среднее для гранитов Ранкама (по 28 образцам) ** (Nb/Ta = 4,8)	20	4,2
354	Гранит	3,5	<0,82				
361	Гнейсированный гранит-мигматит .	14	<0,74				
359	Ава-гранит	4,2	<0,82		Среднее (без 410, 362, 360, 71, 365) (Nb/Ta = 7,5) . . .	21	2,8
356	Турмалиновый гранит	<0,014	<0,82				
345	Гранит рапакиви. . .	35	<1,64		Среднее (без 410, 362, 360, 71, 365 и гранитов Бодом и Наттанен) (Nb/Ta = = 16)	19	1,2
349	» »	91	<0,82				
347	» »	28	8,2				
346	» »	35	<0,82				
350	» »	28	0,82				

* Приводимые в таблице цифры содержаний Nb и Ta пересчитаны из окисей Nb_2O_5 и Ta_2O_5, содержания которых указаны в работах Ранкама.

** Из общего количества 28 образцов, принятых для подсчетов средних значений, ниобий — не определен в двух, а тантал — в 15 образцах (см. текст).

[1] Для тантала предел чувствительности определения в гранитах составлял в среднем $0{,}8 \cdot 10^{-4}$%.

Далее. В подсчет эти авторы включили данные по лампрофиру (№ 360, Финляндия), обсидиану (№ 71, США) и липариту (№ 365, Италия). Первая из указанных пород, как известно, относится к жильным породам не гранитного ряда, а две другие являются эффузивными аналогами гранитов.

По-видимому, не следовало бы включать в расчет средних значений результаты по гранит-порфиру (№ 362) породы, не относящиеся к типичным интрузивным глубинным образованиям [15, 22], а также по микроклиновому граниту (№ 410), Тамелла, Финляндия). Последнее связано с тем, что Сахама в одной из своих работ [47] указывает, что с этими породами (№ 410) генетически связаны пегматиты Тамелла с тантало-ниобиевой минерализацией, а сам образец несет на себе следы гидротермальной обработки и поэтому не может считаться типичным.

Если исключить по приведенным соображениям указанные образцы, то для финских гранитоидов (по 23 образцам) будем иметь (в 10^{-4} %): Nb — 21,0, Ta — 2,8; Nb : Ta — 7,5 : 1.

Обращает на себя внимание (табл. 1) высокое содержание тантала в граните Бодом — $21 \cdot 10^{-4}$% и Наттонен — $17 \cdot 10^{-4}$% [43]; в более поздней работе [44] эти граниты представлены образцом № 359 с содержанием тантала в нем менее чем $0{,}82 \cdot 10^{-4}$%. У Ранкама этот факт не объясняется.

Имея в виду, что из 23 образцов в 18 тантала содержится менее чем $1 \cdot 10^{-4}$%, можно думать, что указанные образцы двух гранитоидов не типичны (также гидротермально обработаны). При исключении их из расчета для гранитоидов Финляндии будем иметь (по 21 образцу в 10^{-4}%): Nb — 19; Ta — 1,2; Nb : Ta — 16 : 1.

Таким образом, краткое рассмотрение и обсуждение материалов Ранкама показывает, что предложенные этим автором (совместно с Сахама) средние содержания ниобия и тантала в гранитоидах Финляндии (по 28 образцам), по-видимому, завышены (главным образом в отношении тантала) и не могут считаться средними для гранитоидов вообще.

После работ Ранкама и Сахама (1949—1950 гг) определением кларковых содержаний ниобия и тантала в гранитоидах занималось сравнительно небольшое число исследователей [1].

Первые прямые количественные определения обоих элементов в гранитоидах Советского Союза были выполнены в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР на примере Калбинского гранитного массива в Восточном Казахстане и частично опубликованы в 1957 г. [18, 9].

Результаты этих определений будут изложены несколько позже.

В 1960 г. Гримальди [40], проанализировав международный стандарт гранита G — 1 нашел, что содержание ниобия в нем составляет $22 \cdot 10^{-4}$%. Несколько позже в упомянутом стандартном граните Аткинс и Смайлс [35] активационным анализом определили содержание тантала, которое оказалось равным $1{,}59 \cdot 10^{-4}$%, т. е. соотношение Nb : Ta в этом граните составляет 13,8 : 1 [2].

В конце 1960 г. Герцем и Дутро [41] опубликованы результаты по спектральному определению целого ряда элементов, и в том числе ниобия, в гранитоидных породах докембрийского щита центральной Бразилии. Среднее содержание ниобия, вычисленное этими авторами по 22 образцам, составляло $25 \cdot 10^{-4}$%. Обращает на себя внимание тот факт, что в одном из анализировавшихся образцов гранита отмечается $110 \cdot 10^{-4}$% ниобия. Однако судя по приложенному краткому геологическому описанию, можно

---

[1] Главным образом проводились определения ниобия.

[2] По данным Грина [39], содержание ниобия в граните G— 1 $19 \cdot 10^{-4}$%, т. е. соотношение Nb : Ta составляет 12 : 1.

полагать, что этот гранит был подвергнут воздействию постмагматических творов и эманаций, так как содержание фтора в нем очень высокое (0,45%), т. е. почти в шесть раз превышает кларковое для кислых пород]. Поскольку известно, что проявление наложенных процессов нередко приводит к весьма высоким концентрациям ниобия и тантала в гранитоидах [1], то полученное упомянутыми авторами содержание ниобия в этом образце становится более понятным. По-видимому, при расчетах средних содержаний подобные цифры вряд ли следует включать.

В 1961 г. опубликованы результаты Готтфрида с сотрудниками [38] по спектрофотометрическому определению ниобия в трех различных группах изверженных пород США.

Согласно этим авторам, среднее содержание ниобия в кислых породах Южно-Калифорнийского батолита составляет (в 10^{-4}%): в гранодиоритах — 5,6; в гранитах и кварцевых монцонитах — 7,4, тогда как в гранитах из Уайт-Маунтин (штат Нью-Хемпшир) фиксируются значительно более высокие содержания этого элемента: биотитовый гранит — 105, амфиболовый гранит — 101.

Однако внимательное рассмотрение материалов по указанным гранитоидам Уайт-Маунтин показывает, что они входят в состав большой, генетически связанной серии пород, представленной пироксеновыми сиенитами, амфибол-биотитовыми сиенитами, кварцевыми сиенитами, амфибол-биотитовыми гранитами, которые обнажены на сравнительно небольшой площади (53 × 40 *км*). По-видимому, тесная связь изученных гранитоидов со щелочными породами сказалась в обогащении их ниобием, и, в данном случае, мы имеем дело со специфической, сравнительно небольшой петрографической провинцией.

Немногочисленность определений ниобия и особенно тантала в гранитоидах вообще и в частности в гранитоидах СССР, не позволявшая до самого последнего времени произвести для них вычисление средних содержаний, заставила нас предпринять дополнительное исследование с целью восполнения имеющегося пробела в геохимии обоих элементов.

Исследование охватывало ряд известных массивов гранитоидов европейской и восточной части Советского Союза различного возраста (от архея до верхнего палеозоя). Пробы, подвергнутые анализу, представляли только такие породы, которые были наименее затронуты постмагматическими процессами (альбитизация и др.), поскольку было известно, что проявление подобных процессов может искажать первичное содержание ниобия и тантала в гранитах как в сторону повышения [47, 1, 24], так и понижения [24].

Вместе с тем, имея в виду необходимость получения данных о содержаниях ниобия и тантала в гранитоидах, отличающихся между собой не только возрастом, но также и наличием (или отсутствием) связанной с ними тантало-ниобиевой минерализации, в подобранный для исследования ряд были включены массивы, в связи с которыми наблюдается другой генетический тип тантало-ниобиевых проявлений, а именно пегматиты [1] с акцессорными тантало-ниобатами.

Как известно, А. Е. Ферсман [32] образование пегматитов связывал с остаточными расплавами, возникшими в результате последовательной кристаллизации магмы в процессе образования самого гранита. Все разнообразие минерализации в выделенных типах гранитных пегматитов он объяснял различной температурой кристаллизации остаточных расплавов (развитием геофаз).

---

[1] Известно, что пегматитовые жилы не вызывают существенного преобразования вмещающих их гранитоидов, которое наблюдается при проявлении гидротермально-пневматолитических процессов.

Согласно А. Н. Заварицкому [14], Д. С. Коржинскому [20], В. Д. Китину [25] и др., разнообразие в минерализации гранитных пегматитов обусловлено различной интенсивностью развития процессов перекристаллизации и метасоматического преобразования материнских пород (гранитов и др.) под воздействием постмагматических растворов.

В самое последнее время А. И. Гинзбург и Г. Г. Родионов [10] пришли к заключению, что «многообразие типов гранитных пегматитов обусловлено не только геохимическими особенностями родоначальных гранитов или ходом развития пегматитового процесса на различных его этапах, но и условиями глубинности их формирования».

В соответствии с выдвинутым представлением упомянутыми авторами намечены следующие типы гранитных пегматитов:

	Глубина образования, км
1. Редкоземельные (ортитовые, монацитовые)	8—9
2. Мусковитовые	5—8
3. Редкометальные (тантало-бериллий-литиевые)	3,5—5
4. Миароловые хрусталеносные	3

В связи с этим перед нами стояла еще одна задача, требующая разрешения, а именно: выяснить, имеется ли в отношении ниобия и тантала специализация гранитоидов (материнских для предложенных типов пегматитов), отличающихся друг от друга как характером минерализации, так и интенсивностью ее проявления.

Определение содержаний ниобия и тантала в породах проводилось как спектрохимически [21], так и рентгено-спектральным методом с применением предварительного химического обогащения и контроля радиоактивными изотопами Nb^{95}, Ta^{182} [18].

Ниже сначала изложены результаты исследований гранитоидов, с которыми связаны минерализованные пегматиты, в соответствии со схемой А. И. Гинзбурга и Г. Г. Родионова [10], а затем приведены определения ниобия и тантала по некоторым другим гранитоидам, после чего обсужден весь материал.

ГРАНИТОИДЫ АРХЕЯ И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ГЛУБИННЫЕ ПЕГМАТИТЫ

Исследования гранитоидов архея проводились на примере Слюдянского района (Прибайкалье). Выходы архейских гранитных интрузий, представленные главным образом сфен- и ортитсодержащими аляскитовыми гранитами, приурочены здесь к сводовым частям поперечных антиклинальных складок Саянского антиклинория.

Согласно П. В. Калинину [19], с этими гранитами генетически связаны гранит-пегматиты и отдельные жилы пегматитов, относимые А. Е. Ферсманом [32] к типу I—II, с такими акцессорными минералами как бетафит, циртолит, реже менделеевит, эвксенит, торит, монацит, а также ортит и сфен.

Среднее содержание как ниобия, так и тантала в гранитоидах данного типа (табл. 2) довольно низкое, гораздо ниже, чем средние значения, предположенные Ранкама и Сахама для гранитоидов [46].

Таблица 2

Содержание ниобия и тантала в архейских гранитоидах (Слюдянский район)

Номер пробы	Порода, местонахождение	Содержание элементов, 10^{-4}%	
		Nb	Ta
К-3	Среднезернистый слабопорфировидный аляскитовый гранит (массив в 7 км на запад от пос. Култук)	1	<0,5*
С-6	Среднезернистый слабогнейсированный аляскитовый гранит (массив близ южной окраины пос. Слюдянка)	<0,6	<0,6
С-1	Среднезернистый биотит-роговообманковый гранит (массив, верховье р. Улунтуй)	5,8	<0,5
К-2	Слабопорфировидный аляскитовый гранит (массив близ пос. Култук)	5,5	1,2
К-1	Слабопорфировидный несколько гнейсированный аляскитовый гранит (там же)	0,7	<0,9
С-2	Мелкозернистый аляскитовый гранит (массив, верховье р. Улунтуй, правый борт)	2,3	<0,7
С-4	Слабопорфировидный биотитовый гранит (там же)	3,3	1,3
С-3	Крупнозернистый огнейсованный аляскит (верховье р. Улунтуй)	<0,8	<0,9
С-5	Среднезернистый аляскитовый гранит (массив к югу от пос. Слюдянка)	1,7	0,9
С-7	Розовый мелкозернистый кальцифир (к югу от пос. Слюдянка)	4,4	<0,5
	Среднее по гранитам (9 проб)	2,4	<0,8

* Здесь и далее знак < означает, что определения выполнены на грани чувствительности и истинное значение лишь несколько меньше.

ГРАНИТОИДЫ ВЕРХНЕГО ПРОТЕРОЗОЯ, НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ И МУСКОВИТОВЫЕ ПЕГМАТИТЫ

В районе развития продуктивной толщи мамских слюдоносных пегматитов Мамско-Чуйского, а также Бодайбинского районов, как известно, пользуются распространением два комплекса гранитоидов: мамско-оронский — верхнепротерозойский и конкудеро-мамаканский — нижнепалеозойский.

В мамско-оронском комплексе выделяются синорогенные гнейсо-граниты, граниты (содержащие сфен и ортит) и посторогенные гранит-пегматиты и пегматиты, которые приурочены к периферическим частям мамско-оронского комплекса [30]. Гранитоиды конкудеро-мамаканского комплекса по составу отвечают ряду гранит-сиенит, со всеми переходными разновидностями.

Относительно генетической связи слюдоносных пегматитов[1] с каким-либо из этих гранитных комплексов в настоящее время не существует единого мнения. Поэтому нами были проанализированы (хотя и в ограниченном числе) представители обоих комплексов. При этом были получены следующие результаты (табл. 3).

[1] Акцессорная тантало-ниобиевая минерализация в мамских слюдоносных пегматитах отмечается весьма редко.

Таблица 3

Содержание ниобия и тантала в гранитоидах верхнего протерозоя и нижнего палеозоя в районе развития слюдоносных пегматитов

Номер пробы	Порода, местонахождение	Содержание элементов, 10^{-4}%	
		Nb	Ta
	Мамско-оронский комплекс (Ptz_2)		
548/2	Гранит (массив близ устья р. Конкудера) . .	0,69	$<0,3$
572/2	Гнейсированный гранит (правый борт р. Джилиндра)	2,4	$<0,4$
1261	Гранит-пегматит (голец «Рудничный»)	$<0,5$	$<0,5$
3760	Гранит-пегматит (голец «Заманчивый»)	$<0,3$	$<0,3$
1279	Мелкозернистый гранит (массив Большой Северный)	0,66	$<0,6$
	Среднее . . .	~0,9	$<0,4$
	Конкудеро-мамаканский комплекс (Pz)		
413/2	Гранит (правый борт р. Конкудера)	$<0,6$	$<0,6$
413/3	Крупнозернистый гранит (правый борт р. Конкудера, 10 *км* ниже рч. Русская)	$<0,4$	$<0,4$
421/2	Щелочной сиенит (голец «Авсак»)	$<0,3$	$<0,3$
516/2	Кварцевый сиенит (голец «Чилиндринский») . .	0,5	$<0,3$
493/2	Щелочный сиенит (голец «Чилиндринский») . .	3,4	$<0,6$
417/2	Сиенит (голец «Авсак»)	1,8	$<0,7$
	Среднее	~1,2	$<0,5$
	Среднее по обоим комплексам . . .	~1,0	$<0,5$

Как видно из данных табл. 3, содержание обоих элементов в гранитоидах значительно ниже, чем это принято для кислых пород [7]. Существенных различий в содержаниях как ниобия, так и тантала между обоими комплексами гранитоидов не наблюдается.

ГРАНИТОИДЫ ВЕРХНЕГО ПАЛЕОЗОЯ И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ПЕГМАТИТЫ

Исследование гранитоидов верхнепалеозойского возраста, с которыми генетически связаны пегматиты с акцессорными тантало-ниобатами, проводилось нами на примере Калбинского гранитного массива в Восточном Казахстане.

Калба-Нарымский массив представляет собою вытянутую в северо-западном направлении почти на 350 *км* (при ширине до 50 *км*) цепь гранитных выходов и является, согласно Н. А. Елисееву [13], крупным интрузивным телом типа батолита.

Гранитоиды представлены главным образом среднезернистыми, порфировидными, а также крупнозернистыми биотитовыми разностями, содержащими в качестве акцессориев монацит, ильменит, апатит, циркон, рутил и др. (без сфена и ортита).

Пегматитовые жилы V типа классификации А. Е. Ферсмана в своей большей части залегают непосредственно в гранитах массива и, согласно [34], содержат акцессорные минералы группы танталита-колумбита.

Таблица 4

Содержание ниобия и тантала * в гранитоидах Калбинского массива (верхний палеозой)

Номер пробы	Порода, местонахождение	Содержание элементов, 10⁻⁴%		Nb : Ta
		Nb	Ta	
260	Порфировидный биотитовый гранит (Миролюбовский выступ)	15	2,2	6,8 : 1
18	Порфировидный биотитовый гранодиорит (к северо-западу от пос. Ак-Кезень)	17	2,0	8,5 : 1
35	Среднезернистый биотитовый гранит (близ оз. Чебынды-Куль)	17	4,2	4 : 1
21	Порфировидный биотитовый гранит (к западу от Талды-Сай)	15	1,4	10,5 : 1
29	Среднезернистый биотитовый гранит (к югу от пос. Белая гора)	20	2,3	8,7 : 1
114	Среднезернистый биотитовый гранит (р-н пос. Желдостас)	16	2,0	8 : 1
104	Среднезернистый биотитовый гранит (Сопка Сорокина)	20	4,0	5 : 1
245	Среднезернистый биотитовый гранит (к западу от пос. Белая гора)	21	2,0	10,5 : 1
102	Среднезернистый биотитовый гранит (близ д. Ленинское)	13	2,3	5,7 : 1
250	Среднезернистый биотитовый гранодиорит (к юго-западу от пос. Огневское)	25	2,3	11 : 1
224	Среднезернистый порфировидный гранодиорит (к востоку от д. Филипповка)	12	0,9	13 : 1
220	Крупнозернистый биотитовый гранит (там же)	10	1,3	7,7 : 1
218	Среднезернистый биотитовый гранодиорит (близ пос. Канай)	17	1,2	14 : 1
244	Порфировидный биотитовый гранодиорит (к северу от пос. Ак-Кезень)	21	2,0	10,5 : 1
	Среднее . . .	17	2,1	8 : 1

* Содержания ниобия и тантала определены в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР автором совместно с Л. М. Родионовой и М. М. Кахана, согласно [18].

Содержание ниобия и тантала в гранитоидах массива представлено в табл. 4.

Как видно из табл. 4, в гранитоидах Калбинского массива, с которыми генетически связаны пегматиты, сопровождаемые акцессорными тантало-ниобатами, отмечаются также пониженные содержания как ниобия, так и тантала по сравнению с данными Ранкама [46] и А. П. Виноградова [7], хотя по своим значениям они много выше содержаний обоих элементов, которые отмечены для Слюдянских и Мамских гранитоидов.

ГРАНИТОИДЫ ВЕРХНЕГО ПАЛЕОЗОЯ И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ МИАРОЛОВЫЕ ХРУСТАЛЕНОСНЫЕ ПЕГМАТИТЫ

Исследование гранитоидов данного типа проводилось на примере Калбинского гранитного массива, расположенного в пустыне Бетпакдала (Казахстан). Массив площадью около 2500 $км^2$ представляет собой межформационную залежь. Он был детально изучен Л. В. Дмитриевым [12].

Главная интрузивная фация первой интрузивной фазы представлена равнозернистыми или слабопорфировидными биотитовыми гранитами,

тогда как несколько более поздняя вторая фаза сложена резко порфировидными лейкократовыми гранитами.

В породах первой фазы отмечается сфен (до 2%), а также ортит, тогда как монацит не обнаружен.

Хрусталеносные жилы встречаются главным образом непосредственно в гранитоидах массива, с которым они генетически связаны [12, 26]. Тантало-ниобатов в этих жилах не обнаружено.

Содержания ниобия и тантала определялись в обеих разновидностях гранитоидов массива. Полученные результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

Содержание ниобия и тантала в гранитоидах Каибского массива
(верхний палеозой)

Номер пробы	Порода	Содержание элементов, 10^{-4}%		Nb : Ta
		Nb	Ta	
К-2	Представительная смесь из 15 проб равномернозернистых и слабопорфировидных биотитовых гранитов массива.	16	0,9	18 : 1
К-3	Представительная смесь из 5 проб резкопорфировидных лейкократовых гранитов массива	16	1,6	10 : 1
	Среднее. . .	16	1,1	14,5 : 1

Среднее содержание ниобия в гранитоидах Каибского массива, согласно данным, приведенным в табл. 5, близко к его содержанию в Калбинских гранитоидах, тогда как содержание тантала здесь в два раза ниже.

Вместе с тем, содержания обоих элементов, особенно тантала, в гранитах Каибского массива ниже кларковых для гранитоидов [7].

ГРАНИТЫ КОРОСТЕНЬСКОГО ПЛУТОНА (Ptz) И КАМЕРНЫЕ ПЕГМАТИТЫ

Другим объектом исследования распространенности ниобия и тантала в гранитах, с которыми генетически связаны пегматиты с морионом, явились гранитоиды широко известного Коростеньского плутона, расположенного в северо-западной части Украинского кристаллического щита.

По данным Ю. Ир. Половинкиной [8], Коростеньский плутон (Ptz) представляет собой плоское тело сравнительно небольшой вертикальной мощности, образовавшееся не менее чем в две интрузивные фазы, чем, повидимому, и объясняется то, что в его строении принимают участие такие резко отличные друг от друга породы, как лабрадориты и граниты.

Камерные (шлирового облика) пегматиты располагаются непосредственно в теле рапакивиобразных сфенсодержащих гранитов плутона. Минерализация пегматитов представлена морионом (в занорышах), а также топазом, флюоритом, литийсодержащими слюдами и редким касситеритом; тантало-ниобатов в указанных пегматитах не отмечается.

Согласно расчетам А. И. Гинзбурга и Г. Г. Родионова [10], формирование пегматитов (и гранитов) плутона происходило на глубинах порядка менее 4 *км*, что сближает их по условиям формирования с гранитоидами Каибского массива.

Определение содержаний ниобия и тантала в гранитоидах Коростеньского плутона производилось на том же материале, в котором ранее О. Д. Ставров и Т. А. Быкова исследовали распределение щелочных и ле-

Таблица 6

Содержание ниобия и тантала в породах Коростеньского плутона (Ptz)

Порода, местонахождение	Содержание элементов, 10^{-4}%		Nb : Ta
	Nb	Ta	
Биотит-плагиоклазовый гнейс (Ar)	6	<2	
Лабрадориты			
Светло-серый	$<0,5$	$<0,5$	
Темно-серый	2,2	$<1,5$	
Граниты в нижнем течении р. Уж			
Серый мелкозернистый трахитоидный	9,2	1,1	
Мелкоовоидный	8,3	0,79	
Овоидный	10	1,3	
Граниты юго-западной части плутона			
Овоидный роговообманково-биотитовый	9,4	$<0,6$	
То же	11	$<1,5$	
» »	8,3	<1	
Среднезернистый переходной зоны	16	<2	
Среднее по гранитам (7 проб)	10	$<1,1$	$>10:1$

тучих элементов [28]. Полученные результаты представлены в табл. 6.

Как видно из табл. 6, содержание обоих элементов в гранитоидах Коростеньского плутона ниже, чем для гранитов Каибского массива, и ниже средних значений ниобия и тантала для гранитоидов [7].

Далее, на примере Восточного Саяна рассмотрим распространенность ниобия и тантала в гранитоидах, с которыми генетически связаны безрудные пегматиты, а на примере Сусамырского батолита (Киргизская ССР) — в таких гранитоидах, для которых пегматиты вообще не характерны, а если и встречаются, то являются также безрудными.

ГРАНИТОИДЫ НИЖНЕГО ПРОТЕРОЗОЯ И СВЯЗАННЫЕ С НИМИ ПЕГМАТИТЫ ПРОСТОГО СОСТАВА (ВОСТОЧНЫЙ САЯН)

Исследованию подверглись два небольших массива, расположенных в междуречьях Урик—Ока: массив р. Тихой и Большеерминский, описанные недавно О. Д. Ставровым [29]. Гранитоиды массива р. Тихой представлены крупнозернистыми биотитовыми разностями; в Большеерминском массиве они обладают несколько порфировидным обликом. Как в тех, так и в других гранитоидах в качестве акцессориев присутствуют сфен и ортит.

Пегматитовые жилы простого кварц-полевошпатового состава с редким биотитом залегают непосредственно в гранитах обоих массивов и встречаются во вмещающих породах (мигматитах и гнейсах архея).

Содержание ниобия и тантала в отдельных представителях указанных гранитоидов приведено в табл. 7

Таблица 7

Содержание ниобия и тантала в нижнепротерозойских гранитоидах Восточного Саяна*

Номер пробы	Порода, местонахождение	Содержание элементов, 10^{-4}%		Nb : Ta
		Nb	Ta	
126	Крупнозернистый биотитовый гранит (р. Тихая)	11	$<0,7$	$>16:1$
132	То же	7,5	$<0,8$	9,4 : 1
136	Грубозернистый биотитовый гранит (верховья р. Тихой)	17	$<0,7$	$>24:1$
152	Крупнозернистый биотитовый гранит (Большеерминский массив)	14	1	14 : 1
	Среднее . . .	12	$<0,8$	$>15:1$

* По данным автора и др. [17].

Таким образом, в древних (нижнепротерозойских) гранитоидах Восточного Саяна также наблюдаются пониженные содержания ниобия и особенно тантала по сравнению с гранитами Калбинского массива и средними значениями содержаний обоих элементов для кислых пород [7, 46].

ГРАНИТОИДЫ НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ СУСАМЫРСКОГО БАТОЛИТА

Сусамырский батолит расположен в Северных дугах Тянь-Шаньской складчатой области. Массив обнажен на площади примерно 4500 $км^2$ и детально исследован Л. В. Таусоном с сотрудниками [31].

Главная (вторая) интрузивная фаза батолита представлена гранодиоритами, тоналитами, адамеллитами, гранитами (все разновидности имеют взаимные переходы) и слагает около 80% площади массива. Количественно среди указанных разновидностей преобладают гранодиориты и граниты. Среди акцессориев повсеместно и постоянно встречаются сфен и ортит (монацит отсутствует), пегматиты очень редки, а если и встречаются, то имеют простой состав.

Содержания ниобия и тантала в гранитоидах батолита представлены в табл. 8.

Таблица 8

Содержание ниобия и тантала в нижнепалеозойских гранитоидах Сусамырского батолита (главная интрузивная фаза)

Номер пробы	Порода	Содержание элемента, 10^{-4}%		Nb : Ta
		Nb	Ta	
1с	Представительная смесь из 22 проб гранитоидов хр. Кавак-Тау	14	1,6	8,8 : 1
2с	Представительная смесь из 39 проб гранитоидов хр. Сусамыр и Сарыкамыш	14	0,7	20 : 1
3с	Представительная смесь из 55 проб гранитоидов хр. Джумгол и Карамайнок	16	1,1	14,5 : 1
	Среднее (116 проб) . . .	15	1,1	13,5 : 1

Сводные данные по распространенности ниобия и тантала в гранитоидах СССР

Таблица

Порода, местонахождение	Возраст	Тип гранитоидов	Наличие пегматитов и характер тантало-ниобатов в них	Среднее содержание ниобия и тантала в гранитах, 10^{-4}%		Nb : Ta	Число проб
				Nb	Ta		
Аляскитовые граниты Слюдянского района	Архей	Ортитоносные (со сфеном)	Пегматиты с акцессорными тантало-ниобатами	2,4	$<0,8$		Среднее по 9 пробам
Гранитоиды Мамско-Чуйского и Бодайбинского районов	Верхний протерозой	Сфен-ортитовые	Мусковитоносные пегматиты (проявление тантало-ниобатов не характерно)	0,9	$<0,4$		
а) мамско-оронский комплекс	То же	»		1,2	$<0,5$		
б) конкудеро-мамаканский	Нижний палеозой	»		1,0	$<0,5$		Среднее по 11 пробам
Калбинский гранитный массив (Восточный Казахстан)	Верхний палеозой	Монацит-ильменитовые (без сфена и ортита)	Пегматиты с акцессорными тантало-ниобатами	17	2,1	8 : 1	Среднее по 14 пробам
Канбский гранитный массив (Бет-Пак-Дала, Казахстан)	То же	Со сфеном и ортитом	Миароловые хрусталеносные пегматиты и жилы (тантало-ниобатов не имеется)	16	1,1	14,5 : 1	Среднее по двум представительным смесям из 20 проб
Коростеньский плутон (Украинская ССР)	Нижний протерозой	Сфенсодержащие	Камерные пегматиты с морионом (тантало-ниобатов не зафиксировано)	10	$<1,1$	$>10:1$	Среднее по 7 пробам
Массивы междуречья Урик — Ока (Восточный Саян)	То же	Сфен-ортитовые	Пегматитовые жилы простого состава	12	$<0,8$	$>15:1$	Среднее по 4 пробам
Сусамырский батолит (Центральный Тянь-Шань)	Нижний палеозой	»	Пегматиты не характерны	15	1,1	13,5 : 1	Среднее по трем представительным смесям из 116 проб
Среднее (средневзвешенное) по всем анализированным гранитоидам				14	1,1	12,5 : 1	Среднее по 45 пробам и пяти представительным смесям из 136 проб

Как видно, содержание ниобия и особенно тантала в гранитоидах весьма крупного Сусамырского батолита также ниже принятых средних значений для кислых пород [7, 46].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 9 представлены сводные результаты по распространенности ниобия и тантала во всех рассмотренных гранитоидах и вычислены средние [1] значения. Подобранный для исследования фактический материал, охватывающий докембрийские и палеозойские гранитоиды, по-видимому, является представительным для Советского Союза, поскольку, согласно С. П. Соловьеву [27], известно, что гранитоиды этих возрастов явно преобладают, тогда как на долю мезокайнозойских приходится всего лишь 4,6% от общей площади кислых интрузий нашей территории.

Кроме того, исследованный ряд охватывал массивы, с которыми связаны пегматиты с разнообразной минерализацией, а также и массивы, с которыми не наблюдается заметных рудопроявлений (Восточно-Саянские — нижнепротерозойские, Сусамырский батолит).

В связи с изложенным выше можно полагать, что рассчитанные средние содержания ниобия $14 \cdot 10^{-4}$ % и тантала $1{,}1 \cdot 10^{-4}$% (табл. 9) на настоящем этапе исследования, по-видимому, являются достаточно представительными для гранитов.

Обращает на себя внимание тот факт, что полученные средние содержания ниобия в гранитоидах близки к данным Ранкама, А. П. Виноградова, Гримальди, хотя и несколько ниже их.

Что же касается полученных средних содержаний тантала в гранитоидах, то они чрезвычайно близки к данным по международному гранитному стандарту [2] и значительно отличаются от данных Ранкама и А. П. Виноградова.

Причиной этого, по-видимому, является то, что результаты Ранкама по танталу сильно завышены (на чем мы останавливались ранее), а средние содержания этого элемента в гранитоидах, рассчитанные А. П. Виноградовым, в значительной степени основаны на данных Ранкама.

Дальнейшее рассмотрение данных табл. 9 показывает, что не имеется четко выраженной закономерности в распределении содержаний ниобия и тантала среди гранитоидов разных регионов, отличающихся геологическим возрастом. Тем не менее может быть отмечена тенденция к пониженным содержаниям обоих элементов в древних (архейских и нижнепротерозойских) гранитоидах Слюдянского, Мамского районов, а также Восточного Саяна (по танталу).

В то же время гранитоиды, сформировавшиеся по расчетам А. И. Гинзбурга и Г. Г. Родионова [10], на сравнительно меньших глубинах (Калбинский, Каибский, Коростеньский массивы), показывают относительно повышенные содержания тантала и особенно ниобия.

Согласно А. П. Виноградову [5], 90% всех гранитов Земли было образовано в докембрии, поскольку в этот период была наиболее сильно проявлена интрузивная деятельность, связанная с формированием земной коры. Учитывая это, можно думать, что те древние гранитоиды, в которых наименее проявлены метасоматические преобразования, должны обладать содержаниями ниобия и тантала более близкими к «исходному», или «начальному», количеству обоих элементов в гранитах данного региона, если рассматривать возможность образования древней кислой магмы в

---

[1] Средние — средневзвешенные по числу проб, составляющих каждую групповую пробу.

[2] Особенно близко совпадает полученное нами отношение ниобия к танталу в гранитоидах (12,5 : 1) с данными Гримальди и Аткинса (13,8 : 1) и Грина и Аткинса (12 : 1) по этому же стандарту.

свете идей, развиваемых последнее время академиком А. П. Виноградовым по химической эволюции Земли [5, 6].

Поскольку более молодых (последокембрийских) гранитоидов значительно меньше, и их образование вполне возможно связывать с переработкой (переплавлением) древних изверженных и осадочных кислых комплексов, как это не без оснований сейчас допускается [23], то обогащение ниобием и танталом подобных молодых гранитов, по-видимому, может иметь место.

Последнее, в частности, подтверждается результатами, полученными Герцем и Дутра [41] при исследовании распространенности ниобия в пяти разновозрастных (от 2400 до 500 млн. лет назад) группах гранитоидных пород докембрийского щита Центральной Бразилии. Согласно этим авторам, в пределах одного региона наблюдается четкое увеличение средних содержаний ниобия от более древних ($7 \cdot 10^{-4}$ %) к более молодым породам, что, кстати, коррелируется и с нашими результатами, полученными по разным регионам.

При рассмотрении табл. 9 нетрудно также заметить, что полученные результаты, по-видимому, указывают и на связь между характером тантало-ниобиевой минерализации в гранитных пегматитах и распространенностью обоих элементов в материнских гранитах.

Так, проявление акцессорных тантало-ниобатов в Калбинских пегматитах сопровождается повышенным содержанием ниобия и особенно тантала (в 2 раза) в гранитоидах этого массива. Редкие акцессории в пегматитах Слюдянки и их отсутствие в Мамских пегматитах отличается очень низким содержанием этих элементов в гранитоидах обоих районов.

Чрезвычайно близкими содержаниями ниобия и тантала к полученным средним, как это видно из табл. 9, обладают гранитоиды Сусамырского батолита, который в нашем случае является как бы типичным представителем массивов с кларковым содержанием обоих элементов.

Содержания ниобия и тантала в Каибском массиве, а также только ниобия в нижнепротерозойских гранитоидах Восточного Саяна тоже близки к средним. Акцессорные тантало-ниобаты в пегматитах этих гранитов, как уже отмечалось, не проявлены. В связи с этим, по-видимому, необходимо иметь в виду следующее обстоятельство.

В. И. Вернадский [3] еще в 1929 г. отметил, что все биотитсодержащие гранитоиды могут быть подразделены на две группы: монацитоносные и ортитоносные. Последующие работы ряда исследователей подтвердили это положение и в то же время показали, что граниты первой группы обычно содержат такие минералы титана и железа, как рутил и ильменит, тогда как вторые — сфен и магнетит.

Из просмотра изученного материала видно, что только Калбинские граниты, сопровождаемые пегматитами с акцессорным колумбитом, относятся к монацитоносным. Все другие исследованные гранитоиды являются ортитоносными и содержат сфен.

Недавно [17] нами было показано, что в гранитоидах, содержащих сфен, оба элемента интенсивно концентрируются в этом минерале (до 85% всего ниобия и 78% всего тантала породы). Поэтому, вслед за Монтгомери [42], в настоящее время можно с большим основанием полагать, что при становлении сфенсодержащих интрузивов ниобий и тантал (геохимически чрезвычайно близкие к титану) интенсивно фиксируются в сфенах; в результате этого не создается условий для накопления обоих элементов в остаточных (пегматитовых) расплавах и проявления тантало-ниобиевых минералов в пегматитах, связанных с подобными гранитами.

Таким образом, следуя В. И. Вернадскому и опираясь на установленные нами факты, можно полагать, что сфенсодержащие (ортитовые) грани-

тоиды, по-видимому, неблагоприятны для широкого проявления танталониобиевой минерализации в пегматитах, для которых они являются материнскими.

Выводы

1. Средние содержания ниобия и тантала в гранитоидах, предложенные Ранкама — $20 \cdot 10^{-4}$% Nb и $4{,}2 \cdot 10^{-4}$% Ta и установленные лишь по гранитам Финляндии, являются, по-видимому, завышенными (главным образом в отношении тантала).

2. На основании анализа представительного материала по гранитоидам Советского Союза (45 проб и пять представительных смесей из 136 проб) в них вычислены средние содержания ниобия и тантала, которые составляют: $14 \cdot 10^{-4}$% Nb и $1 \cdot 10^{-4}$% Ta.

3. Гранитоиды, с которыми генетически связаны пегматиты с акцессорной тантало-ниобиевой минерализацией, обнаруживают несколько повышенное содержание ниобия и особенно тантала (в 2 раза) по отношению к полученным средним значениям, что можно видеть на примере Калбы.

В заключение автор выражает свою благодарность за помощь в работе: В. Д. Цыханскому, И. А. Кринбергу, Э. И. Пополитову, В. В. Конусовой, К. В. Флеровой, Л. Д. Опочанской, П. В. Ковалю, Л. М. Родионовой и М. М. Кахане. Автор также выражает свою признательность Л. В. Таусону, Л. Л. Леоновой, Л. С. Погибловой за предоставление качественного материала по гранитоидам Сусамырского батолита, Б. М. Шмакину, К. Ф. Каширину за возможность использования каменного материала по Мамским гранитоидам, О. Д. Ставрову и Т. А. Быковой — за материалы по Коростеньскому плутону.

Институт геохимии СО АН СССР.

Литература

1. А. А. Беус, А. А. Ситнин. К геохимии тантала и ниобия в гидротермально-пневматолитическом процессе.— Геохимия, 1961, № 3.
2. В. И. Вернадский. Титан в почвах.— Почвоведение, 1910, № 3.
3. В. И. Вернадский. Об элементах редких земель в массивах горных пород.— Докл. АН СССР, А, 1929, № 2.
4. В. И. Вернадский. Очерки геохимии. Избр. соч., т. 1. Изд-во АН СССР, 1954.
5. А. П. Виноградов. Химическая эволюция Земли. I чтение им. В. И. Вернадского, 30 марта 1959 г. Изд-во АН СССР, 1959.
6. А. П. Виноградов. Метеориты и земная кора.— Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 10.
7. А. П. Виноградов. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород и земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.
8. Геологическое строение СССР, т. 2. Госгеолтехиздат, 1958.
9. В. И. Герасимовский, Е. Б. Знаменский. Закономерности распределения ниобия и тантала в изверженных горных породах. В кн.: «Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса». Изд-во АН СССР, 1959.
10. А. И. Гинзбург, Г. Г. Родионов. О глубинах образования гранитных пегматитов.— Геология рудных месторождений, 1960, № 1.
11. Р. О. Дэли. Изверженные породы и глубины земли. ОНТИ НКТП СССР, 1936.
12. Л. В. Дмитриев. Геолого-петрографическое описание Каибского массива и петрохимические особенности кристаллизации его главной интрузивной фазы. Дисс. ГЕОХИ АН СССР, 1955.
13. Н. А. Елисеев. Петрография Рудного Алтая и Калбы. Изд-во АН СССР, 1938.
14. А. Н. Заварицкий. О пегматитах как образованиях, промежуточных между изверженными горными породами и рудными жилами.— Записки Всесоюзн. минер. об-ва, 1947, № 1.
15. А. Н. Заварицкий. Изверженные горные породы. Изд-во АН СССР, 1956.
16. Е. Б. Знаменский. К вопросу о средних содержаниях ниобия и тантала в изверженных горных породах и земной коре.— Геохимия, 1957, № 8.

17. Е. Б. Знаменский, В. В. Конусова, И. А. Кринберг. Э. И. Пополитов, К. В. Флерова. В. Д. Цыханский. Распределение титана, ниобия и тантала в сфенсодержащих гранитоидах.— Геохимия, 1962, № 9.
18. Е. Б. Знаменский, Л. М. Родионова, М. М. Кахана. О распределении ниобия и тантала в гранитах.— Геохимия, 1957, № 3.
19. П. В. Калинин. О пегматитах Слюдянского района в южном Прибайкалье.— Труды МГРИ, 1957, 31.
20. Д. С. Коржинский. Петрологический анализ флогопитовых и мусковитовых месторождений Восточной Сибири. В сб.: «Слюды СССР». Изд. ЦНИГРИ, 1937.
21. И. А. Кринберг, В. Д. Цыханский. Спектрохимическое определение малых количеств ниобия и тантала в горных породах.— Ж. анал. хим., 1962, т. VII, вып. 4.
22. В. И. Лучицкий. Петрография, т. II. Госгеолиздат, 1949.
23. Е. Н. Люстих, А. Я. Салтыковский. К вопросу об образовании гранитного слоя земной коры.— Геохимия, 1961, № 4.
24. Р. В. Масгутов. Типы альбитизированных гранитов.— Изв. АН КазССР, серия геол., 1960, вып. 3 (40).
25. В. Д. Никитин. К теории генезиса пегматитов.— Записки Лен. горн. ин-та, 1955, т. XXX, вып. 2.
26. Я. Н. Соколов, С. Н. Венедиктов, А. И. Захарченко. Основные структурные типы кварцевых хрусталеносных жил Бетпакдала, Западного и Северного Прибалхашья.— Советская геология, 1960, № 8.
27. С. П. Соловьев. Распределение магматических горных пород в СССР. Госгеолиздат, 1952.
28. О. Д. Ставров, Т. А. Быкова. Особенности распределения ряда редких и летучих элементов в породах и пегматитах Коростеньского плутона.— Геохимия, 1961, № 4.
29. О. Д. Ставров, В. Г. Хитров. Бор в породах и пегматитах Восточного Саяна.— Геохимия, 1960, № 5.
30. В. М. Таевский, В. А. Яковлев, З. К. Таевская, Т. К. Подковырова. О результатах работ Мамско-Витимской партии за 1953—1956 гг.— Ежегодник по результатам работы организаций Мин-ва Геологии и охраны недр СССР, 1958, вып. 4.
31. Л. В. Таусон. Геохимия редких элементов в гранитоидах. Изд-во АН СССР, 1961.
32. А. Е. Ферсман. Пегматиты, Л., 1932.
33. Г. Хевеши, Е. Александер и К. Вюрстлин. О количественном соотношении ниобия и тантала в титановых минералах.— В сб.: «Основные идеи геохимии», вып. II, Л., 1935.
34. С. Г. Шавло. Пегматиты и гидротермалиты Калбинского хребта. Алма-Ата, Изд-во АН Каз.ССР, 1958.
35. D. H. F. Atkins, A. A. Smales. The determination of tantalum and tungsten in rocks and meteorites by neutron activation analysis.— Analyt. Chem. Acta, 1960, 22, N 5.
36. F. W. Clark, H. S. Washington. The composition of the Earth's crust.— U. S. Geol. Survey. Profess. Paper, 1924, 127.
37. V. M. Goldschmidt. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks.— J. Chem. Soc., 1937, p. 655.
38. D. Gottfried, L. Jenkins, F. S. Grimaldi. Distribution of niobium in three contrasting comagmatic series of igneous rocks.— Geol. Surv. Profess. Paper, 1961, N 424-B.
39. J. Green. Geochemistry table of the elements for 1959.— Bull. Geol. Soc. America, 1959, 70.
40. F. S. Grimaldi. Determination of niobium in the parts per million range in rocks.— Analyt. Chem., 1960, 32, N 1.
41. N. Herz, C. V. Dutra. Minor element abundance in part of Brazilian shield.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, 21, N 1/2.
42. A. Montgomery. Geochemistry of tantalum in Harding pegmatite, Taos Country, New Mexico.— Amer. Mineralogist, 1950, 35, N 9/10.
43. K. Rankama. The niobium and tantalum content of three finnish archean granites.— Bull. Commis. Géol. Finlande, 1943, N 128.
44. K. Rankama. On the geochemistry of tantalum.— Bull. Commis. Geol. Finlande. 1944, N 133.
45. K. Rankama. On the geochemistry of niobium.— Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser., A III, geol. geogr., 1948, N 13.
46. K. Rankama, Th. G. Sahama. Geochemistry, Chicago, 1950.
47. Th. G. Sahama. On the chemistry of mineral titanite.— Bull. Commis. Geol. Finlande, 1946, N 133.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Ж. Орсель, Д. Фокье (Франция)

К ИЗУЧЕНИЮ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ РАДИОАКТИВНЫХ МЕТАМИКТНЫХ НИОБОТАНТАЛАТОВ

В своих исследованиях, касающихся геохимии радиоактивных минералов, В. И. Вернадский придавал большое значение особым превращениям, которым они подверглись вследствие распада заключающихся в них радиоактивных элементов, а также в результате изменений, происходивших в среде, в которой они развивались.

Известно, что эти превращения выдвигают особенно сложные проблемы в случае ниоботанталатов и титанатов урана, тория и редких земель, встреченных в некоторых типах пегматитов, потому что они приводят к образованию подлинных псевдоморфоз. Для этих последних характерны очень сложный химический состав и состояние структурного беспорядка, вызванного главным образом процессом метамиктизации.

После того, как нами в течение нескольких лет изучалась рекристаллизация этих минералов под действием температуры, мы решили выяснить, каким образом можно будет попытаться точно определить первоначальные виды, более внимательно изучив при помощи новой техники природу их современной гетерогенности.

В этом сообщении мы излагаем главные результаты, полученные нами до настоящего времени в отношении изучения продуктов рекристаллизации этих минералов под действием температуры и их природной гетерогенности, выяснения их первоначального состава (учитывая при этом возможные изоморфные замещения), наконец, в отношении синтетического воспроизведения этих сложных окислов.

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Интересно подчеркнуть прежде всего аналогию, которая существует между процессом рекристаллизации при нагревании метамиктных минералов и процессом, допускающим легкое объединение многих металлических окислов в аморфном состоянии, таких как SiO_2 — MgO, SiO_2 — ZnO, SiO_2 — SnO_2 [24, 6], так как метамиктизированные вещества можно сравнить с тесными смесями аморфных окисных фаз. Мнения, близкого к этому, придерживался и Г. П. Барсанов при своей классификации ниоботанталатов и титанатов редких земель.

Этим объясняется трудность при определении подлинных видов в этом семействе минералов, так как большинство образцов, которые мы в настоящее время можем собрать, полностью видоизменены и соответствуют псевдоморфозам изменчивого состава. Например, один из нас (Фокье, [9]) показал, как трудно отнести к истинным видам минералов «виикит» и

«лоранскит» пегматитов Северного щита [1]; весьма возможно, что первое из этих веществ является смесью ниобата урана и силикатов алюминия, содержащих редкие земли, а другое вещество, должно быть, является пирохлором.

Как мы показали в наших более ранних работах [22], морфологический и химический характер бетафита отражает превращения, сопровождавшие метамиктизацию и связанные с изменениями физико-химических условий первоначальной среды, которые возникли уже после первичного образования кристалла. До сих пор не придавали достаточно большого значения вторичным явлениям, которые, вероятно, сыграли немалую роль в переходе этих минералов в метамиктное состояние, как это предполагал В. И. Вернадский.

Кроме того, можно предположить, что эти явления имеют место на стадии замещения, о чем свидетельствуют многочисленные работы о генезисе и эволюции пегматитов (А. Е. Ферсман, К. А. Власов и др.).

Как бы ни обстояло дело с генезисом метамиктных минералов, напомним, что их можно разделить на две большие категории:

1. Группа сложных силикатов, содержащих уран и торий, как, например: циркон, гадолинит, ортит, торит, чевкинит и др.

2. Все урансодержащие ниоботанталаты и титанаты, которые нас здесь особенно интересуют.

Большинство силикатов первой группы (за исключением торита), у которых уран и торий входят в структуру путем замещения, имеют соответствующие им нерадиоактивные и, следовательно, неметамиктные аналоги, в то время как сложные окиси второй группы их не имеют.

Все минералы второй группы по их внешней форме можно разбить на три подгруппы:

1) кубические минералы: семейство пирохлор — микролита и бетафита — менделеевита;

2) тетрагональные минералы: фергюсонит;

3) ромбические минералы: семейство эвксенита, самарскита, приорита и др.

Чтобы установить первоначальное строение этих тел, мы детально изучали не только продукты рекристаллизации, которые они дают под влиянием температуры, но также и их минералогическую и химическую гетерогенность в естественном состоянии. Кроме того, было приведено сравнение полученных результатов с теми, которые нам дали многие успешные опыты по синтезу этих окислов.

1. РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ (ПРИ 700—1000°)

Мы изложим здесь только результаты, дополняющие те, которые мы раньше опубликовали [21, 18, 19].

П и р о х л о р. Нагретый пирохлор чаще всего дает порошкограмму, соответствующую структуре пирохлора $(Ca, Na)_2Nb_2O_7$ (a_0 = 10,33—10,38 Å). Некоторые образцы дают рентгенограммы, на которых различают также и другие линии, соответствующие рутилу.

Б е т а ф и т. Различные образцы бетафита из Мадагаскара, которые мы изучили, дали нам после нагрева два различных типа рентгенограмм: а) одна соответствует смесям пирохлора и рутила в различных пропорциях; б) другая интерпретируется в виде смеси двух гексагональных псевдокубических фаз, тождественных с продуктами синтеза, полученными нами путем нагрева окисей ниобия и урана (табл. 1).

---

[1] Очевидно имеются в виду пегматиты Балтийского щита, в частности пегматиты Швеции.— *Прим. ред.*

Таблица 1

Результаты обработки дебаеграмм синтетических продуктов *

J	$d_{измер}$	hex. $c = 11{,}904$, $a = 4{,}729$, $c/a = 2{,}517$		hex. $c = 9{,}967$, $a = 6{,}400$, $c/a = 1{,}557$		J	$d_{измер}$	hex. $c = 11{,}904$, $a = 4{,}729$, $c/a = 2{,}517$		hex. $c = 9{,}967$, $a = 6{,}400$, $c/a = 1{,}557$	
		hkl	$d_{расч}$	hkl	$d_{расч}$			hkl	$d_{расч}$	hkl	$d_{расч}$
20	5,93	002	5,952			55	1,156	119	1,154		
20	4,98			002	4,983	5	1,122	306	1,122		
10	4,11	100	4,095			10	1,079	0011	1,082		
90	3,975	003	3,968			5	1,066	307	1,065	330	1,066
5	3,580					2	1,049	1011	1,046	420	1,047
5	3,34			003	3,322	50	1,034			415	1,034
100	3,190			110	3,200	50	1,030	2010	1,030		
5	3,02			111	3,040	10	1,024	400	1,024	422	1,025
1	2,85	103	2,850	103	2,850	2	1,006	308	1,006		
1	2,76			200	2,771	2	0,998			423	0,999
95	2,489			004	2,492	2	0,974				
10	2,382	005	2,380			2	0,960				
10	2,307			113	2,305	2	0,952			1110	0,952
15	2,197	112	2,197			10	0,940	405	0,940	335	0,940
10	2,142			203	2,130	10	0,923			600	0,923
55	1,993			005	1,993		0,9122			430	0,911
5	1,936	202	1,936				0,9008			2110	0,9003
75	1,844	114	1,851	300	1,847		0,8945			1011	0,8945
2	1,786	106	1,786				0,8877			520	0,8875
1	1,758						0,8777	407	0,8772	3010	0,8774
2	1,730			302	1,732		0,8661			604	0,8661
75	1,691	204	1,687	115	1,692		0,8461			610	0,8452
75	1,673	115	1,677				9,8368	415	0,8366	3110	0,8365
2	1,658			006	1,661		0,8319	1014	0,8325	2111	0,8319
60	1,597			220	1,600		0,8182	500	0,8190		
60	1,485	008	1,488	304	1,484		0,8104	409	0,8096	338	0,8104
1	1,462			312	1,469		0,7992	1114	0,8001	436	0,7989
2	1,414			007	1,424		0,7926	0015	0,7936		
2	1,398	108	1,399	313	1,395		0,7833	3111	0,7836	509	0,7836
65	1,354	301	1,356	305	1,355						
10	1,329	302	1,331								
50	1,242	304	1,241	008	1,246						
20	1,228			322	1,232						
50	1,208	208	1,204	404	1,211						
1	1,199			411	1,200						
1	1,187	0010	1,190	323	1,187						

* Дебаеграммы получены на синтетическом продукте — двойной окиси ниобия и урана (при атомных соотношениях Nb/U = 3). Многочисленные природные бетафиты, нагретые до температуры 1000°, дают дебаеграммы, идентичные по всем линиям. Величины c/a близки к значениям, определяющим псевдокубический характер симметрии: кубическая гранецентрированная — $c/a = 3\sqrt{2} : \sqrt{3}$ (2, 450 — 2,517); кубическая центрированная — $c/a = 2\sqrt{2} : \sqrt{3}$ (1,633 — 1,557).

Рутил представлен непрозрачными кристаллами, обнаруженными нами при более ранних исследованиях [19], а гексагональные фазы — двупреломляющими радиоактивными участками поверхности, различимыми между пластинками рутила в продуктах рекристаллизации расплавленного бетафита.

Самарскит и эвксенит. Эти минералы при нагреве дают рентгенограммы, соответствующие ромбической структуре, определение которой и производится. Однако очень часто отмечаются линии пирохлора, рутила (в случае эвксенитов) и даже линии, относящиеся к тетрагональной структуре фергюсонита.

Фергюсонит. Наконец, рентгенограммы нагретых фергюсонитов соответствуют рентгенограммам тетрагонального ниобата иттрия ($YNbO_4$), полученного Бартом.

2. МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЬ ЭТИХ СЛОЖНЫХ ОКИСЛОВ В ЕСТЕСТВЕННОМ СОСТОЯНИИ

Мы систематически изучали разную степень гетерогенности этих минералов в их естественном состоянии.

Прежде всего рентгенограммы этих минералов лишь изредка совершенно лишены линий. Последнее можно было предположить, исходя из разрушенной, вследствие метамиктизации структуры. Для большинства из этих минералов устанавливается несколько линий дифракции, но они не всегда поддаются определению. Если удается их определить, они оказываются линиями анатаза. Иногда появляется даже большое количество линий бетафита.

Для других богатых титаном минералов, как например, для эвксенита, иногда получают одну единственную линию, которая соответствует 3,50 Å (главная линия анатаза).

Пирохлор иногда дает рентгенограммы, включающие, кроме линий, характерных для его кубической гранецентрированной структуры ($a_0 = 10{,}40$ А), еще и линии кальцита. Оптическими методами мы установили частое присутствие этого минерала в пирохлоре в виде тонких зонок или прожилков, связанных с жилками того же минерала, секущими листочки слюды, находящейся в парагенезисе с пирохлором. Выделения кальцита достаточно крупны для того, чтобы можно было убедиться в том, что они сильно вскипают с соляной кислотой.

Что касается минералов группы бетафита, эвксенита и самарскита, то следует отдельно изучать гетерогенность коры изменения и зонок изменения, пересекающих минерал. Рентгенограммы показывают, что зонки (прожилки) состоят главным образом из анатаза, а кора изменения включает, кроме анатаза, еще каолинит, кварц и лепидокрокит. Наши наблюдения над эвксенитом, минералом менее глубоко измененным, чем бетафит, подтверждают эти результаты, так как анатаз существует в них только в корах изменения.

В более раннем исследовании [18] мы обратили внимание на ясную гетерогенность в распределении радиоактивности внутри одного кристалла, которую показывают некоторые образцы этих ниоботанталатов и титанатов урана. В частности, мы это установили в случае кристалла бетафита, где колебания в концентрации урана и тория увеличиваются и уменьшаются в различно измененных зонах [8] (рис. 1).

Но существует еще более тонкая гетерогенность в самой массе кристалла, которая была установлена одним из нас при помощи «зонда Кастенга»[1] [10]. Этот прибор позволяет изучить рентгеновские спектры излучения в объеме приблизительно 10 μ^3 для поверхности, ограниченной 4 μ^2, полученные при помощи электронного пучка (около 1—2 μ) на полированном шлифе. Были изучены следующие минералы: бетафит, фергюсонит, эвксенит из пегматитов Мадагаскара, а также кубические ниоботанталаты Северного щита, описанные как винкит—лоранскит. Всего было изучено 10 шлифов.

[1] Точечная рентгеновская спектроскопия.— *Прим. ред.*

В итоге установлено, что гетерогенность распределения вещества в этих образцах можно свести к двум типам главных размещений. Каждый из этих типов обнаруживается только в определенном виде минерала. Один из этих типов соответствует минералам с кубической сингонией (бетафит и пирохлор), а другой — тетрагональным и ромбическим минералам.

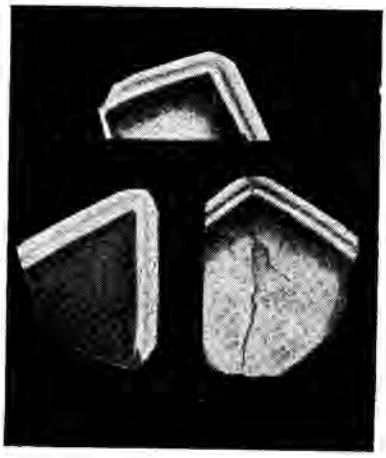


Рис. 1. Гетерогенность в распределении радиоактивности метамиктного бетафита из Фиаданана (Мадагаскар), выявленная по зонам нарастания в октаэдрическом кристалле. Три изученных образца были выпилены из одного и того же кристалла. Время экспозиции на ядерной пластинке (Илфорд С2) для каждого — 70 час.

Кубические минералы (рис. 2, табл. 2) имеют в своем строении глубинные части, состав которых кажется однородным в масштабах опыта. Эта глубинная часть сама усеяна маленькими включениями, поверхность которых составляет приблизительно от 10 до 40 μ^2. Эти включения более или менее густо размещены в минерале. Макроскопически черно-зеленоватые или коричневые участки поверхности, наблюдаемые в этих минералах, соответствуют зонам, где гуще всего расположены включения, а участки цвета охры соответствуют участкам, где меньше всего включений.

Глубинная часть минерала имеет качественный состав минералов группы: Nb, Ta, Ti, U, Ca и др. Кроме того, установлены рассеянные элементы: Sr, Sc, Nd в бетафитах Мадагаскара; иттербий и гадолиний в минералах Карелии. В центральной зоне кристалла концентрируется весь уран; кальций и большая часть ниобия содержатся в ней в больших количествах, чем во включениях. Титан и железо имеются в значительно меньших количествах, а тантал примерно одинаково распределен в самом минерале и во включениях.

Представлены включения двумя видами. Наиболее распространенные концентрируют большую часть титана. Кроме того, они содержат железо, тантал, немного кальция и урана. Другие концентрируют большую часть железа. Титан в них содержится в значительном количестве, тантал и железо присутствуют, уран отсутствует. Метод позволил уточнить то, что мы отметили для расплавленных и перекристаллизованных кубических минералов. Ti, Fe и Ta концентрировались в выделениях описанных как рутил, в то время как Nb, U и Ca выделялись в треугольных пластинках. К сожалению, эти участки состоят из ультрамикроскопических кристаллитов, и не удается уточнить характер распределения этих последних элементов.

Тетрагональные и ромбические минералы оптически однородны. Отмечаются изменения, в большой степени постоянные в различных направлениях, и все происходит так, как будто бы наблюдается периодическое повторение кристаллитов нескольких видов, размеры которых несколько меньше разрешающей способности зонда. Обнаруживаются следующие редкие элементы: W, Er, Gd и Sc иногда в значительных количествах. С другой стороны, существуют жилки, концентрирующие уран и значительные количества Nb, Ta, Ti, Fe и Pb. После расплавления уже не обнаруживается присутствие кристаллитов, предпочтительно концентрирующих группы химических элементов. Эти факты позволили нам сделать ряд замечаний, касающихся генезиса и эволюции этих сложных природных окислов.

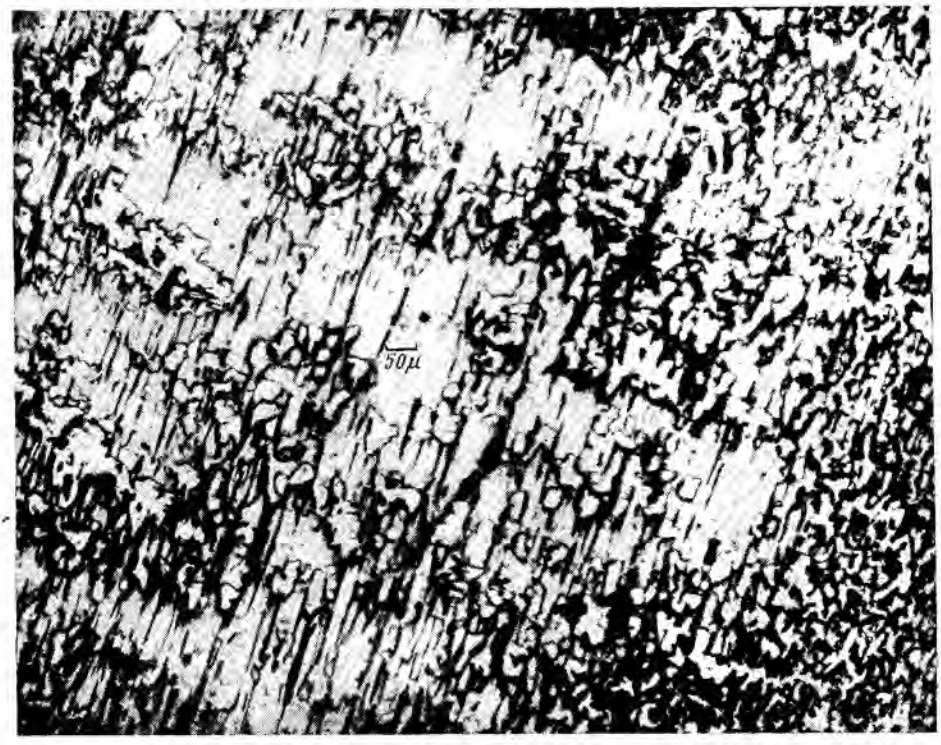


Рис. 2. Бетафит из Фиаданана (Мадагаскар). Шлиф, изученный с помощью зонда Кастенга. Различается светло-серый фон с составом, качественно сходным с составом типа бетафита: Nb, Ta, Ti, U, Ca и др. Рельефные участки поверхности концентрируют наибольшую часть Ti и Fe

Таблица 2

Различие в концентрации главных элементов для бетафита из Фиаданана (рис. 2 между участками светло-серого фона и рельефными участками

Элементы	Измеренные линии	Рельефные участки поверхности	Участки со светло-серым фоном
Ta	$L\ n=1$	50	50
Ti	$K\ n=3$	135	100
Fe	$L\ n=5$	21	—
Ca	$K\ n=3$	15	24
Nb	$K\ n=5$	19	23
Nb	$L\ n=2$	9	12
U	$M\ n=3$	10	15

Примечание. Протяженность спектра, поддающегося анализу зондом Кастенга, позволяет отмечать высшие порядки для каждой рассматриваемой линии (последовательные значения n в формуле Брэгга: $2d \sin \theta = ni$ — до $n = 7$ для некоторых элементов). Крайние линии были избраны для того, чтобы лучше осветить разницу в концентрации. Приведенные в таблице величины представляют собой высоту пика, выраженную в произвольных единицах.

1. Гетерогенность ниоботанталатов не является прямым результатом метамиктизации. Беспорядок, вызываемый ею, относится только к объемам, размеры которых не имеют отношения к размерам самых мелких

встреченных нами кристаллитов. Ее следует скорее связать с процессом образования псевдоморфоз.

2. Гетерогенность как будто бы не является одновременной с супергенными изменениями, вызывающими гидратацию этих минералов. Скорее можно предположить влияние сегрегаций, одновременных с образованием самих минералов, или даже влияние изменений на глубине, например в стадию замещения в пегматитах.

3. Можно предположить, что разница в содержании кальция в бетафите и минералах группы пирохлора (более богатой кальцием) вызвана присутствием карбонатов внешнего происхождения. Это, между прочим, согласуется с известными условиями образования месторождений, так как образование пирохлора связано с генезисом карбонатитов.

3. ОБСУЖДЕНИЕ ВАЛОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ АНАЛИЗОВ В СВЯЗИ С ИСКУССТВЕННЫМ ПОЛУЧЕНИЕМ МИНЕРАЛОВ

Валовые химические анализы этих метамиктных ниоботанталатов, опубликованные в научной литературе, относятся к валовой пробе минерала. Из него невозможно извлечь посторонние элементы ни механическим выделением включенных минералов, ни селективным воздействием при помощи кислот.

Если мы хотим простым и в то же время прямым способом подойти к обсуждению явлений, наблюдаемых в природе, к проблеме синтеза этих тел, мы вынуждены, опираясь на представление об изоморфных замещениях, гипотетически приписать им первоначальный упрощенный, как бы очищенный состав.

В таком случае мы имеем два вида окислов, из которых одни составляют по меньшей мере 50% от общего количества вещества. Все остальные элементы тогда рассматриваются как замещающие один из двух главных элементов A и B, входящих в состав этих окислов. Таким образом, эти минералы, считавшиеся когда-то солями ниобиевых и танталовых кислот, будут теперь представлены как окислы двух различных катионов, которые замещаются изоморфно другими элементами по формуле: $A_mB_nO_x$, в которой: A представляет Nb или Ta и катионы, которые их замещают, а B представляет U, Y (и Ca для серии пирохлора) и катионы, которые их замещают.

Мы проверили путем вычисления возможность этих замещений для главных видов по отношению к фергюсониту, состав которого достаточно хорошо известен и не претерпевает разных изоморфных замещений.

Само собой разумеется, мы следовали правилам изоморфизма В. М. Гольдшмидта и сгруппировали элементы, ионные радиусы которых не отклоняются больше чем на 15% от ионных радиусов элементов A и B. Эти пределы охватывают все рассеянные элементы. При пересчете опубликованных в литературе анализов мы исключили окислы Na_2O и K_2O в связи с их незначительным количеством и явно вторичным происхождением.

Что касается титана, несмотря на то, что он присутствует в корках и в прожилках изменения, мы его сохранили полностью в сумме анализа, принимая во внимание его большую подвижность. Он действительно во вторичных процессах индивидуализируется в виде своей окиси в большинстве минералов, которые его содержат. С другой стороны, мы объединили в группе свинец и уран без поправки валентности, признавая, что свинец всегда является конечным членом радиоактивного семейства последнего. Ошибка, вызванная этим приближением, ничтожна при малой величине содержаний свинца, указанного этими анализами.

Пользуясь таким приемом, можно легко получить для всех изученных видов простое соотношение двух главных окислов, входящих в со-

став этих минералов. Следующие результаты были получены с приближенным значением в 10%:

бетафит	$\frac{Nb}{U} = 3$
самирезит	$\frac{Nb}{U} = 4$
бломстрандит	
пирохлор	$\frac{Nb}{Ca} = \frac{4}{3}$
фергюсонит	$\frac{Nb}{Y} = 1$
самарскит	$\frac{Nb}{Y} = 2$
эвксенит	

4. СИНТЕЗ МЕТАМИКТНЫХ НИОБОТАНТАЛАТОВ

На основании предыдущих данных можно проще подойти к разрешению задачи синтетического воспроизведения этих минералов и проблеме их первоначального строения во время образования пегматитов.

Вот первые результаты, полученные нами: окислы смешаны в вычисленных выше пропорциях и нагреты до 1200° на воздухе. Нет необходимости их расплавлять. Мы установили, что во всех случаях происходит реакция.

Бетафит ($\frac{Nb}{U} = 3$) — соединение двух окислов, дает в результате смесь двух гексагональных псевдокубических фаз, тождественных с теми, которые часто при прокаливании дают природные бетафиты.

Фергюсонит ($\frac{Nb}{Y} = 1$). Мы получили тетрагональную фазу, уже воспроизведенную Бартом.

Пирохлор ($\frac{Nb}{Ca} = \frac{3}{4}$). Получается гранецентрированная кубическая фаза ($a_0 = 10{,}40$ Å).

Эвксенит и самарскит ($\frac{Nb}{Y} = 2$). Полученные результаты менее четки, чем предыдущие. Иногда получается тетрагональная фаза, соответствующая фергюсониту, иногда, вероятно, ромбическая фаза. Рентгенограмма этой последней фазы очень похожа на рентгенограмму, полученную для прокаленного природного эвксенита. С другой стороны, мы установили, что добавление $CaCO_3$ в подходящих пропорциях к таким разным минералам, как самарскит и фергюсонит, приводит как для одного, так и для другого после прокаливания к фазе пирохлора.

Эти результаты показывают, с какой легкостью эти окислы соединяются и насколько подвижны полученные сочетания. Этот факт связан со сложной электронной конфигурацией участвующих атомов.

Тем не менее экспериментальные данные, полученные нами, позволяют выделить отличительные характерные черты различных видов, которые встречаются в природе, и во многих случаях разобраться в строении образовавшихся псевдоморфоз.

Впрочем следует учитывать, что синтезы сухим путем не соответствуют полностью природным условиям образования этих минералов, где значительная роль принадлежит минерализаторам, среди которых особенно важна вода. Однако можно сделать исключение для температуры, которая близка к температурам, обычно принятым для геофазы образования пегматитов в процессе магматической дифференциации.

Вероятно попытки гидротермального синтеза этих минералов принесли бы нам полезные сведения о генезисе этих минералов.

Национальный музей естественной истории,
Отдел минералогии. Париж

Литература

1. Г. П. Барсанов. Труды минералогического музея АН СССР, вып. 10, 1961.
2. В. И. Вернадский. Очерки геохимии. 1934.
3. Е. Е. Костылева. В сб.: «Вопросы минералогии, геохимии и петрографии», Изд-во АН СССР, 1946.
4. А. С. Поваренных. Разрушение метамиктных минералов. — Зап. Всес. минер. о-ва, 1956, 593.
5. Arnott, J. Ronald. X ray diffraction data on some radioactive oxide minerals.— Amer. Mineralogist, 1950, 35, p. 386—400.
6. Collongues, Stocker. Commission de chimie des Hautes températures du C. N. R. S. du 13 décembre 1956 (Paris).
7. A. Faessler. Untersuchungen zum Problem der metamikten Zustandes.— Z. Kristallogr., 1942, 104, 81—113.
8. D. Fauquier. Etude préliminaire d'un cristal de bétafite á croissance zonaire provenant des pegmatites de Madagascar. — Compt. rend. 84-ème Congr. Soc. Savants, Paris, 1959.
9. D. Fauquier. Sur la «wiikite» et la «loranskite».— C. R. Acad. Sci., 1960, 250, 3032.
10. D. Fauquier. Etude de la répartition des éléments dans les niobotantalates métamictes, á l'aide d'un procédé d'analyse ponctuelle basé sur l'emploi des sondes électroniques.—C. R. Acad. Sci., 1961, 252, 3283.
11. M. M. Gasperin. Identification aux rayons X des produits obtenus lors de la recristallisation de la betafite.— Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, 232—234.
12. M. M. Gasperin. Contribution à l'étude de quelques oxydes boubles que forme le tantale avec l'étain, l'uranium et le calcium. Application à la cassitérite.— Bull. Soc. franç. Minéral et cristallogr., 1960, 83, p. 1—21.
13. V. M. Goldschmidt. Über die Umwandlung krislallisierter Minerale in den metamikten Zustand (Isotropisierung).— Norsk Akad. skr., 1924, 1, N 5, Geochemische Verteilungsgesetzte der Elemente, III (Anhang), S. 51—58.
14. C. Hutton, Osborne. Nature and cause of the metamict state in studies of heavy detrital minerals.— Bull. Geol. Soc. America, 1950, 61, S. 635—716.
15. A. Lacroix. Minéralogie de Madagascar. V. I. 1922—1923, 371, 376, 378, 386, 451.
16. F. Machatschki. Die pyrochlor-romeit gruppe.— Chemi. Erde, 1932, 7, 72.
17. J. Orcel. Analyse thermique différentielle de quelques minéraux métamictes.— C. R. Acad. Sci., 1953, 236, p. 1052.
18. J. Orcel. L'état métamicte (le desordre structural dans les minéraux radioactifs et son étude expérimentale.— Bull. Soc. Belge géol., paléont. et hydrol., 1956, 65, p. 165.
19. J. Orcel, D. Fauquier. Contribution à l'étude de la recristallisation des minéraux métamictes sous l'action de la chaleur. Colloque Commiss. chemie hautes températ., 1957, Publ. C. N. R. S. Paris, 1959.
20. J. Orcel, D. Fauquier. Sur l'origine des oxydes de titane observés dans les bétafites et les euxénites métamictes et recristallisées sous l'action de la chaleur.— C. R. Acad. Sci., 1957, 245, p. 701.
21. J. Orcel, D. Fauquier, M. Foex. Données nouvelles sur la recristallisation des minéraux métamictes.— C. R. Acad. Sci., 1955, 241, p. 658.
22. J. Orcel, Cl. Levy. Analyse thermique de la bétafite, minéral métamicte.— C. R. Acad. Sci., 1953, 236, p. 1177.
23. A. Pabst. The metamict state.— Amer. Mineralogist, 1952, 37, p. 137—157.
24. G. Sabatier. Recherches sur la cristallisation par chauffage de mélanges amorphes de silice et des oxydes de magnésium, zinc et cuivre.— Bull. Soc. franç. mineral. et cristallogr., 1952, 75, p. 506—526.
25. S. I. Tomkeieff. The geochemistry of uranium. Sci. Progr., 1946, 34, p. 696—712.
26. V. I. Vernadsky. La géochimie (en Français). Paris, 1924, p. 345—402.
27. V. I. Vernadsky. Les problèmes de la radiogéologie, Actualités scient. et industr., 1935, N 201, 67 p.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Р. В. Бойл (Канада)

ГЕОХИМИЯ СЕРЕБРА НА МЕСТОРОЖДЕНИИ КЕНО ХИЛЛ, ЮКОН, КАНАДА

ВВЕДЕНИЕ

В этой статье суммированы данные по геохимии серебра в телах серебро-цинково-свинцовых руд, вмещающих породах и почвах района Кено Хилл — Галена Хилл, Юкон, Канада. Она является частью обширных геохимических исследований минерализованной зоны Кено Хилл. Автор посвящает ее столетию со дня рождения великого русского геохимика, минералога и геолога В. И. Вернадского.

Район Кено Хилл — Галена Хилл находится в Центральном Юконе, в 50 *км* на северо-восток от Майо и приблизительно в 300 *км* на север от Уайтхорса. Этот район особенно примечателен свинцово-цинковыми месторождениями с серебром и кадмием, которые после своего открытия в 1913 г. стали крупным поставщиком руд.

Основными эксплуатируемыми рудниками в этом районе являются Гектор-Кейлумет и Эльза, расположенные в Галена Хилл. Первыми разработками здесь были Силвер Кинг, Бермингхем и Галкено в Галена Хилл, а также Онек, Ледю-Сади-Френдшип, Лакки Куин, Шамрок и № 9 в Кено Хилл и Беллькено в Соурдоус Хилл.

ГЕОЛОГИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ РУДНЫХ ТЕЛ

Ниже кратко рассмотрены основные геологические и минералогические сведения, необходимые для понимания геохимии серебра в районе Кено Хилл — Галена Хилл. Желающие познакомиться с деталями могут обратиться к работам Бойла [4, 5, 7], Кармикаэля [8] и Мак Таггарта [14]. В этом районе встречаются три типа поверхностных образований: остаточные почвы, развивающиеся по сланцам, кварцитам, зеленокаменным породам и гранитоидам; ледниковые отложения, состоящие в основном из валунных глин, флювиогляциальных и озерных галечников, песков и илов; и торфяные и болотистые почвы, образующиеся на северных склонах и в пониженных, плохо дренируемых участках. В большей части района во всех типах поверхностных образований на глубине более нескольких дюймов развивается вечная мерзлота.

Остаточные почвы непродуктивные, обычно сильнонарушенные в результате солифлюкции и промерзания. Химически остаточные почвы являются результатом медленной латеритизации с выносом кремнезема и обогащением глиноземом и окислами железа по сравнению с первичными породами и ледниковыми глинами. Ледниковые отложения относительно свежие и содержат карбонаты, что свидетельствует о незначительном выветривании и выщелачивании.

Остаточные почвы и ледниковые отложения относительно бедны органическим веществом (1—4%), тогда как торфяные и болотистые почвы содержат его до 44%. Способность органических почв к катионному обмену значительно больше, чем остаточных почв и ледниковых отложений, и они могут адсорбировать очень большие количества цинка и других рассеянных элементов. Значения pH остаточных почв около 5,5; ледниковых отложений — 7,5 и органических почв — 6.

Район Кено Хилл — Галена Хилл сложен главным образом метаморфизованными породами осадочного происхождения: графитсодержащими, хлоритовыми и серицитовыми сланцами и филлитами, толсто- и тонкополосчатыми кварцитами, аргиллитами с отдельными прослоями и линзами известняков. Возраст всех пород, вероятно, позднедокембрийский или палеозойский. В осадочной толще встречаются многочисленные согласные линзы и силлы зеленокаменных пород и редкие дайки и силлы лампрофиров и кварц-полевошпатовых порфиров. В северо-западной и юго-восточной частях главной минерализованной зоны обнажаются штоки и небольшие некки гранитов, вероятно, мелового или более молодого возраста. Эти интрузии сложены породами, по составу варьирующими от гранодиоритов до кварцевых диоритов, которые внедрялись в различные осадочные образования.

В бóльшей части района осадочные породы и связанные с ними силлы зеленокаменных пород метаморфизованы. Степень метаморфизма соответствует фации зеленых сланцев. В контактовых ореолах гранитных тел развиваются роговики, биотитовые, ставролитовые, гранатовые сланцы и за счет известняков и известковистых кварцитов и сланцев образуются линзы скарнов.

В районе можно выделить три главных периода гипогенной минерализации.

Первый период отмечается образованием многочисленных кварцевых жилок, линз и неправильных тел в трещинах отдельности, кливажа, небольших разломах, мелких складках и зонах смятия в различных осадочных и зеленокаменных породах. В осадочных породах вместе с кварцем образуется небольшое количество пирита и карбонатов, а в зеленокаменных породах встречаются кварцевые тела с эпидотом, хлоритом и карбонатом. Вблизи гранитных массивов в небольших кварцевых штокверках в осадочных породах встречаются иногда шеелит и вольфрамит, а в зонах импрегнации в сланцах и филлитах присутствует касситерит. В этот же период, вероятно, образовывались упомянутые выше скарновые линзы. Некоторые из них содержат шеелит, сульфиды и небольшое количество золота.

Второй период представлен кварцевыми жилами и линзами с пиритом, арсенопиритом и небольшим количеством золота. Они приурочены в основном к разломам северо-восточного простирания, пересекающим все породы, в том числе и апофизы гранитных тел.

Третий период минерализации представлен промышленными сидеритовыми жильными телами со значительным количеством сфалерита, галенита, пирита, халькопирита и фрейбергита. Эти жильные тела приурочены к разломам северо-восточного простирания и к различно ориентированным подчиненным им системам трещин.

Все типы месторождений этого района пересекаются системами поздних разломов северо-северо-восточного и северо-западного простираний, которые по существу являются безрудными.

Арсенопирит-пирит-кварцевые жилы и сидеритовые тела окислены до глубин порядка 6—200 *м*. В некоторых сидеритовых телах зона окисления переходит в зону гипогенных руд через зону восстановления, имеющую мощность от 1 до 7 *м*; иногда окисленная зона постепенно переходит прямо в гипогенную. В районе гипогенных месторождений в почвах, зо-

нах выветривания и в дренирующих их потоках в результате окисления рудных тел и вмещающих их пород образуются элювиальные и аллювиальные россыпи, содержащие золото, шеелит и вольфрамит.

Основными гипогенными минералами в арсенопирит-пирит-кварцевых жилах являются кварц, пирит, арсенопирит, буланжерит, джемсонит, бурнонит и небольшие количества галенита и сфалерита. В сидеритовых телах преобладают сидерит, кварц, галенит, сфалерит, пирит, халькопирит и фрейбергит. Реже встречаются барит, пирротин, антимонит, буланжерит, джемсонит, стефанит и полибазит. Основными промышленными минералами в сидеритовых жильных месторождениях являются галенит, сфалерит и фрейбергит. Наибольшее значение из минералов, содержащих серебро, имеет фрейбергит.

Основными супергенными минералами зоны окисления арсенопирит-пирит-кварцевых и сидеритовых жил являются лимонит, вад, кварц, кальцит, церуссит, смитсонит, англезит, гипс, бедантит, скородит, биндгеймит, малахит, азурит, самородное серебро и пираргирит. В зоне вечной мерзлоты обычно встречается лед. В меньших количествах присутствуют фармакосидерит, ярозит, розенит, гуннингит, брошантит, аурихальцит, сенармонтит, различные глинистые минералы, серпентин, сера и самородный цинк. В зонах восстановления образуются акантит, ковеллин, галенит, сфалерит, хоулит, марказит, пирит, самородное серебро и пираргирит. В некоторых телах содержание самородного серебра и пираргирита представляет экономический интерес.

СЕРЕБРО ВО ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОДАХ

В процессе исследования все типы вмещающих пород района Кено Хилл — Галена Хилл были проанализированы спектральным методом на серебро. Пределы полученных значений и средние содержания показаны в табл. 1. Кроме того, серебро определялось спектральным методом и при массовом опробовании в образцах пирита, выделенного из различных типов пород, особенно из филлитов и графитсодержащих сланцев (табл. 2).

Таблица 1

Содержание серебра во вмещающих породах, район Кено Хилл — Галена Хилл, Юкон

Тип породы (в скобках количество объединенных проб)	Содержание серебра, г/т	
	пределы	среднее
Графитсодержащие аргиллиты, сланцы и филлиты (29)	0,17—1,60	0,50
Кварц-серицитовые сланцы (8)	0,12—1,1	0,44
Тонко- и толстополосчатые серые кварциты (27)	0,13—1,30	0,31
Белые кварциты (9)	0,17—0,37	0,25
Известковые кварциты (3)	0,24—0,54	0,36
Известняки (3)	0,10—0,27	0,15
Скарны (6)	0,10—0,15	0,10
Зеленокаменные породы (метадиориты) (27)	0,10—1,50	0,32
Биотитовые лампрофиры (2)	0,15—0,17	0,16
Кварц-полевошпатовый порфир (6)	0,10—0,33	0,24
Гранодиориты (4)	<0,10—0,17	<0,10

Из вмещающих пород наибольшие концентрации серебра содержат осадочные породы, и максимальное обогащение найдено в графитсодержащих сланцах. Эти осадки соответствуют восстановительным условиям

образования, и кажется вероятным, что в процессе формирования этих «черных» отложений серебро главным образом связывалось сероводородом и переходило в нерастворимую форму.

В изверженных породах района наибольшее содержание серебра наблюдается в зеленокаменных породах (метадиоритах), наименьшее — в гранитоидах. Так как эти породы, вероятно, не связаны генетически, то о возможной тенденции в поведении серебра в процессах дифференциации мало что можно сказать по этим данным.

Таблица 2

Содержание серебра в пирите из вмещающих пород, район Кено Хилл — Галена Хилл, Юкон

Тип породы	Содержание серебра, *г/т*
Графитсодержащие сланцы и филлиты	5—50
Графитсодержащие кварциты и белые кварциты	50—100

Судя по анализам отдельных минералов, основная масса серебра во всех типах пород связана, по-видимому, с пиритом. Кроме того, в случае присутствия халькопирита последний также обогащен серебром. Пирит из всех типов пород, и особенно из осадков (табл. 2), обычно содержит от 5 до 100 *г/т* Ag. Другие исследованные минералы, которые можно было выделить из пород, содержат небольшие количества серебра, обычно меньше 5 *г/т* Ag.

СЕРЕБРО В ГИПОГЕННЫХ ЖИЛЬНЫХ МИНЕРАЛАХ

Были выполнены многочисленные анализы при опробовании, а также спектральные и химические определения содержания серебра во всех гипогенных минералах рудных жил; результаты приведены в табл. 3. В этой таблице обобщены многочисленные данные, полученные автором [7].

Кварц и сидерит содержат небольшие количества серебра, обычно меньше 5 *г/т*. Вероятно, это небольшое количество металла находится в форме тонких включений сульфидов, которые невозможно физическими методами выделить из образцов. Следовательно, в структуры кварца и сидерита могут входить только бесконечно малые количества серебра.

Незначительная концентрация серебра наблюдается и в касситерите, шеелите и вольфрамите, что также связано с невозможностью изоморфного вхождения этого элемента в значительных количествах в структуры этих соединений.

Все генерации и разновидности пирита и арсенопирита содержат также небольшие количества серебра. Однако положение этого элемента в них трудно установить. В полированных шлифах пирита можно часто наблюдать небольшие включения халькопирита, изредка они встречаются и в арсенопирите, и, казалось бы, основная масса серебра находится в этом сульфиде меди. Кроме того, возможно, некоторое количество серебра содержится во включениях галенита, сульфосолей и самородного золота, также наблюдаемых иногда в пирите и арсенопирите. С другой стороны, гомогенные образцы пирита и арсенопирита обычно содержат до 50 *г/т* Ag, и это количество можно было бы принять за верхний предел изоморфного вхождения серебра в структуры этих минералов.

Основная масса серебра в гипогенных рудных жилах концентрируется во фрейбергите и галените, и меньшие количества — в халькопирите, буланжерите и джемсоните. Для сфалерита характерны обычно небольшие концентрации серебра, которые, вероятно, можно связывать с мелкими включениями галенита, халькопирита и сульфосолей.

Таблица 3

Содержание серебра в гипогенных рудных минералах, район Кено Хилл — Галена Хилл, Юкон

Минерал	Содержание серебра, г/т	Минерал	Содержание серебра, г/т
Кварц из ранних кварцевых линз	<5	Пирит из ранних арсенопирит-кварцевых жил	100
Кварц из ранних арсенопирит-кварцевых жил	<5	Пирит из сидеритовых жил	10—500
Сидерит из рудных тел.	<5	Арсенопирит	2—400
Касситерит	<10	Буланжерит	240
Шеелит	<5	Джемсонит	220
Вольфрамит	<5	Фрейбергит	5,36—17,73%
		Халькопирит	1280
		Галенит	1650—6300
		Сфалерит	5—400

Во фрейбергите серебро является основным компонентом минерала и, вероятно, замещает в структуре медь. Такое положение серебро занимает, очевидно, и в халькопирите. В джемсоните и буланжерите серебро может замещать в некоторых структурных положениях свинец, но степень этого замещения невелика.

Изучение полированных шлифов показало, что в галените серебро в основном находится во включениях и неправильных массах фрейбергита, акантита и других минералов этого элемента. Точные определения параметров ячейки галенитов различных типов, содержащих резко различные количества серебра, показали, что присутствие последнего никак не связано с размерами ячейки, и поэтому можно предположить, что в структуру галенита может входить изоморфно только бесконечно малое количество серебра.

СЕРЕБРО В СУПЕРГЕННЫХ МИНЕРАЛАХ

Содержание серебра в основных супергенных минералах приведено в табл. 4.

Из-за значительной тонкозернистости минералов и большой трудности получения чистых мономинеральных фракций фактически невоз-

Таблица 4

Содержание серебра в главных супергенных минералах, район Кено Хилл — Галена Хилл, Юкон

Минерал	Содержание серебра, г/т	Минерал	Содержание серебра, г/т
Прожилковый лимонит, образовавшийся по пириту, сфалериту и др.	100—1000	Церуссит	<50
		Смитсонит	<50
Лимонит, переотложенный водами, выщелачивающими рудные жилы	<0,5	Бедантит	100—1000
		Скородит	50—100
		Биндгеймит	100—1000
Прожилковый вад, образовавшийся по сидериту, и др.	100—1000	Пироморфит	100—1000
		Ярозит	1—5%
		Англезит	>1000
Окислы марганца, переотложенные водами, выщелачивающими рудные жилы	0,5	Малахит	100—1000
		Гипс	<0,5
		Розенит	<0,5
		Барит	<0,5—5,0

можно определить положение и природу серебра в супергенных минералах. В лучшем случае большинство образцов состоит из смеси преобладающего минерала и небольших количеств многих других супергенных минералов. Так, прожилковые лимониты содержат значительную примесь вада, бедантита и часто некоторое количество ярозита; бедантит и англезит, так же как и другие минералы, содержат много лимонита, биндгеймита и т.д.

В супергенных минералах основная масса серебра концентрируется в ярозите, биндгеймите, бедантите, англезите, малахите и самородном серебре. В ярозите серебро является структурным компонентом. Кажется вероятным, что и в биндгеймите, бедантите, англезите и малахите серебро также входит в структуру, скорее всего, занимая положения свинца и меди. Такие минералы, как церуссит, смитсонит и различные сульфаты, содержат небольшие количества серебра; очевидно, структуры этих минералов не допускают значительного замещения основных компонентов этим элементом.

Очень сильно обогащены серебром многие прожилковые лимониты и вады. Присутствие серебра в них можно объяснить четырьмя различными причинами: основное количество серебра содержится в минералах-примесях, таких, как ярозит и бедантит; менее обычны тонкие включения самородного серебра; в небольших количествах серебро может быть интегральной частью минеральных комплексов и очень небольшие количества этого элемента могут быть адсорбированы.

И лимонит и вад, переотложенные грунтовыми водами, содержат небольшие количества серебра. Интересно отметить, что вад (окислы марганца) обычно характеризуются бóльшей концентрацией серебра, чем переотложенные лимониты.

Таблица 5

Содержание серебра в объединенных пробах окисленных и неокисленных руд Гектор-Кейлюмет, жила № 3, Галена Хилл

Вид руды	Содержание серебра, *г/т*
Окисленные руды, гор. 100 футов.	6623,65
Окисленные руды, гор. 300 футов	5626,04
Неокисленные руды, гор. 400 футов.	2815,85
Неокисленные руды, гор. 525 футов	2430,97
Неокисленные руды, гор. 650 футов.	3088,94
Неокисленные руды, гор. 775 футов	2822,92
Неокисленные руды, гор. 900 футов.	1284,82

Окисленные части большинства жильных тел сильно обогащены серебром. Пример разреза на глубину одного такого тела (жила Гектор-Кейлюмет № 3) приведен в табл. 5. Бóльшая часть серебра в зонах окисления содержится в реликтах галенита и фрейбергита, а остальная — в ярозите, бедантите, биндгеймите, самородном серебре и различных других супергенных минералах. В некоторых жилах самородное серебро встречается в ледяных линзах, находящихся в зоне окисления [6].

В некоторых жилах (например в Лакки Куин, № 9 и Силвер Кинг) заметное обогащение серебром наблюдается в зонах восстановления. Здесь концентрация связана с присутствием больших количеств самородного серебра и пираргирита.

СЕРЕБРО В ПОЧВАХ, ЛЕДНИКОВЫХ И БОЛОТИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

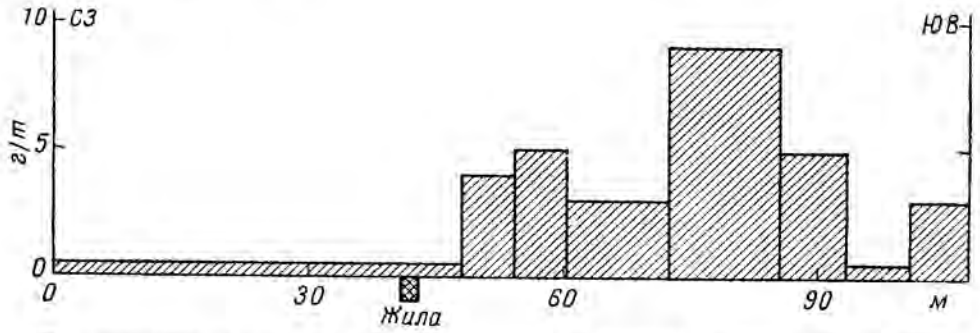
Содержание серебра в различных типах поверхностных образований приведено в табл. 6. В этой таблице также обобщены многочисленные данные, полученные автором [7].

Таблица 6

Содержание серебра в остаточных почвах, ледниковых материалах и болотистых почвах

Описание отложений	Содержание серебра (среднее), г/т
Остаточные почвы на сланцах и кварцитах . .	0,5
Остаточные почвы, развивающиеся на рудных телах в сланцах и кварцитах	до 10
Остаточные почвы на зеленокаменных породах	0,5
Остаточные почвы, развивающиеся на рудных телах в зеленокаменных породах.	до 20
Ледниковые глины	0,5
Ледниковые пески, галечники и др.	0,2
Болотистые, торфяные и другие почвы, богатые органическим веществом	0,4
Болотистые, торфяные и другие почвы, богатые органическим веществом, перекрывающие остаточные почвы вблизи рудных тел	1,5
Болотистые, торфяные и другие почвы, богатые органическим веществом, перекрывающие ледниковые глины вблизи рудных тел.	0,4

Среднее содержание серебра в почвах, развивающихся на сланцах и кварцитах, приблизительно такое же, как и в почвах по зеленокаменным породам (метадиоритам и т. д.), хотя в некоторых местах последние могут быть несколько обогащены серебром по сравнению с соседними участками почв по сланцам и кварцитам. Содержание серебра в глинах и других ледниковых отложениях постоянно низкое и редко превышает 0,5 *г/т*. Также и в болотистых почвах и других образованиях, богатых органическим веществом, содержание серебра обычно низкое, за исключением отдельных участков, которые обогащены серебром в связи с серебро-цинково-свинцовыми телами.



Распределение содержания серебра в почвах по разрезу, пересекающему жилу Кинмен — Поркупайн, Кено Хилл. Вмещающие породы — графитсодержащие сланцы; глубина остаточной почвы — 0,6 *м*; под почвой находится зона вечной мерзлоты; образцы взяты на глубине 0,3 *м*; жила полого погружается на юго-восток

Вблизи серебро-цинково-свинцовых рудных тел содержание серебра в большинстве остаточных почв значительно повышается (рисунок). Это обогащение серебром сопровождается обогащением свинцом, цинком, сурьмой, мышьяком и марганцем. Основная масса серебра находится главным образом в небольших неокисленных зернышках галенита, в бедантите, англезите и церрусите и в мелких образованиях лимонита и вада.

В остаточных почвах вблизи золотосодержащих арсенопирит-кварцевых жил встречаются мелкие и крупные включения самородного золота, содержащие некоторое количество серебра.

Ледниковые глины, пески и галечники не показывают обогащения серебром по соседству с рудными телами. Это характерно также и для большинства болотистых и других богатых органическим веществом почв, особенно образующихся в участках, подстилаемых ледниковыми отложениями. Почвы, богатые органическим материалом и перекрывающие остаточные почвы, могут, однако, иногда содержать несколько повышенные концентрации серебра вблизи некоторых рудных тел, но распределение элемента обычно незакономерное.

ГЕОХИМИЯ СЕРЕБРА В СЕРЕБРО-ЦИНКОВО-СВИНЦОВЫХ РУДАХ

Гипогенные процессы

Серебро является одним из благородных металлов, и его химия относительно проста. В природе этот металл проявляет сильные халькофильные свойства и обычно концентрируется в сульфидах и сульфосолях. Оксифильный характер выражается слабо, но серебро может образовывать смешанные основные сульфаты (аргентоярозит). В месторождениях разнообразных типов встречается самородное серебро; этот элемент может быть также второстепенным компонентом в самородных золоте, меди и некоторых других металлах и металлоидах. Устойчивые соли серебро образует только в одновалентном состоянии.

В кварцевых линзах, зонах, обогащенных касситеритом, кварц-вольфрамитовых жилках и шеелитовых скарнах, образующихся в первый период минерализации, найдены только очень незначительные содержания серебра (табл. 7). В этих образованиях серебро концентрируется главным образом в редких зернах пирита и халькопирита.

Таблица 7

Концентрация серебра в гипогенные стадии минерализации

Стадия	Содержание серебра	Основные элементы, с которыми ассоциирует серебро (второстепенные элементы заключены в скобки)
1 стадия Кварцевые линзы, зоны импрегнации касситерита и вольфрамитовые жилы. Шеелитовый скарн	Следы	Si, W, Sn (Cu), (S)
2 стадия Арсенопирит-пирит-кварцевые жилы	Низкое	Si, Fe, As, S, Au (Sb), (Pb), (Zn), (Cd)
3 стадия Фрейбергит-сфалерит-галенит-сидеритовые жилы	Высокое	Mn, Pb, Zn, Cd, Cu, Fe, Sb, CO_3, S (Mg), (Ca), (Au), (Si), (As)

На второй стадии минерализации лишь небольшие количества серебра концентрируются в арсенопирит-пирит-кварцевых жилах. В своем поведении серебро следует здесь за золотом и накапливается в основном в пирите и арсенопирите, в которых оно либо входит в структуру, либо присутствует в очень тонких рассеянных включениях самородного золота. Некоторое количество серебра содержится также в редких зернах ран-

него галенита и сульфосолей, сопровождающих в отдельных местах пирит и арсенопирит.

Максимальная концентрация серебра в районе Кено Хилл происходит на третьей стадии минерализации. В рудных жилах, образующихся на этой стадии, серебро тесно связано со свинцом, медью и сурьмой. Основными сопутствующими элементами являются Mn, Fe, Zn, Cd, S, а также CO_3. Главные индикаторные минералы—галенит, сидерит и фрейбергит. Основная масса серебра связана во фрейбергите, который образует как самостоятельные выделения, так и тесные срастания с галенитом. Очень небольшие количества серебра содержатся в буланжерите, джемсоните и халькопирите и только следы — в структурах пирита, сфалерита и сидерита.

Ограниченность места не позволяет обсудить происхождение гипогенного серебра в исследованном районе. Интересующийся этим вопросом читатель может обратиться к соответствующей статье автора [7]. Здесь достаточно сказать, что автор придерживается мнения, что серебро диффундировало из вмещающих пород, в особенности из графитсодержащих осадков и зеленокаменных пород, и концентрировалось частично в результате метаморфических реакций, а частично в результате расширения жильных трещин.

Способ переноса серебра при гипогенной минерализации остается неясным. Из приведенных данных следует, что серебро было относительно неподвижно на первых двух стадиях минерализации или же температура была слишком высокой и препятствовала осаждению минералов серебра. Далее, очевидно, серебро становится относительно подвижным в период, когда в систему в значительных количествах поступают двуокись углерода, сульфидный ион и сурьма. Поэтому, казалось бы, серебро может мигрировать в виде комплексных сульфидных или антимонидных ионов в растворе или диффузионном потоке, обогащенных сложными карбонатными ионами.

Супергенные процессы

Факторы, приводящие к вторичному обогащению серебряных руд, неоднократно рассматривались в работах Уида [18], Стокса [17], Кука [9], Палмера и Бастина [15], Равича [16] , Эммонса [10] и Смирнова [1]. Некоторые данные, рассмотренные в этих работах, имеют прямое отношение к геохимии серебра в супергенных процессах, которая обсуждается ниже.

В окислительных условиях серебро образует растворимый сульфат, Ag_2SO_4 и слаборастворимый карбонат, Ag_2CO_3. В растворах, насыщенных CO_2, растворимость карбоната увеличивается. Сульфат закисного железа легко осаждает металлическое серебро из растворов, содержащих Ag_2SO_4 и Ag_2CO_3, но из-за образования в этой реакции сульфата окисного железа осаждение не происходит полностью. Упрощенная схема реакции может быть следующей:

$$Ag_2SO_4 + 2FeSO_4 \rightleftarrows 2Ag + Fe_2(SO_4)_3$$
$$Ag_2CO_3 + 3FeSO_4 \rightleftarrows 2Ag + FeCO_3 + Fe_2(SO_4)_3.$$

Нужно особенно отметить, что присутствие больших количеств сульфата окисного железа смещает равновесие влево и препятствует осаждению серебра. Это положение нельзя забывать при дальнейшем обсуждении.

Другими факторами, которые могут привести к осаждению самородного серебра, являются: понижение кислотности, уменьшение окислительно-восстановительного потенциала и присутствие различных способных вступать в реакцию сульфидов и жильных минералов. Фрейбергит, халькопирит и арсенопирит вызывают почти полное осаждение либо самородного серебра, либо аргентита из растворов карбоната и сульфата

серебра. Галенит также будет осаждать некоторое количество серебра, но пирит и сфалерит не вызывают заметного осаждения. Согласно данным Равича, сидерит в отсутствие сульфидов также не приводит к осаждению самородного серебра. Кроме того, эффективными осадителями являются углеродистое вещество, каолин и другие силикаты.

Сероводород и сульфиды щелочей осаждают серебро из растворов его сульфата или карбоната в виде сульфида:

$$Ag_2SO_4 + H_2S = Ag_2S + H_2SO_4$$
$$Ag_2CO_3 + H_2S = Ag_2S + H_2CO_3.$$

Растворы, содержащие растворимые арсенаты, сульфат сурьмы и сероводород, реагируют с фрейбергитом с образованием пираргирита или прустита. С другой стороны, в нейтральной и щелочной среде эти растворы при смешивании с растворами, содержащими сульфат или карбонат серебра, будут осаждать серебро в виде пираргирита или прустита.

В общей схеме осаждения сульфидов (ряд Шурмана) сульфид серебра, Ag_2S с произведением растворимости $K_{раст} = 5{,}5 \cdot 10^{-51}$, значительно менее растворим, чем сульфиды меди, свинца, цинка и железа (для пирита, $K_{раст} = 4 \cdot 10^{-18}$) (в порядке увеличения растворимости). Поэтому серебро должно вытеснять эти элементы из их сульфидных соединений.

Приведенная ниже интерпретация геохимии серебра в процессах окисления серебро-цинково-свинцовых руд основана главным образом на изучении автором условий окисления и восстановления, наблюдаемых в рудных телах в настоящее время. Сделано допущение, что подобные условия преобладали и в третичное время, в течение которого формировались основные типы зон окисления этих месторождений.

В водах, промывающих в настоящее время рудные тела, основными анионами являются сульфат-, бикарбонат- и силикат-ионы с подчиненным количеством ионов NO_3^{1-}, Cl^{1-}, F^{1-}; главные катионы — кальций, магний, алюминий, марганец и железо. Присутствуют также следы цинка, свинца, меди, мышьяка, сурьмы, серебра, кадмия и других элементов. В табл. 8 приведены в обобщенной форме пределы колебаний концентраций растворенных компонентов в водах по результатам сотен индивидуальных анализов. Значение pH вод меняется от 4,4 до 7,8; нижний предел характерен для зон, где происходит активное окисление сульфидов, но pH быстро возрастает, как только воды приходят во взаимодействие с сидеритом. Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) относительно высок близ поверхности, но быстро понижается при просачивании

Таблица 8

Растворенные компоненты в грунтовых водах, район Кено Хилл — Галена Хилл

Компоненты	Содержание, *мг/л*	Компоненты	Содержание, *мг/л*
Кальций (Ca^{2+})	50—200	Кадмий (Cd^{2+})	0,001—0,5
Магний (Mg^{2+})	10—120	Мышьяк	0,002
Натрий (Na^{1+})	1—3	Сурьма	0,001
Калий (K^{1+})	0,4—0,6	Серебро (Ag^{1+})	0,001
Железо (Fe) (общее) .	1—5	Бикарбонат (HCO_3^{1-}) .	10—100
Алюминий (Al^{3+}) . . .	1—15	Сульфат (SO_4^{2-}) . . .	200—1200
Марганец (Mn^{2+}) . . .	5—25	Хлорид (Cl^{1-})	0,1—1
Медь (Cu^{2+})	0,001—0,65	Фторид (F^{1-})	0,3—0,5
Цинк (Zn^{2+})	0,001—80,00	Нитрат (NO_3^{1-})	0,1—0,6
Свинец (Pb^{3+})	0,001—1,00	Кремнезем (SiO_2) . . .	5—10

вод на глубину и при уменьшении количества растворенного атмосферного кислорода. Температура вод колеблется от 2 до 5°.

Насыщенные кислородом воды, содержащие некоторое количество растворенной CO_2, проникают в рудные тела, взаимодействуют с сидеритом и переводят в раствор железо в виде бикарбоната закиси — $Fe(HCO_3)_2$, марганец также в виде бикарбоната двухвалентного марганца—$Mn(HCO_3)_2$ и некоторые другие компоненты — в аналогичной форме. Пирит окисляется до сульфата закисного железа и некоторого количества серной кислоты, которая быстро нейтрализуется сидеритом. При взаимодействии этих растворов со сфалеритом (его разновидностью марматитом) образуются сульфаты двухвалентного железа, цинка и кадмия. При реакциях такого же типа может идти и разложение фрейбергита, и в этом случае в раствор переходит серебро в виде сульфата или карбоната. При переходе галенита в англезит и церуссит выделяется некоторое количество сульфата (или карбоната) серебра за счет содержания его во включениях фрейбергита в этом минерале. Однако в зонах окисления рудных тел не все серебро, содержавшееся в галените и фрейбергите, выделяется в раствор, так как оба эти минерала покрываются корками англезита или церуссита, предохраняются от дальнейшего окисления и встречаются в виде скоплений различной формы и размеров в лимонитовой массе.

Различные обстоятельства определяют семь разных путей дальнейшего поведения серебра, освобожденного из первичных минералов.

1. Некоторое количество серебра соосаждается и частично накапливается в основных сульфатах железа, свинца и мышьяка, таких, как бедантит и ярозит. Эти основные соли образуются в умеренно кислой среде и являются промежуточными продуктами гидролиза сульфата трехвалентного железа с образованием, в конце концов, гидроокиси железа, переходящей затем в результате частичной дегидратации в лимонит. Следовательно, основные соли являются временными образованиями в верхних частях зон окисления, и при переходе их в лимонит они отдают значительную долю содержащегося в них серебра растворам, которые мигрируют в более глубокие зоны.

2. Некоторое количество серебра в виде иона Ag^{1+} адсорбируется и соосаждается с отрицательно заряженными золями гидратов окисей четырехвалентного марганца и трехвалентного железа, образующихся при окислении сульфатов и карбонатов Fe^{2+} и Mn^{2+}. В результате частичной дегидратации эти гидроокиси переходят в лимонит и вад, содержащие некоторое количество серебра уже в структурах.

Интересно отметить, что золи, в которых резко преобладает марганец, особенно золи, осаждающиеся из грунтовых вод, несколько больше концентрируют серебро, чем золи гидроокиси железа. Это происходит в силу того обстоятельства, что марганцевые золи всегда несут отрицательный заряд, который способствует интенсивной адсорбции положительных ионов серебра. С другой стороны, золи гидроокиси железа обычно несут положительный заряд, отталкивающий ионы серебра. Только в случае значительной адсорбции AsO_4, PO_4 и т. п. ионов на золях железа, что приводит к образованию сложных комплексов с общим отрицательным зарядом, возможна интенсивная адсорбция ионов серебра.

3. Также небольшие количества серебра захватываются различными супергенными минералами, особенно биндгеймитом, малахитом, азуритом, англезитом и пироморфитом. В этих минералах серебро, вероятно, замещает в структуре свинец или медь.

4. В некоторых рудных телах серебро осаждается в виде самородного металла близ поверхности и в центральных частях зон окисления. В некоторых жилах самородное серебро встречается в линзах льда. Геохимия и происхождение самородного серебра рассматривались автором ранее [6].

В зонах окисления и восстановления осаждение самородного серебра контролируется главным образом окислительно-восстановительным потенциалом [1] и pH среды. В этом отношении представляют интерес следующие окислительно-восстановительные реакции [2] в щелочных и кислых растворах.

Щелочные растворы

	E°
$Fe(OH)_2 + OH^{1-} = Fe(OH)_3 + e^-$ . .	0,56
$S^{2-} = S + 2e^-$	0,48
$Mn(OH)_2 + 2OH^{1-} = MnO_2 + 2H_2O + 2e^-$	0,05
$Mn(OH)_2 = Mn(OH)_3 + e^-$	—0,1
$2Ag + 2OH^{1-} = Ag_2O + H_2O + 2e^-$	—0,344
$4OH^{1-} = O_2 + 2H_2O + 4e^-$	—0,401

Кислые растворы

$H_2S = S + 2H^{1+} + 2e^-$	—0,141
$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$	—0,771
$Ag = Ag^{1+} + e^-$	—0,799
$2H_2O = O_2 + 4H^{1+} + 4e^-$	—1,229
$Mn^{2+} + 2H_2O = MnO_2 + 4H^{1+} + 2e^-$	—1,23

Приведенные потенциалы показывают, что двухвалентное железо будет окисляться до трехвалентного атмосферным кислородом и в кислой и в щелочной средах; однако с большей легкостью реакция будет идти в щелочных растворах. Но в отношении марганца потенциал кислородной пары в кислых растворах недостаточен, чтобы окислить Mn^{2+} до MnO_2, но в щелочной среде это окисление может идти. Сероводород и любой сульфидный ион быстро и количественно окисляются до серы атмосферным кислородом в щелочной среде и атмосферным кислородом и ионом трехвалентного железа — в кислой. В соответствии с потенциалами Ag^{1+} восстанавливается до металла ионом Fe^{2+} в кислых растворах и в особенности $Fe(OH)_2$ в щелочных, так как гидрозакись железа является значительно более сильным восстановителем, чем ион двухвалентного железа. Так же действует на серебро в щелочной среде и $Mn(OH)_2$. Присутствие в растворе больших количеств Fe^{3+} будет, однако, как это отмечалось выше, препятствовать осаждению серебра.

Применяя эти соотношения к различным реакциям, происходящим в рудных телах, можно довольно точно проследить происхождение самородного серебра. В окисленных частях рудных тел сероводород, образующийся при действии свободной серной кислоты на сульфиды, например на сфалерит, быстро окисляется до серы атмосферным кислородом и окис-

---

[1] Теорию окислительно-восстановительных потенциалов см. в работе Латимера [12]. Геохимическое значение окислительно-восстановительных потенциалов рассматривалось в работах Мэйсона [13], Гаррелса [11] и Щербины [2].

[2] Эти реакции приведены по данным Латимера и относятся к стандартному водородному электроду ($H_2 = 2H^{1+} + 2e^-$), потенциал которого $E^0 = 0{,}00$ *в*. Потенциалы даны для единичных активностей (или концентраций, если принимать, что диссоциация происходит полностью), давления 1 *атм* и температуры 25°. Потенциалы реакций окисления кислорода можно принять за потенциалы, характеризующие природные растворы, содержащие атмосферный кислород. Потенциалы окисления изменяются с изменением концентрации, давления, температуры и pH. Положительное значение E^0 указывает, что восстановленная форма соединения является более сильным восстановителем, чем H_2, а отрицательное — что окисленная форма является более сильным окислителем, чем H^+. Реакции приведены в порядке уменьшения окислительной или увеличения восстановительной способности: восстановленная форма любой пары имеет достаточный потенциал, чтобы восстановить окисленную форму любой пары с более низким потенциалом. Например, O_2 окисляет $Fe(OH)_2$ и $Mn(OH)_2$ в щелочных растворах и Fe^{2+} и H_2S в кислых; Fe^{2+} восстанавливает Ag^{1+} в кислых растворах.

ным железом и удаляется из сферы реакций. Это препятствует образованию сульфидов серебра и объясняет отсутствие почернения бо́льшинства образцов самородного серебра, обычно незначительное количество акантита и других сульфидов серебра и постоянное присутствие небольших количеств самородного серебра в зонах окисления. Однако на бо́льших глубинах в связи с уменьшением окислительного потенциала окисление сероводорода будет проходить не полностью, он может проникать вглубь и связывать серебро в виде сульфида в зоне восстановления.

Близповерхностное окисление первичных рудных минералов приводит к появлению в слабокислом растворе ионов двухвалентного железа, двухвалентного марганца и одновалентного серебра. Серебро может начать осаждаться в результате восстановления Ag^{1+} закисным железом, но эта реакция ограничивается и даже вообще может подавляться под влиянием двух факторов: образования в растворе больших количеств ионов окисного железа из-за высокого окислительного потенциала и окисляющего действия как на ионы закисного железа, так и на серебро двуокиси марганца, обычно присутствующей в слабокислых — нейтральных растворах. Следовательно, серебро относительно подвижно в близповерхностных частях рудных тел, и здесь образуется лишь небольшое количество самородного металла, что обычно и наблюдается.

Однако при проникновении вод на более глубокие горизонты атмосферный кислород расходуется, окислительный потенциал понижается, pH возрастает главным образом из-за нейтрализации растворов сидеритом, и в них уменьшается концентрация ионов окисного железа. Эти условия способствуют осаждению самородного серебра согласно следующим ионным реакциям:

$$Ag^{1+} + Fe^{2+} = Ag + Fe^{3+}$$
$$2Ag^{1+} + Mn^{2+} = 2Ag + Mn^{4+}.$$

Образующиеся в этих реакциях ионы Fe^{3+} и Ma^{4+} выносятся и фиксируются в виде нерастворимых гидроокисей железа и марганца (лимонит и вад).

При дальнейшей миграции растворов вниз серебро попадает в зону восстановления. Здесь Ag^{1+} может взаимодействовать с сульфидами, например фрейбергитом, или реагировать с раствором, содержащим H_2S, сульфат сурьмы или растворимые арсенаты, что приводит к образованию пираргирита или акантита. Небольшое оставшееся количество Ag^{1+} может восстанавливаться до металла ионами двухвалентного железа, углеродистым материалом осадков или в результате взаимодействия с галенитом, халькопиритом и другими сульфидами.

Нахождение самородного серебра в линзах льда трудно поддается объяснению. В некоторых случаях имеются основания полагать, что лед и серебро кристаллизовались почти одновременно. В других случаях лед, по-видимому, намерзал вокруг листочков и проволочек серебра после его осаждения в пустотах и трещинах растворения. В других местах серебро осаждалось на поверхности льда и по трещинам в нем. В любом из указанных случаев образование самородного серебра представляется достаточно уникальным и во многих отношениях подобно случаям нахождения в линзах льда самородного золота, описанным автором [3] в Йеллоунайфе, Северо-Западные Территории.

5. Значительная часть серебра проникает в нижние части зон окисления и зоны восстановления, где частично осаждается в виде самородного металла по механизму, описанному выше, а частично связывается в пираргирит и акантит. Эти два минерала, особенно первый, встречаются в переходных зонах между зонами окисления и зонами первичных руд. Акантит вообще довольно редкий минерал. Он образуется в локальных

участках, где значительно поднимается потенциал H_2S, осаждающего этот сульфид:

$$Ag_2SO_4 + H_2S = Ag_2S + H_2SO_4.$$

Реакции, приводящие к образованию супергенного пираргирита, сложны и трудно поддаются расшифровке. Выше было отмечено, что они протекают либо при взаимодействии растворов, содержащих серебро, с минералами, такими, как фрейбергит, либо при смешивании растворов, несущих серебро и сурьму и серу. В последнем случае можно написать следующее уравнение реакции:

$$3Ag_2SO_4 + Sb_2(SO_4)_3 + 6H_2S = 2Ag_3SbS_3 + 6H_2SO_4.$$

6. Очень небольшие количества серебра рассеиваются в системе грунтовых вод и выносятся ими в реки. Концентрацию серебра в воде невозможно измерить непосредственно, но ее можно рассчитать из данных по содержанию элемента в продуктах выпаривания больших количеств воды. В некоторых случаях концентрация серебра в воде, определенная этим методом, составляла приблизительно 0,001 *мг/л*, но в основном воды характеризуются значительно более низким содержанием серебра.

Очень низкая подвижность серебра в грунтовых и поверхностных водах, на что указывает очень низкое значение концентрации серебра в них, не позволяет использовать этот элемент в качестве индикатора при гидрогеохимических поисках.

7. Повышенное по отношению к среднему содержание серебра сохраняется в остаточных почвах вблизи рудных тел, что связано лишь с неокисленными реликтами галенита, либо с присутствием многочисленных вторичных минералов, таких, как самородное золото, бедантит, лимонит, англезит и церуссит. Как следует из рисунка, серебро может быть эффективно использовано как индикатор для определения местоположения жил по данным опробования почв.

Заключение

Во вмещающих породах района Кено Хилл серебро в наибольших количествах содержится в графитсодержащих осадках (0,50 *г/т*) и в наименьших количествах — в гранитных породах ($<$ 0,10 *г/т*). Во всех типах пород серебро концентрируется главным образом в акцессорных сульфидах, в особенности в пирите и халькопирите.

В гипогенных рудных минералах серебро в значительной степени концентрируется во фрейбергите, галените и халькопирите. Небольшие количества его наблюдаются в буланжерите и джемсоните; в остальных минералах (пирите, арсенопирите, сфалерите и других) концентрация серебра не выходит за пределы следов.

На первой стадии минерализации в касситерите, вольфрамите, кварцевых жилах и шеелитоносных скарнах осаждались очень незначительные количества серебра. Некоторая концентрация его наблюдается вместе с золотом на второй стадии, в арсенопирит-пирит-кварцевых жилах. На этой стадии серебро сопровождается Si, Fe, As, S, Au и очень небольшими количествами Pb, Zn, Sb. Самое большое количество серебра осаждалось на третьей, и последней, стадии гипогенной минерализации, которая привела к образованию фрейбергит-сфалерит-галенит-сидеритовых рудных тел. Здесь серебро тесно ассоциируется с Pb, Sb и Cu, а также с соединениями Mn, Zn, Cd, Fe, CO_3 и S.

В процессах окисления рудных тел серебро ведет себя по-разному, в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала, pH, присутствия в растворе различных компонентов, в особенности железа, марганца и сурьмы, и присутствия первичных сульфидов. Основными

минералами серебра, образующимися в зоне окисления, являются самородное серебро и ярозит. Кроме того, значительные количества серебра захватываются такими минералами, как биндгеймит, бедантит, англезит, лимонит и вад. В зоне восстановления образуются собственные минералы серебра — пираргирит, самородное серебро и небольшие количества акантита.

В грунтовых и поверхностных водах района содержание серебра очень низкое, что подтверждает низкую подвижность этого элемента в присутствии значительных количеств в растворе железа и марганца, а также в случаях, когда в нейтрализации кислых окислительных растворов играют большую роль карбонаты (главным образом сидерит).

Небольшое количество серебра сохраняется в остаточных почвах, образующихся вблизи рудных тел. Это серебро присутствует в различных формах: в самородном золоте, в неокисленных реликтах галенита и фрейбергита и в многочисленных вторичных минералах, особенно в бедантите, англезите, лимоните и ваде.

Геологическая служба Канады, Оттава

Литература

1. С. С. Смирнов. Зона окисления сульфидных месторождений. 3-е изд. Изд-во АН СССР, 1955.
2. В. В. Щербина. К геохимии зоны окисления рудных месторождений. Сов. геология, сб. 43. Госгеолтехиздат, 1955.
3. R. W. Boyle. An occurrence of native gold in an ice lens Giant-Yellowknife Gold Mines, Yellowknife, Northwest Territories.— Econ. Geol., 1951, 46, 223—227.
4. R. W. Boyle. Geology and geochemistry of the silver-lead-zinc deposits of Keno Hill and Sourdough Hill, Yukon Territory.— Geol. Surv. Canada, 1956, Paper, 55—30.
5. R. W. Boyle. The geology and geochemistry of the silver-lead-zinc deposits of Galena Hill, Yukon Territory.— Geol. Surv. Canada, 1957, Paper, 57—1.
6. R. W. Boyle. Occurrence and geochemistry of native silver in the lead-zinc-silver lodes of the Keno Hill-Galena Hill area, Yukon, Canada.— Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1960, 94, 280—297.
7. R. W. Boyle. Geology, geochemistry and origin of the lead-zinc-silver deposits of the Keno Hill-Galena Hill area, Yukon.— Geol. Surv. Canada, Bull. (in press)
8. A. D. Carmichael. United Keno Hill Mines. Structural geology of Canadian ore deposits, v. 2, 1957, p. 66—77.
9. H. C. Cooke. The secondary enrichment of silver ores.— J. Geol., 1913, 21, 1—28.
10. W. H. Emmons. The enrichment of ore deposits.— U. S. Geol. Surv. Bull. 1917, 625.
11. R. M. Garrels. Mineral species as functions of pH and oxidation-reduction potentials, with special reference to the zone of oxidation and secondary enrichment of sulphide ore deposits.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 5, 153—168.
12. W. M. Latimer. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. 2nd ed. Prentice—Hall Inc., Englewood Cliffs, N. Y., 1952.
13. B. Mason. Oxidation and reduction in geochemistry. — J. Geol., 1949, 57, 62—72.
14. K. C. McTaggart. The geology of Keno and Galena Hills Yukon Territory.— Geol. Surv. Canada Bull., 1960, 58.
15. Palmer, Chase, E. S. Bastin. Metallic minerals as precipitants of silver and gold.— Econ. Geol., 1913, 8, 140—170.
16. L. G. Ravicz. Experiments in the enrichment of silver ores.— Econ. Geol., 1915, 10, 368—389.
17. H. N. Stokes. Experiments in the solution, transportation, and deposition of copper, silver, and gold.— Econ. Geol., 1906, 1, 644—650.
18. W. H. Weed. The enrichment of gold and silver veins.— Trans. Amer. Inst. Mineral. Engng., 1902, 30, 424—448.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II

1964

В. Янович, Ж. Нонеску (Румыния)

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОДАХ СИЕНИТОВОГО МАССИВА ДИТРЭУ (РНР)

В сиенитовом массиве Дитрэу было выявлено большое количество щелочных пород натриевого характера, изменяющихся в петрографическом и химическом отношении в весьма широких пределах: от ультраосновных (горнблендитов) до ультракислых пород (кварцевых сиенитов и гранитов) [1].

Работы Кодарча, Дессила-Кодарча и Яновича [1] показывают, что многообразие щелочных пород, обнажающихся в пределах сиенитового массива Дитрэу, является результатом щелочной мигматизации, которой подвергался комплекс кристаллических сланцев. Последние, в свою очередь, были глубоко изменены под воздействием процессов перекристаллизации и перераспределения минерального вещества.

Щелочной характер горных пород связан с постоянным наличием калиево-натриевых щелочных полевых шпатов, а для части из них — с наличием также натриевых фельдшпатоидов.

Среди минералов, исследованных в различных породах щелочного массива Дитрэу, были выявлены и минералы с редкими землями [2].

Кроме распределения основных элементов, встречающихся в различных видах щелочных пород массива Дитрэу [3, 4, 5], авторы изучили содержание в этих породах ряда малых элементов (табл. 1, 2).

Малые элементы были установлены и определены при помощи спектрохимических методов. Cu, Pb, Zn, Sn, Ge, Ga, Ni, Co, V, Ti, Mn, Zr, Cr, Ba и Be определяли спектрографом с кварцевой призмой 0,24, причем в качестве эталона применяли Хигишский гранит, к которому добавляли указанные выше малые элементы в концентрациях от 1000 до 3 *г/т*; для бериллия был изготовлен специальный эталон с содержанием 1 *г/т*.

Рабочие кривые строили в большинстве случаев в координатах $\lg I/\lg C$, а в отдельных случаях в координатах $\Delta S/\lg C$ с внесением необходимых поправок на содержание малых элементов, присутствующих в Хигишском граните. Используемые аналитические линии приведены в табл. 3.

Относительная погрешность метода составляет $\pm 15\%$.

Определение Nb и TR производили (с предварительным обогащением) для Nb и Yb с помощью спектрографа Q24, а для La, Ce, Y — с помощью спектрографа КСА 1.

Эталоны изготовляли на синтетической основе, состоящей из Fe_2O_3 и TiO_2, в которую вносили различные количества Nb_2O_5 от 10 000 до 100 *г/т*, а для TR применяли $CaCO_3$, к которому были добавлены в виде окислов La, Ce, Y, Yb с пределами концентрации для церия от 10 000 до 1000 и для

Таблица 1

Содержание малых элементов в породах массива Дитрэу (в г/т) *

Номер пробы	Порода	Cu	Pb	Ga	Be	Ni	Co	V	Tl	Mn	Zr	Ba	Cr
712	Горнблендит со сфеном (H_S) . . .	31	Не обн.	12	2	14,4	14	87,1	12 600		120	479	Не обн.
713	Горнблендит с биотитом (H_B) . .	32	»	10	1,9	61	48	264	20 000	1000	87	479	»
718	Габбро (G)	83	»	18	1,9	15,9	21	74,2	25 000	400	279	347	»
710	Меладиорит (M)	35	»	25	1,34	87,5	37,5	87,1	16 000	1266	130	978	69,2
711	Диорит (D)	26	»	23	1,7	Не обн.	23	100	20 000	1480	200		Не обн.
705	Сиенит серицитизированный (S_S) .	<20	14	30	1,2	»	Не обн.	21,9	871	347	95,5	240	»
702	Сиенит с параллельной текстурой ($S_{\parallel}$)	$\ll 20$	16	25	1,5	»	»	20,9	1 550	1630	129	258	»
703	Сиенит с массивной текстурой (S_m)	$\ll 20$	14	31	3,8	»	»	3,8	813	1260	317	191	»
701	Кварцевый сиенит (S_Q)	$\ll 20$	28,5	32	1,26	<10	»	Не обн.	381	302	152	139	»
707	Лампрофир (L)	20	16	25	1,9	72,5	36,5	100	13 200	1150	132	852	44,7
708	Камптонит (C)	20	13,6	21	1,1	48	35,5	100	8710	955	89,2	913	41,7
704	Тингуаит (T)	<20	24	25	3	11	15	79,5	12 600	1420	195	791	Не обн.

* Элементы Zn, Sn, Ge — ниже пределов чувствительности метода (соответственно < 100 г/т; < 10 г/т; < 10 г/т).

Таблица 2

Содержание ниобия и редкоземельных элементов* в породах массива Дитрэу (в *г/т*)

Номер пробы	Порода	Ti	Nb	$\frac{Nb}{Ti}$	La	Ce	Y	$\frac{La}{Ce}$	$\frac{La + Ce}{Y}$
712	Горнблендит со сфеном (H_S)	12 600	23	0,0018	82	410	22	0,2	22
713	Горнблендит с биотитом (H_B) . .	20 000	7	0,0003	51	217	22	0,235	12
718	Габбро (G)	25 000	36	0,0014	152	463	60	0,329	10,25
710	Меладиорит (M)	16 600	14	0,0008	33	< 60	21	$\sim 0,5$	~ 4
711	Диорит (D)	20 000	25	0,0012	69	163	20	0,42	11,6
705	Сиенит серицитизированный (S_S) .	871	6	0,0007	14	135	6	0,1	24
702	Сиенит с параллельной текстурой ($S_{\parallel}$)	1 550	18	0,0116	< 12	117	19	$\sim 0,1$	~ 7
703	Сиенит с массивной текстурой (S_m)	813	8	0,0090	—	—	—	—	—
701	Кварцевый сиенит (S_Q)	381	48	0,1260	< 12	84	5	$\sim 0,1$	~ 19
707	Лампрофир (L)	13 200	15	0,0011	101	< 100	39	~ 1	~ 5
708	Камптонит (C)	8 710	20	0,0023	25	94	9	0,26	13
704	Тингуаит (T)	12 600	20	0,0015	37	< 60	11	$\sim 0,6$	~ 12

* Иттербий был обнаружен во всех пробах за исключением пробы 705 (серицитизированный сиенит) в концентрациях < 3 *г/т*.

La, Y, Yb от 100 до 10 *г/т*. Рабочие кривые строились в координатах $\Delta S/\lg C$; использованные аналитические линии приведены в табл. 4.

Точность этого метода, выраженная относительной погрешностью составляет $\pm 30\%$ для Nb и $\pm 20\%$ для TR.

Таблица 3

Использованные аналитические линии

Элемент	Линия (А)	Чувствительность в вольтовой дуге, *г/т*	Элемент	Линия (А)	Чувствительность в вольтовой дуге, *г/т*
Cu	3247,59	3	V	3185,396	5
Pb	2833,069	10	Ti	3241,99	30
Zn	3345,02	100	Mn	2801,084	10
Sn	3034,120	10	Zr	3438,23	30
Ge	2651,178	10	Cr	4254,346	10
Ga	2943,639	10	Ba	2335,261	300
Co	3453,514	10	Be	2348,612	1

На рис. 1, 3, 5, 7 даны графики содержаний различных малых элементов в горных породах массива, на рис. 2, 4, 6, 8 — содержаний тех же элементов в жильных породах, а на рис. 9, 10, 11, 12 — отношений Nb/Ti; La/Ce; (La + Ce)/Y.

В итоге интерпретации этих аналитических данных отмечается наличие титана и редких земель во всех щелочных породах массива Дитрэу, причем их содержание повышено в меланократовых породах и понижено в промежуточных и кислых породах.

Таблица 4

Использованные аналитические линии

Элемент	Линия (А)	Чувствительность в вольтовой дуге, *г/т*
Nb	2950,876	100
La	4333,74	>30
Ce	4418,784	1000—300
Y	4374,93	10—30
Yb	3289,36	3

Иттербий присутствует во всех породах массива Дитрэу, но в концентрациях менее 3 *г/т*.

Малые элементы, Zn, Sn, Ge, присутствуют в количествах ниже пределов их обнаружения (< 100 *г/т*, < 10 *г/т*, < 10 *г/т*).

Титан встречается в максимальных концентрациях в габбро, биотитовых горнблендитах и диоритах и в минимальных количествах — в лейкократовых породах: сиенитах с массивной текстурой и кварцевых сиенитах.

Цирконий, барий и марганец присутствуют во всех видах горных пород и имеют содержания порядка сотен *г/т*, испытывая лишь незначительные колебания, обусловленные характером горных пород; ввиду этого кривые изменения этих элементов нами не приводятся. Бериллий также встречается в весьма небольших количествах, и при этом не наблюдается какой-либо корреляционной связи между его содержанием и характером пород.

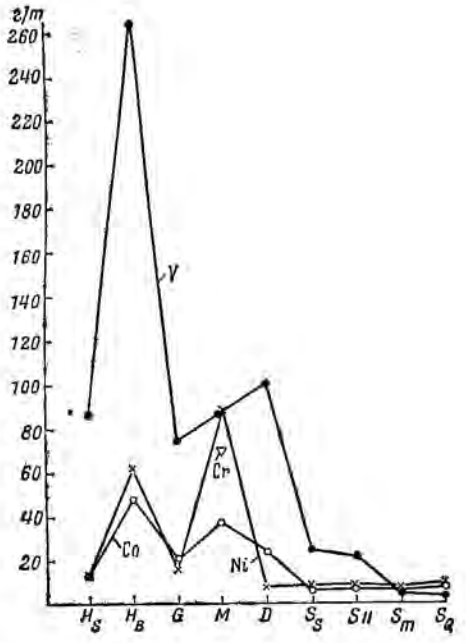


Рис. 1. Распределение никеля, кобальта, ванадия и хрома в породах массива Дитрэу

H_S — горнблендит со сфеном; H_B — горнблендит с биотитом; G — габбро; M — меладиорит; D — диорит; S_S — сиенит серицитизированный; $S_{\parallel}$ — сиенит с параллельной текстурой; S_m — сиенит с массивной текстурой; S_Q — кварцевый сиенит

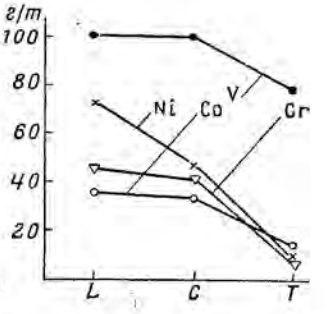


Рис. 2. Распределение никеля, кобальта, ванадия и хрома в жильных породах массива Дитрэу

L — лампрофир; C — камптонит; T — тингуаит

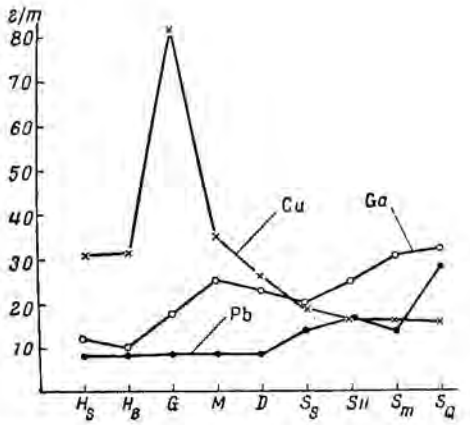


Рис. 3. Распределение меди, свинца и галлия в породах массива Дитрэу. Обозначения те же, что на рис. 1

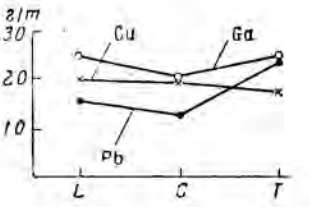


Рис. 4. Распределение меди, свинца и галлия в жильных породах массива Дитрэу. Обозначения те же, что на рис. 2

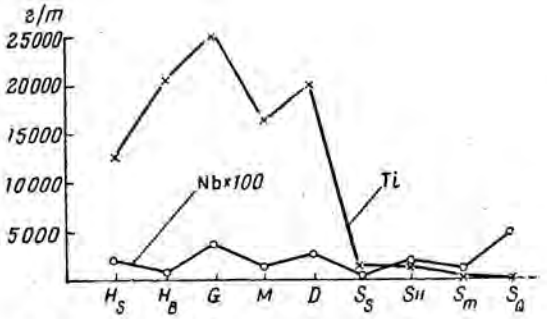


Рис. 5. Распределение ниобия и титана в породах массива Дитрэу. Обозначения те же, что на рис. 1

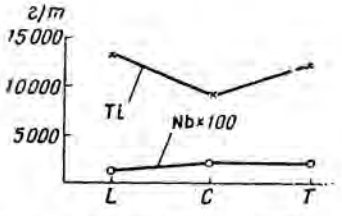


Рис. 6. Распределение ниобия и титана в жильных породах массива Дитрэу. Обозначения те же, что на рис. 2

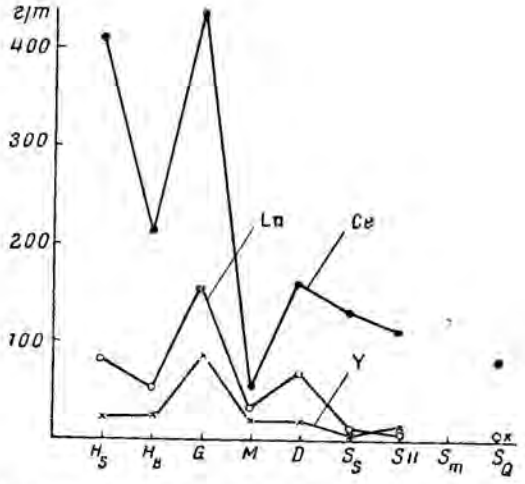


Рис. 7. Распределение лантана, церия и иттрия в породах массива Дитрэу. Обозначения те же, что на рис. 1

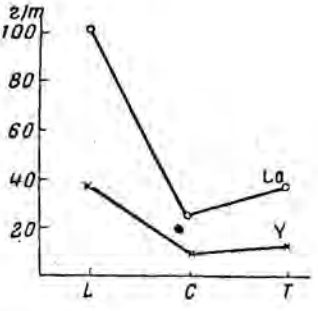


Рис. 8. Распределение лантана и иттрия в жильных породах массива Дитрэу. Обозначения те же, что на рис. 2

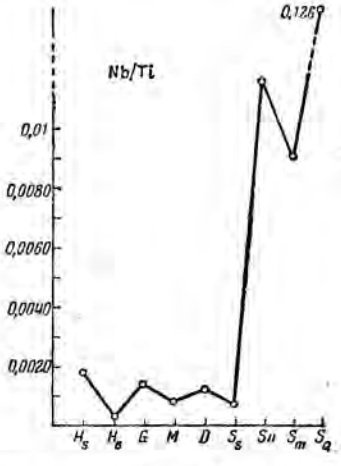


Рис. 9. Отношения Nb/Ti в породах массива Дитрэу. Обозначения те же, что на рис. 1

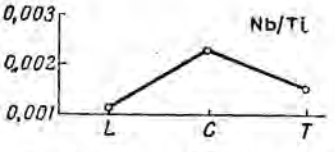


Рис. 10. Отношения Nb/Ti в жильных породах массива Дитрэу. Обозначения те же, что на рис. 2

Никель, кобальт и ванадий дают максимальные содержания (87 *г/т*, 48 *г/т*, 264 *г/т*) в биотитовом горнблендите и в ряду меладиорит—диорит, причем их содержания сильно и резко снижаются в лейкократовых породах: никель и кобальт встречаются в неопределимых количествах, а ванадий дает содержания ниже 22 *г/т* (рис. 1, 2).

Хром удалось определить только в меладиорите, лампрофире и камптоните в количестве от 69 до 42 *г/т*.

Медь достигает максимальных концентраций в габбро, и превышает в 2—4 раза содержание данного элемента в остальных видах рассматриваемых пород (рис. 3, 4).

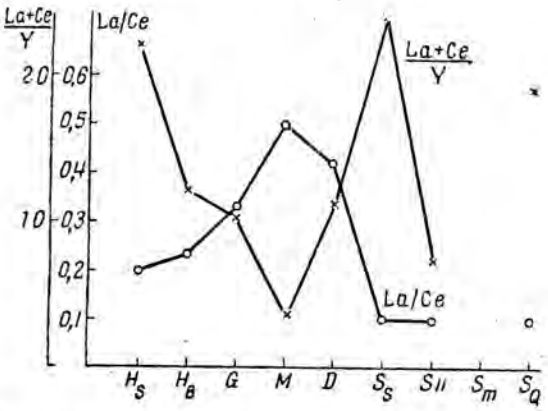


Рис. 11. Отношение La/Ce и (La + Ce)/Y в породах массива Дитрэу. Обозначения те же, что на рис. 1

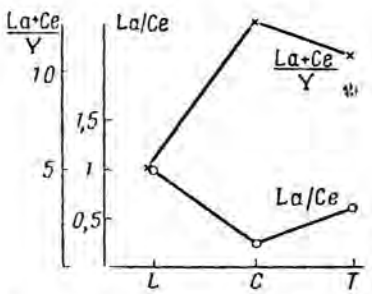


Рис. 12. Отношение La/Ce и (La+Ce)/Y в жильных породах массива Дитрэу. Обозначения те же, что на рис. 2

Свинец присутствует в лейкократовых и в жильных породах, причем его содержание лишь незначительно изменяется.

Галлий присутствует во всех видах рассмотренных пород, его содержание колеблется в небольших пределах (10—32 *г/т*); наибольшие содержания встречены в промежуточных и кислых породах.

Ниобий в незначительных количествах (8—48 *г/т*) отмечен во всех типах анализированных пород, но не наблюдается какой-либо зависимости между его содержанием и характером горных пород (рис. 5, 6).

Лантан обнаружен во всех породах массива Дитрэу в количестве от 12 до 152 *г/т*, причем повышенные концентрации приурочены к основным и ультраосновным породам (рис. 7, 8).

Церий также присутствует во всех проанализированных породах и характеризуется содержаниями от 60 до 410 *г/т*, но чаще всего наибольшие содержания встречаются в основных и ультраосновных породах массива.

Иттрий был также выявлен во всех щелочных породах массива Дитрэу, но в небольших количествах — от 5 до 60 *г/т*, причем максимальное его содержание отмечается в габбро.

Отношение Nb/Ti отчетливо указывает на меньшее количество первого элемента по сравнению со вторым (рис. 9, 10); отношения между редкими землями указывают на преобладание церия и лантана по сравнению с иттрием (рис. 11, 12).

Анализируя вариации содержаний малых элементов в жильных породах и в породах, слагающих массив, легко заметить повышенное содержание никеля, кобальта, ванадия и бария в жильных породах по сравнению с главными породами массива. В отношении остальных проанализи-

рованных нами элементов наблюдаются сопоставимые содержания (в указанных выше двух типах горных пород).

Общая интерпретация полученных результатов, т. е. содержаний всех определенных нами малых элементов, позволяет сделать следующий вывод: горные породы сиенитового массива Дитрэу наряду со щелочно-натриевым характером обладают также повышенным содержанием титана. Кроме того, среди редких земель преобладают церий и лантан по сравнению с иттрием и иттербием.

Геологический комитет РНР
и Геологический институт АН РНР

Литература

1. Al. Codarcea, M. Dessila-Codarcea, V. Ianovici. Structura géologique du massif de roches de Ditrău.— Rev. géol. et géogr. Acad. R. P. R., 1958, 2, N 1.
2. Al. Codarcea, V. Ianovici, I. Iova, S. Lupan, C. Papacostea. Elemente rare în masivul de la Ditrău.— Comun Acad. R. P. R., 1958, 8, N 3.
3. V. Ianovici. Etude sur le massif syénitique de Ditrău, région de Jolotca, district de Ciuc.— Rev. Muzeului geol. Mineral. Ciucj, 1931.
4. V. Ianovici. Gabbro a olivine provenant de pîrîul Jolotca, Ditrău, district Ciuc.— Ann. Seient. Univ. Jassy, 1932.
5. V. Ianovici. Le granite alcalin provenant de Magasbück (Făgetul înalt), Ditrău, district de Ciuc.— Ann. scient. Univ. Jassy, 1932.
6. B. Mauritz, N. Vendl, F. H. Harwood, Neue Syenittypen von Ditró in Siebenbürgen.— Math. und naturwiss. Ber., Ungarn, 1926.
7. B. Mauritz. Weitere petrochemische Untersuchung des Syenites von Ditró.— Math. und naturwiss. Ber. Ungarn, 1926.
8. A. Strecheisen. Das Nephelinsyenit. Massiv von Ditró (Siebenbürgen), I. Teil.—Schweiz, mineral. und petrogr. Mitt., 1952.
9. A. Strecheisen. Das Nephelinsyenit—Massiv von Ditró (Siebenbürgen), II Teil.— Schweiz, mineral. und petrogr. Mitt., 1954.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

З. В. Студенникова, М. И. Глинкина

ЭВОЛЮЦИЯ СОДЕРЖАНИЙ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА В ПОРОДАХ ГЕОСИНКЛИНАЛЬНОЙ ЗОНЫ СЕВЕРНОГО КАВКАЗА И СВЯЗЬ ИХ С ОБРАЗОВАНИЕМ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Самые древние образования на Северном Кавказе, предположительно относимые к докембрию и представленные метаморфическими сланцами и гнейсами, развиты в западной части района, в бассейне р. Б. Лаба. Участки этих кристаллических пород, носящие название «Блыбских гнейсов», не имеют большого распространения и отмечены на геологической карте лишь в виде отдельных, разрозненных пятен.

Блыбские гнейсы, по данным Г. М. Ефремова [3], представляют собою древнюю интрузию, впоследствии метаморфизованную и превращенную в ортогнейсы. С данными ортогнейсами связаны кварцевые и кварцево-полевошпат-мусковитовые жилы с молибденитом и шеелитом. На основании изучения деформаций древних гнейсов и жил Г. М. Ефремов пришел к выводу об их одинаковой интенсивности и направленности, что возможно лишь в случае, когда деформации развивались в них одновременно. Г. М. Ефремов считает рудоносные жилы постмагматическим продуктом позднее метаморфизованной интрузии гранитов. Следовательно, уже в самых древних образованиях Северного Кавказа отмечаются находки минералов вольфрама и молибдена.

В Блыбских гнейсах, удаленных от рудопроявлений, установлены низкие содержания молибдена (1,0 $\gamma/г$) и несколько повышенные содержания вольфрама — 7,2 $\gamma/г$ (кларк для кислых пород, по А. П. Виноградову, 2,4 $\gamma/г$).

Более молодые по сравнению с описанными гнейсами нижнепалеозойские отложения представлены метаморфизованными песчано-глинистыми осадками и известняками. Большая мощность этих осадков на Кавказе (~ 3000 *м*) указывает на существование геосинклинального режима, что подтверждается характером эффузивной и интрузивной деятельности.

Наиболее древними горизонтами нижнего палеозоя являются отложения, развитые по долине р. Мушт. Толща представлена серией перемежающихся сланцев и вулканогенных пород (снизу вверх): 1) кварцево-биотитовые, сильнохлоритизированные сланцы; 2) амфиболовые сланцы; 3) рассланцованные и метаморфизованные порфиры.

Различные исследователи по-разному трактуют происхождение этой толщи. Одни считают ее обычными терригенными осадками палеозоя, впоследствии метаморфизованными и превращенными в кристаллические сланцы (Седенко, 1957), другие (Снежко, 1955) считают эту толщу метаморфизованными эффузивными образованиями, представляющими наиболее нижние горизонты эффузивов Северного Кавказа.

Изучение в породах этой толщи распределения вольфрама и молибдена показало полное отсутствие вольфрама во всех трех разновидностях

пород и очень незначительное содержание молибдена в амфиболовых сланцах и метаморфизованных порфирах (в пределах 1,0—0,9 γ/г и самое большее 2,1 γ/г). В нижней толще кварцево-биотитовых сланцев содержание молибдена колеблется от 1,0—1,2 до 2,2 γ/г и даже до 8,5—8,9 γ/г. Эти наиболее нижние горизонты нижнего палеозоя находятся в контакте с интрузией палеозойских лейкократовых гранитов в незначительном удалении от которого, в сланцах, расположена серия кварцево-мусковитовых жил с молибденитом и пиритом.

Анализ проб древних кристаллических сланцев нижнего палеозоя на других участках территории Северного Кавказа дает несколько иные результаты (табл. 1). Большая часть проанализированных проб взята в непосредственной близости от рудопроявлений вольфрама.

Таблица 1

Содержание вольфрама и молибдена в сланцах нижнего палеозоя (в γ/г)

Порода	W	Mo
Кристаллические сланцы (район рудопроявления Илипсар, р. Черек Безенгиевский)	8,0	1,1
Кристаллические кварцевобиотитовые сланцы (район рудопроявления Кти-Теберда, верховья р. Аксаут)	5,8	1,2
Кристаллические кварцево-биотит-мусковитовые сланцы (район рудопроявления Куспарты, верховье р. Черек Балкарский)	0,9	1,2

Древние кристаллические сланцы, вмещающие наиболее значительные рудопроявления вольфрама, содержат и наиболее повышенные его количества (среднее арифметическое 8,0—5,8 γ/г), сланцы, вмещающие наиболее бедное оруденение, содержат очень незначительные количества вольфрама. Содержание молибдена в породах всех трех районов (табл. 1) мало отличается от кларковых значений для гранитов.

Ниже приводится сводная таблица содержаний молибдена и вольфрама (средние значения из нескольких десятков проб) для пород нижнего палеозоя (табл. 2).

Таблица 2

Содержание вольфрама и молибдена в породах нижнего палеозоя

Порода	Геологический возраст	Содержание, γ/г	
		W	Mo
Блыбские гнейсы	(Pz)	7,2	1,0
Древние сланцы по р. Мушт . . .	(Pz)	1,3	1,2
Метаморфизованные мраморы . . .	(Pz)	6,2	2,3
Древние сланцы (разные)	(Pz)	4,9	1,2
Метаморфизованные сланцы	S	Нет	2,6
Конгломераты	D	»	Нет

Относя описанные отложения к самому древнему, каледонскому, циклу осадков, можно констатировать в них сравнительно низкие содержания молибдена, несколько более повышенные, против известных, вольфрама и отсутствие значительных концентраций обоих элементов.

Совершенно ясно, что анализ пород древних комплексов не может выявить картины первичного распределения элементов, так как первона-

чальные закономерности распределения нарушены процессами регионального и контактового метаморфизма.

Последующий, более молодой этап начался значительным прогибанием Северо-Кавказской геосинклинали, и характерным для нее в более ранний этап является излияние в зоне Передового хребта лав спилито-кератофировой формации. Вначале изливаются более основные лавы, а к концу этапа они сменяются более кислыми. Это, а также более грубообломочный характер осадков этого этапа указывает на начинающиеся поднятия на фоне общего погружения.

Наиболее характерными отложениями этого этапа, относимого по возрасту к $D_{(1-2)}$, являются эффузивные образования, развитые по р. Уруп (табл. 3).

Таблица 3

Содержание вольфрама и молибдена в эффузивных образованиях $D_{(1-2)}$ (в γ/г)

Порода	W	Mo
Диабазовые порфириты . . .	Нет	3,0
Кварцевые альбитофиры. . .	»	0,9
Туфы среднего состава (порфиритов и кварцевых порфиритов)	»	2,8
Туфы кислого состава (кварцевых альбитофиров) . . .	»	1,0
Плагиоклазовые порфириты	»	2,7

Таблица 4

Содержание вольфрама и молибдена в породах Уруштенского комплекса (в γ/г)

Порода	W	Mo
Габбро-диориты .	1,6	3,1
Тоналиты	1,8	1,5
Плагиограниты . .	1,8	1,1
Аляскиты	2,2	1,2

Из приведенных данных видно, что накопление молибдена в более основных разностях в 2—3 раза больше, чем в кислых. Вольфрама эффузивы $D_{(1-2)}$ не содержат.

Далее наступает новый этап в развитии Кавказской геосинклинали. В этот этап образуются все наиболее крупные массивы гранитов в осевой части Главного Кавказского хребта, которые прорывают кристаллические сланцы нижнего палеозоя. Интрузии представлены как основными, так и кислыми разновидностями.

Наиболее древним интрузивным комплексом, по Г. Д. Афанасьеву [1], является так называемый Уруштенский комплекс, который представляет собою хорошо раздифференцированную интрузию, развивающуюся от основных до кислых пород. Нам удалось проанализировать все последовательные серии пород (43 обр.) (табл. 4).

Отчетливо видно накопление вольфрама в более кислых дифференциатах серии и накопление молибдена в более основных.

С основными породами Уруштенского комплекса не связывают никаких месторождений или рудопроявлений вольфрама и молибдена. С аляскитовыми породами, которые представлены микроклиновыми разностями, ассоциируют кварцево-молибденовые жилы.

Кислые интрузии, прорывающие образования нижнего палеозоя, представлены большой группой так называемых гранитов Главного хребта [5]. К этой группе гранитов относятся:

1. Белореченские плагиограниты.
2. Балкарские биотит-микроклиновые граниты.
3. Садонские мусковитовые граниты.
4. Двуслюдяные граниты типа Уллу-Кам.

Все эти граниты не представляют собою каких-либо однородных массивов с одинаковой степенью метаморфизма. Можно сказать больше, что

даже не всегда ясно отнесение той или иной разновидности гранитов к выделенным группам. Поэтому нам не удалось провести систематическое опробование всех выходов гранитов, и зачастую пробы для определения вольфрама и молибдена брались только из наиболее типичных представителей тех или иных возрастных и петрографических групп. Результаты, представленные среднеарифметическими значениями из большого числа проб, следующие (табл. 5).

Таблица 5

Содержание вольфрама и молибдена в гранитах Главного хребта Кавказа (в γ/г)

Порода	W	Mo
Граниты Белореченские, распространены в западной части Северного Кавказа. Характерно преобладание разностей, близких к плагиогранитам	1,6	1,6
Граниты Балкарские биотит-микроклиновые, развитые в восточной части	1,5	1,1
Садонские мусковитовые граниты	2,7	0,9—1,2
Двуслюдяные граниты типа Уллу-Кам	4,4	0,8

Содержание молибдена уменьшается от Белореченских гранитов (1.6γ/г) до Уллу-Камских (0,8 γ/г). Если учесть то, что основность гранитов также постепенно уменьшается от плагиогранитовых разностей до типичных кислых гранитов, то снижение содержания молибдена, очевидно, является закономерным и еще раз подтверждает ранее наблюдаемый факт — накопление молибдена в более основных разностях пород.

В двух типах гранитов — садонских мусковитовых и двуслюдяных типа Уллу-кам, содержатся повышенные количества вольфрама. Для обеих групп характерно наличие акцессорного шеелита. Месторождения вольфрама и, в меньшей степени, молибдена, которые связывают с гранитами этой возрастной группы, наиболее широко распространены в описываемом районе, причем большинство из них находится либо в гранитах, либо в останцах кровли в непосредственной близости от гранитов.

В следующий период $D_{(2-3)}$ происходит значительное поднятие отдельных зон Северо-Кавказской геосинклинали и образование участков с интрагеосинклинальным и интрагеоантиклинальным развитием (табл. 6).

В нижнекаменноугольное время накапливаются терригенные, вулканогенные и карбонатные осадки большой мощности.

Из этих осадков проанализированы породы вулканогенной толщи (C_1), развитой в верховьях р. Худес и отчасти карбонатные осадки. Как и в других эффузивах, в этих вольфрама также нет, а содержание молибдена в основных эффузивах 2,2—3,6 γ/г, в кислых 1,1—1,2 γ/г. Содержания вольфрама и молибдена в карбонатных осадках C_1 приведены в табл. 7.

Приблизительно в это время в зону Передового хребта внедрялись вначале основные интрузии, а затем кислые так называемые «красные» или «северные» граниты. Основные породы этой возрастной группы развиты в средней части Главного Кавказского хребта в виде небольших интрузивных тел — в верховьях рек Теберда, Большой и Малой Зеленчук, Аксаут, Марух, Большая и Малая Лаба и др. Эти породы имеют одинаковый состав и расположены вдоль одной линии, имеющей широтное или близкое к нему направление. Наиболее подробно исследован массив

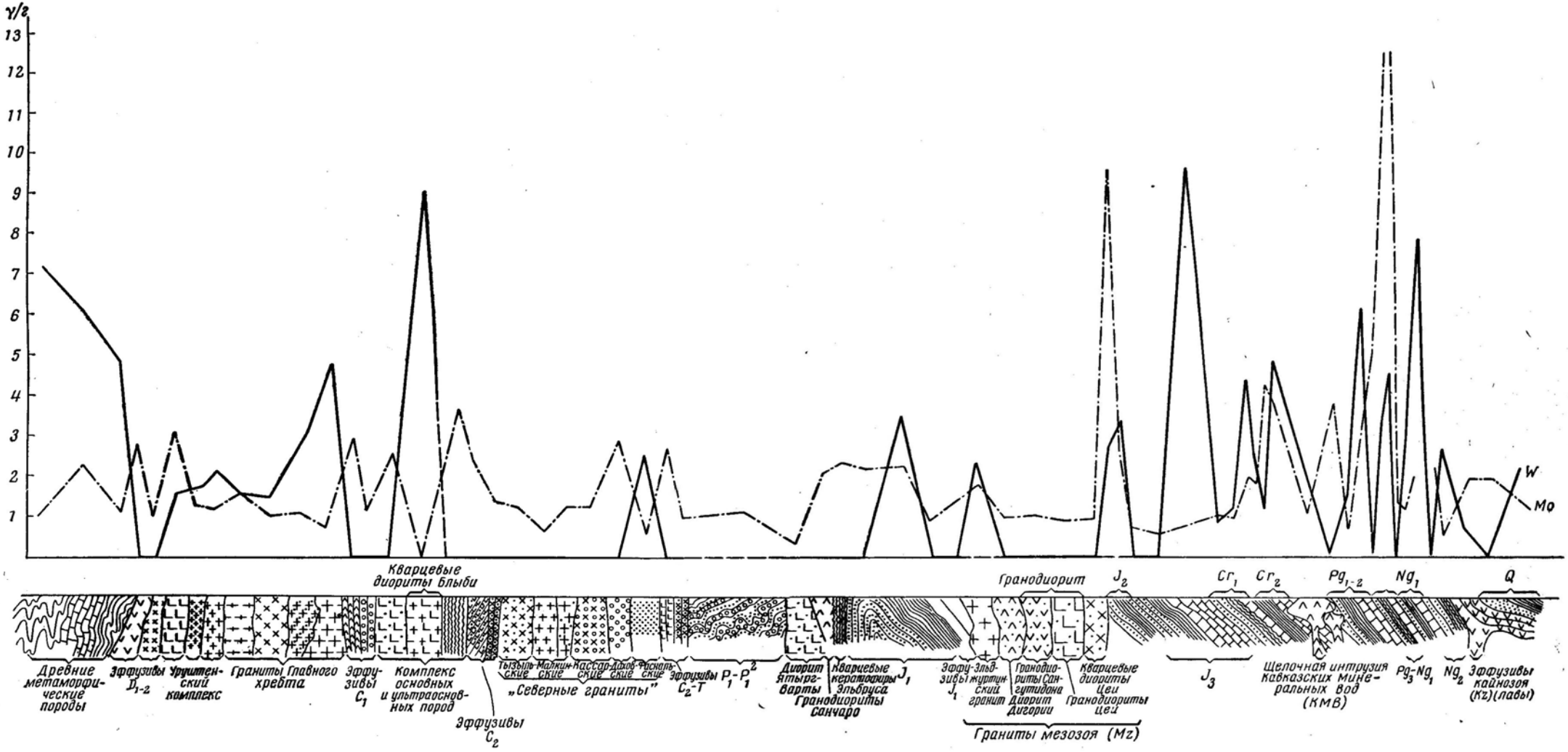


Рис. Схематическая диаграмма распределения вольфрама и молибдена в породах Северного Кавказа

р. Теберды, который относится к комплексу пород среднего палеозоя, куда, кроме габбро-диоритов, входят и ультраосновные породы, а также габбро-диабазы, сиенит-диориты и кварцевые монцониты.

Таблица 6

Содержание вольфрама и молибдена в породах $D_{(2-3)}$ (в $\gamma/г$)

Порода	W	Mo
Сланцы (хлоритизированные)	Нет	1,09
Глинистые сланцы	2,4	1,0
Известняки мраморизованные	3—10	0,19
Известняки битуминозные	15—20	0,16—0,19

Таблица 7

Содержание вольфрама и молибдена в карбонатных и глинистых породах C_1^l (в $\gamma/г$)

Порода	W	Mo
Глинистые сланцы	2,4	Нет
Известняки мраморизованные	2,5—5,0	0,20—0,28
Известняки битуминозные	25,0	

Вольфрама в породах Тебердинской интрузии нет, молибдена много — 2,6 $\gamma/г$ (среднее арифметическое). В других диоритовых и габбро-диоритовых массивах этого возраста также много молибдена (2,4 $\gamma/г$) и очень мало или вовсе нет вольфрама. Исключение представляет массив кварцевых диоритов р. Блыби, в котором отмечена обратная картина — нет молибдена и очень много вольфрама (9,6 $\gamma/г$).

Из всего сказанного следует, что в основных породах, как правило, отмечаются повышенные содержания молибдена по сравнению с гранитами. В то же время на территории Северного Кавказа не известно ни одного месторождения или рудопроявления молибдена, образование которого связывали бы с интрузивами основного состава.

Рудопроявление вольфрама, связанное с кварцевыми диоритами, имеется в долине р. Блыбь (правый приток р. Большая Лаба). Это рудопроявление представлено серией вольфрамоносных кварцево-полевошпатовых жил, расположенных в массиве кварцевых диоритов. В породах массива отмечен акцессорный шеелит.

В эту же возрастную группу входят под названием «северных» или «красных» следующие граниты:

А. В восточной части Северного Кавказа

1. Биотитовые гранодиориты, аляскитовые микроклиновые граниты, так называемые «малкинские», выходящие по долинам рек Малка и Мушт.
2. Мусковитовые граниты Тызыла.
3. Небольшие интрузии, выходящие по правым притокам р. Кубани.
4. Биотит-микроклиновые граниты «кассарские» (развитые по долине р. Ардон).
5. Биотит-мусковитовые граниты Фаснала.

Б. В западной части Северного Кавказа

1. Даховские биотитовые граниты.
2. Сахрайские биотитовые граниты.

Для всей этой группы, более молодой по отношению к гранитам Главного хребта, характерно почти полное отсутствие вольфрама и обычные

для гранитов содержания молибдена (кроме Даховских биотитовых гранитов) (табл. 8).

Каких-либо значительных месторождений или рудопроявлений молибдена и вольфрама не связывают с этой группой гранитов на Северном Кавказе. В кристаллических сланцах по долине р. Мушт, в непосредственной близости от контакта с «малкинскими» аляскитовыми гранитами отмечены кварцево-мусковитовые жилы с молибденитом, а также окварцеванная зона с шеелитом.

Следующий за этим этапом период, средний карбон, характеризуется накоплением осадков молассового типа, представленных чередованием глинистых сланцев, песчаников и конгломератов. В нижних горизонтах отмечены потоки кварцевых порфиров и их туфы (табл. 9).

Таблица 8

Содержание вольфрама и молибдена в северных гранитах (в γ/г)

Порода	W	Mo
Мусковитовые граниты Тызыла	Нет	1,3
Граниты Малки:		
а) биотитовые гранодиориты	»	0,5
б) аляскитовые граниты	»	1,2
Биотитовые граниты «кассарские»	»	1,3
Биотитовые граниты «даховские»	»	2,9
Биотит-мусковитовые граниты Фаснала . .	2,6	0,6

Таблица 9

Содержание вольфрама и молибдена в кварцевых порфирах и туфах среднего карбона (в γ/г)

Порода	W	Mo
Туфолава (М-70) . .	Нет	3,7
Туфобрекчия липарита (М-22)	»	1,0
Кварцевый порфирит (М-30)	»	2,4
Кварцевый порфирит (М-25)	»	1,0
Кварцевый порфирит (М-23)	»	1,5
Кислая лава (М-67) .	»	1,0
» » (М-68). .	»	1,3
Туф основной лавы (М-69)	»	2,0

В период C_2 — C_3 накапливаются мощные толщи осадков, которые с юга ограничиваются поднятием Главного Кавказского хребта. Породы представлены в основном глинистыми сланцами, песчаниками, конгломератами, алевролитами, алевролитовыми сланцами, углистыми сланцами и известняками. Средние арифметические содержания вольфрама и молибдена в этих породах показаны в табл. 10.

Отмечается несколько повышенное содержание молибдена в глинистых сланцах и очень высокое — в углях. Колебания содержаний его в отдельных пробах сланцев от 1,0 до 2,7 γ/г.

Вольфрама отчетливо больше в алевролитах и алевролитовых сланцах, а также в углистых сланцах. В песчаниках, конгломератах и глинистых сланцах вольфрама мало. В терригенных осадках C_3 молибден содержится в количествах до 2,0 γ/г, вольфрам либо отсутствует вовсе, либо его количества не превышают 2,4 γ/г.

Наиболее типичные молассовые отложения образовались в нижнепермское время (P_1)[1]. Это конгломераты и красноцветные песчано-глинистые осадки с прослоями известняков и эффузиями трахилипаритов и

[1] Образцы проб любезно предоставлены А. Б. Роновым, Г. А. Казаковым, за что авторы им очень благодарны.

трахиандезитов. Содержания молибдена в этих отложениях по рекам Теберда, Большой Зеленчук, Хамышки-Гузерипль не превышают 1,2 γ/г (1,2—1,0—0,8 γ/г).

С начала верхней перми регрессия уступает место трансгрессии, и начинается новая геотектоническая фаза развития района. Верхнепермское море широко распространяется на Северном Кавказе.

Новая геотектоническая фаза характеризуется внедрением в зоне Передового хребта малых интрузий так называемого переходного типа, к которым относятся гранодиориты и кварцевые диориты гор Ятыргварта и Магишо в западной части Кавказа, Санчарские гранодиориты в зоне Главного хребта и малые интрузии типа гранит-порфиров, кварцевых кератофиров в зоне Северного склона Кавказской моноклинали (табл. 11).

Таблица 10

Средние содержания вольфрама и молибдена в породах $C_2 — C_3$ (в γ/г)

Порода *	W	Mo
Песчаники	1,9	1,2
Алевролиты и алевролитовые сланцы	4,0	1,2
Глинистые сланцы	1,3	1,9
Углистые сланцы	4,4	1,0—2,0
Конгломерат	1,2	0,97
Уголь	Нет	9,9
Известняки	—	—

* Образцы проб любезно предоставлены А. Б. Роновым, Г. А. Казаковым, за что авторы им очень благодарны.

Таблица 11

Содержание вольфрама и молибдена в малых интрузиях переходного типа (в γ/г)

Порода	W	Mo
Кварцевые диориты Ятыргварты В-51	Нет	0,46
В-52	»	0,33
В-53	»	0,63
М-24	»	0,2
Гранодиориты Санчаро В-24 (1)	»	2,2
В-24 (2)	»	1,2
В-75 (1)	»	3,5
В-75 (2)	»	1,9
В-75 (3)	»	1,5
В-75 (4)	»	2,4
В-75 (5)	»	1,5
В-75 (6)	»	1,9
В-75 (7)	»	4,4
В-75 (8)	»	1,5
В-75 (9)	»	1,5
В-75 (10)	»	1,6

Вольфрама в этих интрузиях нет, для диоритов Ятыргварты характерно и незначительное количество молибдена.

Для наиболее типичных кварцевых кератофиров (эльбрусских) характерно повышенное содержание молибдена — 2,4 γ/г, вольфрама нет.

Рудопроявления вольфрама и молибдена, связанные с переходными интрузиями и кератофирами, не известны.

Перейдем к рассмотрению особенностей распределения вольфрама и молибдена в мезозойских образованиях.

Юрские отложения целиком слагают пониженную часть к северу от Главного и Передового хребтов. В разных частях этой полосы они имеют неодинаковый стратиграфический разрез.

Для нижнеюрского времени на Северном Кавказе характерна нарастающая трансгрессия, конгломераты сменяются постепенно песчаниками и затем глинистыми осадками. Начавшееся в тоаре поднятие сопровождается вначале внедрением интрузий кислого состава, к которым относятся эльджуртинские биотитовые граниты и вся возрастная группа мезозойских интрузий. Впоследствии происходит излияние эффузивов—в начале лав андезито-базальтового состава, а затем дацитов и липаритов. Содержания

молибдена и вольфрама в осадках [1] $J_1 — J_2 — J_3 — Cr_{1-2}$ приведены в табл. 12.

На основании этих данных можно сделать вывод: 1) о преимущественном накоплении вольфрама в карбонатных осадках; 2) о повышенных содержаниях молибдена в глинистых сланцах (за исключением J_3), реже в карбонатных породах и песчаниках.

Таблица 12

Содержание вольфрама и молибдена в осадках юры и мела

Район Кавказа и возраст		Порода	Содержание, γ/г	
			W	Mo
J_1		Песчаники	Нет	2,3
		Сланцы	3,7	2,3
J_3		Песчаники	2,8	9,6
		Сланцы	3,5	2,8
J_3		Песчаники	Нет	0,8
		Сланцы	»	0,7
		Карбонаты	10,0	0,8
Западная и Центральная части до Терека	Cr_1	Песчаники	0,9	1,1
		Глинистые сланцы	1,3	1,1
		Карбонаты	4,5	2,0
Восточная часть	Cr_1	Песчаники	Нет	1,4
		Глинистые сланцы	2,3	3,3
		Карбонаты	13,3	4,7
Западная и центральная части	Cr_2	Песчаники	2,4	1,9
		Глинистые сланцы	1,2	4,3
		Карбонаты	5,2	3,8
Восточная часть	Cr_2	Глинистые сланцы	2,4	4,1
		Карбонаты	1,8	1,8

При сравнении содержаний вольфрама и молибдена во всех осадках юрского и мелового периодов сразу видно отчетливое накопление обоих элементов в отложениях средней юры, затем резкое уменьшение их содержаний в верхнеюрское время, а к нижнему мелу вначале постепенное и к верхнему мелу резкое увеличение. Для всех типов осадков — песков, глин, карбонатов — наблюдается одна и та же тенденция. Среднеюрское время на Кавказе характеризуется нарастающей трансгрессией. Для этого же времени характерно излияние эффузивов андезито-базальтового состава.

Вся верхнеюрская эпоха характеризуется наоборот ослаблением погружения и развитием сильных тектонических движений. Таким образом, увеличение содержаний вольфрама и молибдена в осадках средней юры, очевидно, можно объяснить осаждением их из морского бассейна.

[1] Образцы пород для анализа были любезно предоставлены нам А. Б. Роновым, Г. А. Казаковым, Ю. П. Гирным и другими, за что авторы приносят им благодарность.

Дальнейшее повышение содержаний вольфрама и молибдена в осадках нижнего мела и особенно верхнего мела вновь связано с наступлением моря на всей изучаемой территории и скорее всего с выпадением этих элементов вместе с соответствующими осадками из морской воды.

На протяжении всей юры, как сказано выше, происходило формирование целой группы интрузий. Причем выделяют две стадии их формирования: 1) интрузии, связанные с основным этапом складкообразования, сюда относят внедрение гранитной магмы следующих известных интрузивов: Келасури, Эльджуртинских, мелких интрузивов в Дигории; 2) интрузии, связанные со средней стадией мезозойского цикла, сюда относят интрузии гранодиоритов Сангутидона, гранитов и гранодиоритов Тепли, гранодиоритов Танадона, гранит-порфиров Цаны, дацитов Кароби, кварцево-биотитово-амфиболовых диоритов Цеи (табл. 13).

Кроме того, перед формированием этих интрузий произошло излияние кварцевых кератофиров, которые относятся к нижней юре. В кератофирах содержится молибден в количествах 1,4 $\gamma/г$, вольфрама нет.

В широко развитых в нижней юре вулканогенных толщах, наиболее молодых мезозойских эффузивных образованиях Большого Кавказа, представленных кварцевыми порфирами, альбитофирами, диабазами и их туфами, были установлены содержания вольфрама и молибдена, показанные в табл. 14.

Таблица 13

Содержание вольфрама и молибдена в интрузивных породах мезозоя (в $\gamma/г$)

Порода	W	Mo
Эльджуртинские биотитовые граниты . . .	2,4	1,4
Диориты (Дигория) . .	Нет	1,1
Гранодиориты Сангутидона	»	1,1
Гранодиориты Тепли .	»	1,0
Кварцевые диориты Цеи	»	1,0

Таблица 14

Содержание вольфрама и молибдена в породах юрской вулканогенной толщи (в $\gamma/г$)

Порода	W	Mo
Альбитофиры	Нет	Нет
Кварцевые порфиры . .	»	1,2
Кварцевые альбитофиры	»	1,0
Диабазы	»	0,8
Туфопесчаники	»	Нет
Туф кислого состава . .	»	1,0
Туф липаритового состава	»	Нет

Как видно, в эффузивах юрского времени совершенно нет вольфрама, а молибдена очень мало, на пределе чувствительности метода.

О содержании молибдена и вольфрама в палеоген-неогеновых осадках[1] можно судить по табл. 15. Нужно отметить резко повышенное содержание молибдена и ряда других микроэлементов в майкопских глинах. Осадки эти накапливались в погружающейся части прогиба, окаймляющего Кавказскую геосинклиналь.

Так же как для юрских и меловых осадков, для отложений кайнозоя можно отметить более высокое содержание вольфрама в карбонатах по сравнению с терригенными осадками (глинами и песчаниками).

Интрузии этого времени представлены породами щелочного характера района Кавказских Минеральных вод и затем уже совсем молодыми излияниями андезито-базальтовой и порфиритовой лавы четвертичного периода. Содержания вольфрама и молибдена в интрузивных образованиях этого времени представлены в табл. 16, 17.

[1] Образцы пород были любезно предоставлены нам А.Б. Роновым и М.Н. Илюхиным, за что авторы приносят им благодарность.

Таблица 15

Содержание вольфрама и молибдена в осадках палеогена и неогена (в γ/г)

Порода		W	Mo
$Pg_{(1-2)}$	Песчаники	Нет	3,9
	Глинистые сланцы	1,5	0,8
	Карбонаты	6,4	3,4
$Pg_3Ng_1^1$	Песчаники	Нет	5,3
	Глинистые сланцы	3,6	22,7
	Карбонаты	4,7	13,0
$Ng_1^{(2-3)}$	Песчаники	Нет	1,4
	Глинистые сланцы	3,1	1,3
	Карбонаты	8,2	2,3
Ng_2	Песчаники	Нет	2,3
	Глинистые сланцы	2,8	0,6

Таблица 16

Содержание вольфрама и молибдена в щелочных породах района Кавказских минеральных вод

Порода	Колич. проб	Содержание, γ/г	
		W	Mo
I. Гранит-порфиры			
гора Бык	3	2,8	0,7
»	3	2,8	2,2
гора Козьи Скалы	3	2,7	1,1
гора Шелудивая	2	2,1	0,9
гора Джуца	2	1,7	0,9
гора Бештау	10	1,8	0,8
»	11	1,7	0,8
II. Граносиенит-порфир			
гора Змейка (I фаза)	5	2,8	0,9
» (II фаза)	8	1,7	1,2
» (III фаза)	2	1,7	1,7
гора Острая	9	3,1	1,7
III. Кварцевые сиенит-порфиры			
гора Верблюд	15	2,0	1,2
»	3	1,7	0,7

Таблица 17

Содержание вольфрама и молибдена в эффузивах четвертичного периода

Порода	Количество образцов	Содержание, γ/г	
		W	Mo
Липариты Кртыка	40	0,8	1,7
» Чегема		0,7	Нет
Липариты Эльбруса		0,8	1,7
Андезито-дациты Битюг-Тебе		1,0	3,1
» » Аллу-Кая		0,9	2,2
» » Эльбруса		0,7	1,7
Дациты Уллу-Кая		0,6	2,6
Андезит Эльбруса		0,9	2,0

В молодых эффузивах, так же как и во всех более древних, содержится очень незначительное количество вольфрама, молибдена же значительно больше даже в кислых разностях — липаритах и дацитах, не говоря уже об андезитах (3,1—1,7 γ/г).

Выводы

На основании приведенного фактического материала построена очень схематичная стратиграфическая колонка-диаграмма, на которой нанесено содержание вольфрама и молибдена во всех наиболее распространенных интрузивных, эффузивных, осадочно-метаморфических и осадочных комплексах на Северном Кавказе. Из этих данных можно сделать следующие выводы:

1. Средние цифры содержаний вольфрама и молибдена в интрузивных породах, выведенные на основании большого числа определений (сотни анализов), однообразны для обоих элементов: для молибдена 1,4—1,0 γ/г, для вольфрама 1,7 — 2,2 γ/г. Содержание молибдена меняется незначительно и внутри отдельных петрографических и возрастных групп. По содержанию вольфрама выделяются комплексы с повышенными значениями, а также комплексы, содержащие минимальные количества вольфрама (в пределах чувствительности метода).

2. Содержания вольфрама и молибдена в эффузивных породах следующие: молибден в кислых эффузивах 0,6—1,1 γ/г, основных эффузивах 2,4—2,9 γ/г, вольфрама в эффузивах не обнаружено, кроме четвертичных.

3. В осадочных породах мезо-кайнозоя оба элемента содержатся в количествах, превышающих их средние значения для интрузивных и эффузивных пород. Отчетливо видны различия в содержаниях элементов (особенно вольфрама) в различных по литологическому составу толщах.

Вольфрам практически отсутствует в песчаниках, его количества в сланцах редко превышают 3 γ/г и резко повышены в карбонатах.

Молибден содержится во всех породах, его количества в них значительно превышают 1,0 γ/г (кларк для интрузивных пород — гранитов); он резко накапливается в отложениях $Pg_3Ng_1^1$ — глинистых сланцах майкопского времени.

Имея в виду, что осадки мезо-кайнозоя наименее метаморфизованны, можно предположить, что распределение вольфрама и молибдена по различным литологическим типам осадочных пород этого возраста является типичным для данного района. На основании этого, а также данных по содержанию элементов в древних осадках, можно предположить, что в последних распределение изученных элементов было аналогичным.

Исходя из данного предположения, историю образования рудопроявлений вольфрама и молибдена на изученной территории Северного Кавказа можно себе представить в следующем виде:

а) наличие древних осадков, содержащих повышенные количества исследуемых элементов: по аналогии с молодыми отложениями, карбонатных с резко повышенным содержанием вольфрама, песчано-сланцевых с повышенным содержанием молибдена;

б) внедрение интрузий (граниты Главного хребта) в эти толщи и частичная ассимиляция имеющихся в них элементов, возникновение специализированных интрузий;

в) автометасоматический этап становления интрузий, образование гидротермальных месторождений — рудопроявлений;

г) разрушение древних интрузий и рудопроявлений и накопление элементов в молодых и современных осадках.

Предложенная схема в значительной мере может быть подтверждена фактическим размещением вольфрамо-молибденовых рудопроявлений на изученной территории.

Рудопроявления обоих элементов развиты по всей территории Северного Кавказа, но размещение их неравномерно. Наибольшее количество рудопроявлений сосредоточено на западном и восточном погружении центрального кристаллического ядра. В наиболее приподнятой части его наблюдаются отдельные рудопроявления, исключением здесь является месторождение Тырны-Ауз, которое, в свою очередь, находится в пределах крупной тектонической зоны и в данной статье не является объектом обсуждения.

В западной и восточной областях погружения выделяется несколько групп рудопроявлений. Отмечено, что наибольшее количество рудопроявлений вольфрама сосредоточено в области западного погружения. Здесь образование этих рудопроявлений связывают с двуслюдяными гранитами типа Уллу-Кам и малыми интрузиями кварцевых диоритов. В этой части территории интрузии внедрялись в древние толщи, в составе которых большую роль играли известняки палеозоя. Наибольшее количество молибденовых месторождений отмечено в области восточного погружения, причем большую часть их связывают с микроклиновыми гранитами. В этих районах распространены, в основном, древние кристаллические толщи, представляющие собой метаморфизованные песчано-сланцевые отложения. На основании всего сказанного для территории Северного Кавказа можно предположить, что там, где древние интрузии внедрялись в толщи карбонатного состава, образовывались в дальнейшем преимущественно рудопроявления вольфрама, а сами интрузии, ассимилируя часть вмещающих толщ, создавали гамму пород от кварцевых диоритов до гранитов. Там, где древние вмещающие толщи представлены песчано-глинистым материалом, состав интрузий менялся мало, и образовывались в дальнейшем преимущественно молибденовые рудопроявления.

В дальнейшем, после внедрения интрузий и обогащения их редкими элементами, в результате частичной ассимиляции последних из осадочных толщ, происходит образование гидротермальных рудопроявлений. Нами предлагается следующий механизм их образования в результате автометасоматического изменения интрузий.

Таблица 18

Мономинеральные балансы молибдена и вольфрама в гранитах

Порода	Минерал	Содержание минералов в породе, %	Содержание молибдена в минерале, γ/г	Количество общего содержания молибдена, приходящееся на данный минерал		Содержание вольфрама в минерале, γ/г	Количество общего содержания вольфрама, приходящееся на данный минерал	
				γ/г	%		γ/г	%
Биотитовый гранит (содержание Mo — 3,15 γ/г; W — 2,3 γ/г)	Кварц	31,01	4,65	1,4	31,0	2,9	0,89	30,3
	Полевой шпат . .	60,4	5,08	3,06	66,6	2,4	1,45	66,3
	Биотит	8,5	1,8	0,14	3,1	1,0	0,09	8,0
	Акцессорные . . .	0,09	9,63	0,01	0,2	—	—	—
Лейкократовый гранит (содержание Mo—20,3 γ/г; W—3,4 γ/г)	Кварц	24,5	5,5	1,34	7,3	2,1	0,5	18,0
	Полевой шпат . .	75,4	22,5	16,9	92,6	3,0	2,26	81,0
	Акцессорные . . .	0,01	49,2	0,004	0,02	78,0	0,007	0,02

Известно, что в большинстве исследованных интрузивов на Северном Кавказе, с которыми связывают образование вольфрамовых рудопроявлений, имеется акцессорный шеелит (молибдошеелит).

После изучения поведения вольфрама и молибдена в породах и минералах были составлены мономинеральные балансы, из которых видно, что в неизмененных или малоизмененных разностях пород (граниты) вольфрам и молибден концентрируются в полевых шпатах (табл. 18).

По имеющимся раздельным определениям в полевых шпатах известно, что вольфрам содержится в основном в плагиоклазах, скорее всего в анионной их части, и может быть вынесен из них в результате постмагматических процессов. Основная же масса молибдена связана с калиевым полевым шпатом. Содержание молибдена в микроклинах обычно в два-три раза, а иногда и на почти целый порядок больше, чем в плагиоклазах (табл. 19).

Таблица 19

Содержание молибдена в полевых шпатах гранитов (в $\gamma/г$)

Порода	В калиевом полевом шпате	В плагиоклазе
Биотитовый гранит	10,0	3,3
» »	2,6	1,4
» »	2,6	1,3
Лейкократовый гранит	43,0	7,1

Исследованные граниты, содержащие в качестве акцессорного минерала шеелит (молибдошеелит), обычно подвержены альбитизации и мусковитизации. В отдельных случаях эти процессы можно рассматривать как процессы автометасоматоза. Мусковит обычно развивается в них в основном за счет плагиоклаза, в меньшей степени за счет биотита. Мусковитизация же плагиоклазов может быть объяснена следующим образом: при воздействии на плагиоклазы слабых щелочных растворов происходит образование мусковита и альбита по реакции [5]

$$NaAlSi_3O_8 \cdot CaAl_2Si_3O_8 + KOH \rightarrow \underset{\text{альбит}}{NaAlSi_3O_8} + \underset{\text{мусковит}}{KAl_3Si_3O_8}.$$

Освобождающиеся из кристаллической решетки плагиоклаза вольфрам, кальций и молибден при условии нейтральной или слабокислой среды образуют шеелит (молибдошеелит). Вольфрам из легкой фракции в неизмененных гранитах переходит в тяжелую в мусковитизированных (табл. 20).

Таким образом, в гранитах может образоваться вторичный акцессорный шеелит. В том же случае, если продолжает существовать щелочная обстановка и в растворах, разлагающих полевые шпаты, имеется натрий, какая-то часть вольфрама может образовывать легкорастворимое соединение Na_2WO_4 и в таком виде мигрировать некоторое время, возможно и за пределы массива, до тех пор, пока не достигаются определенные условия, когда при изменении pH раствора или давления и температуры вольфрам может высадиться в виде $CaWO_4$.

Понижение давления обычно происходит при образовании трещинных зон, где чаще всего и образуются жильные месторождения редких элементов. Процесс мусковитизации и альбитизации гранитов на этом может закончиться, и тогда образуются только месторождения вольфрама. Если же процесс разрушения гранитов идет дальше и мусковитизации подвергается и наиболее устойчивый в этих условиях калиевый полевой шпат (об этом известно из целого ряда наблюдений [2]), то в результате его разрушения в раствор поступает и основное количество находящегося

в нем молибдена, который затем в благоприятных условиях может локализоваться.

Проведен анализ мономинеральных фракций биотит-микроклиновых гранитов, с которыми связывают молибденовое рудопроявление.

Таблица 20

Мономинеральный баланс вольфрама в альбитизированных гранитах

Проба	Минерал	Содержание минерала в породе, %	Содержание вольфрама, γ/г			Количество вольфрама, приходящееся на данный минерал, %
			в минерале	количество общего содержания, приходящееся на данный минерал	определение непосредственно из анализа	
В-64	Легкая фракция	84,51	—	—	—	—
	Биотит	4.49	4,6	6,2	6,0	3,3
	Пироксен	7,25	7,0	0,4	—	6,6
	Сфен	2,74	11,2	0,2	—	3,3
	(Шеелитовый концентрат)	1,01	520,0	5,2	—	86,6
Эльджуртинский гранит	Кварц	30,9	3,5	1,0	—	8,0
	Полевой шпат	61,9	2,4	1,4	—	11,0
	Биотит	6,7	18,0	1,0	11,0	8,0
	Акцессорные	0,37	3000	9,0	—	72,7

Взяты три пробы: УК-5 — граниты биотит-микроклиновые, неизмененные; УК-4 — те же граниты, слабо мусковитизированные; УК-3 — те же граниты, почти полностью мусковитизированные с новообразованием альбита.

После анализа получены следующие данные (табл. 21).

Таблица 21

Содержание молибдена в гранитах, мусковитизированных в различной степени (в γ/г)

Проба	В легкой фракции	В электромагнитной фракции (биотит)	В тяжелой фракции
УК-5	3,8	4,25	0,050
УК-4	Нет	4,99	0,052
УК-3	»	9,4	3,4

По мере разрушения (мусковитизации) полевых шпатов молибден переходит из легкой фракции в тяжелую. В тяжелой фракции он может быть скорее всего в виде акцессорного молибденита, рассеянного в породе в виде тонкодисперсной вкрапленности.

На основании того, что преобладающее количество молибдена в породах отмечено в калиевых полевых шпатах, можно сделать предположение о генетической связи рудопроявлений молибдена преимущественно с микроклиновыми гранитами. Фактический материал по изученной территории подтверждает это предположение.

Как отмечено многими исследователями (В. Г. Грушевым, В. И. Смирновым, Г. М. Ефремовым и др.), большая часть месторождений молибдена на Северном Кавказе ассоциируется с лейкократовыми микроклиновыми и биотит-микроклиновыми гранитами.

Гидротермальные месторождения и рудопроявления вольфрама и молибдена, образовавшиеся в различные периоды исторического развития исследованной территории, подвергаются разрушению, и процесс накопления изучаемых элементов в осадках происходит до настоящего времени.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

Литература

1. Г. Д. Афанасьев. Гранитоиды древних интрузивных комплексов Северо-Западного Кавказа.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 69, серия петрограф., 1950, № 38.
2. В. Ф. Барабанов. Минералогия вольфрамитовых месторождений Восточного Забайкалья. Изд-во ЛГУ, 1961.
3. Г. М. Ефремов. Два типа гранитоидов главного хребта Кавказа и особенности их металлогении.— Советская геология, 1941, № 2.
4. З. В. Студеникова, К. Г. Кнорре. О возрасте гранитов Северного Кавказа.—Геохимия, 1957, № 7.
5. З. В. Студеникова, К. И. Корнилова, М. И. Глинкина. К геохимии вольфрама и молибдена. Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр., 1960.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II

1964

Л. Ф. Борисенко

ГЕНЕЗИС ГИПЕРБАЗИТОВ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ И МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В ультраосновных породах (нормального ряда) содержится целая группа редких и малых элементов: Be, B, Ga, Sr, Li, Zr, Sc, Cr, Ni, Co, Mn, Cu, V,Ti. Эти элементы в различных типах гипербазитов — пироксенитах, перидотитах и дунитах — распределены неодинаково. Известными в настоящее время аналитическими методами все перечисленные редкие и малые элементы обнаружены в пироксенитах. Содержания титана, хрома, никеля, кобальта и марганца достигают в них обычно нескольких десятых долей процента (редко больше), а остальные элементы содержатся в меньших количествах (0,000 *n* — 0,0 *n*%). Дуниты же среди рассматриваемых ультраосновных пород характеризуются наиболее низкими содержаниями, особенно редких элементов. Бор, бериллий, стронций, литий, ванадий и цирконий в них часто вообще не обнаруживаются, а галлий и скандий содержатся в очень небольших количествах ($\leqslant 0{,}0005\%$). Перидотиты, занимающие по минеральному составу промежуточное положение между дунитами и пироксенитами, содержат редких элементов несколько больше, чем дуниты. Эта особенность распределения редких и малых элементов изучалась нами на примере гипербазитов Нижне-Тагильского массива, находящегося на Среднем Урале [2]. Дальнейшее исследование других гипербазитовых массивов Урала, относящихся к различным формациям (габбро-дунит-пироксенитовой платиноносной, гарцбургитовой Восточного склона Урала и др.), показало, что распределение редких и малых элементов в пироксенитах, перидотитах и дунитах, слагающих эти массивы, весьма специфично для каждого из перечисленных типов пород. В табл. 1 приведены содержания редких и малых элементов в ультраосновных породах габбро-дунит-пироксенитовой платиноносной формации Урала (Нижне-Тагильский, Баранчинский и Качканарский массивы), а также в аналогичных породах Уктусского, Алапаевского и Хабарнинского массивов, относящихся к другим формациям Урала. Для каждого массива было исследовано от 30 до 100 проб. Вес одной пробы ~ 3 *кг*.

Определение бериллия производилось методом количественного спектрального анализа; лития и стронция — методом фотометрии пламени; скандия — методом количественного спектрального и химического анализов; циркония, галлия и марганца — методом количественного химического анализа; бора, титана, хрома, кобальта и никеля — методом полуколичественного спектрального анализа. Основная масса определений редких и малых элементов была выполнена в аналитических лабораториях ИМГРЭ: Н. В. Лизуновым, Л. И. Сосновской, Н. А. Коровиной, А. Л. Любанской, Г. Е. Черепивской, Н. Г. Тонаян, Л. Ф. Чулковой. Часть анализов, результаты которых показали хорошую сходимость с данными

ИМГРЭ, была выполнена в химической лаборатории ВСЕГЕИ М. П. Белопольским и К. К. Гумбар.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что содержания большей части редких и малых элементов в общем довольно близки для каждого отдельного типа ультраосновных пород. Эта закономерность выдерживается, хотя пробы пироксенита, перидотита и дунита были отобраны на массивах различных геологических формаций. Бериллий, как это хорошо видно, практически не обнаруживается в ультраосновных породах исследованных массивов. Наоборот, хром, кобальт, никель и марганец обнаружены во всех типах пород; их содержания колеблются от нескольких сотых до нескольких десятых долей процента. В этих же породах всегда присутствует медь, как правило, $\leqslant 0{,}005\%$. Содержания лития, скандия, галлия и ванадия явно возрастают от дунита к пироксениту.

Содержания редких и малых элементов в гипербазитах Урала были сравнены с содержаниями тех же элементов в гипербазитах, которые формировались в платформенных условиях. В табл. 1 приведены данные для ультраосновных пород Мончегорского массива (Кольский п-ов). Характер распределения редких и малых элементов в ультраосновных породах Мончегорского массива почти такой же, как и в исследованных гипербазитах Урала, сформировавшихся в геосинклинальных условиях. В пироксенитах этого массива также обнаружены Ga, Sr, Li, Sc, Zr, Cr, Ni, Co, Mn, Cu, V, Ti, тогда как в оливинитах отсутствуют Ga, Sr, Li, Ti и содержится мало Sc. Таким образом, налицо общность в распределении редких элементов в гипербазитах (нормального ряда), относящихся к различным формациям одной геотектонической зоны, а также в гипербазитовых массивах геосинклиналей и платформ.

Как известно, большинство геологов, изучавших гипербазиты платиноносной формации Урала, относят их к магматогенным образованиям [3, 4, 6, 8, 9, 10, 13, 15]. Однако в литературе известны работы, указывающие на возможность образования дунитов-пироксенитов этой формации только метасоматическим путем [14].

Некоторые геохимические особенности исследованных нами гипербазитов и, в частности, характер распределения в них редких и малых элементов позволяют говорить о том, что сугубо метасоматическое происхождение этих пород маловероятно. Сравнение химических составов пироксенитов, перидотитов и дунитов (табл. 2, 3 и 4) показывает, что они близки для каждого отдельного типа этих пород. Вместе с тем от пироксенитов к дунитам происходит существенное изменение химического состава гипербазитов: заметно убывают содержания кремния, алюминия и кальция, а возрастает содержание магния. Подобно главным элементам претерпевают некоторые изменения содержания малых и особенно редких элементов. В табл. 2 приведены результаты анализов пироксенита из четырех разных массивов Урала: Баранчинского, Нижне-Тагильского, Уктусского и Хабарнинского. Во всех проанализированных пробах содержание галлия 0,0003—0,0009%, лития 0,0004—0,0005%, стронция 0,009—0,012%, циркония 0,0015—0,004%, скандия $\sim 0{,}01\%$, ванадия 0,006—0,022%, а бора меньше 0,0001%. За исключением ванадия содержания всех остальных редких элементов очень близки для каждого из них. В пробах перидотита Баранчинского и Алапаевского массивов (табл. 3) редкие элементы в основном содержатся несколько в меньших количествах, чем в пироксените: галлий 0,0003 — 0,0004%, литий $\leqslant 0{,}0003\%$; стронций 0,002—0,005%; цирконий $\sim 0{,}002\%$; скандий 0,003—0,007%. Только содержание бора возрастает до 0,0005%. В дуните Нижне-Тагильского и Уктусского массивов содержания редких элементов еще ниже (табл. 4). Стронций и галлий в них вообще не обнаружены. Содержание скандия составляет 0,0001—0,0003%, а лития $\leqslant 0{,}0003\%$. Содержание бора около 0,0003—0,0005%.

Среднее содержание редких и малых

Порода	Be	Ga	Sr	Li	Zr	Sc	Ti
Дунит	Не обн.	0,0001	Не обн.	0,0002	—	0,0006	0,002
»	»	Не обн.	»	—	—	0,0007	0,02
»	»	»	»	Не обн.	—	0,0002	0,005
»	»	»	»	»	—	Не обн.	0,005
»	»	»	»	0,0005	—	0,0001	Не обн.
Перидотит	0,0002	0,0005	0,005	0,0003	0,002	0,003	0,10
»	0,0002	0,0004	—	Не обн.	—	0,0025	0,05
»	Не обн.	0,0003	0,002	»	0,004	0,0007	0,002
»	»	0,0003	Не обн.	»	—	0,002	0,05
Пироксенит . . .	0,0002	0,0007	0,010	0,0005	0,002	0,012	0,15
» . . .	Не обн.	0,0008	0,010	0,0005	0,003	0,013	0,20
» . . .	»	0,0018	0,005	—	—	0,015	0,50
» . . .	»	0,0019	0,010	0,0004	0,002	0,014	0,50
» . . .	»	0,0006	0,008	0,0003	0,002	0,010	0,06
» . . .	»	0,0006	0,008	0,0005	0,0015	0,009	0,07
» . . .	»	0,0004	0,015	0,0005	—	0,006	0,07

Примечание. Чувствительность определения (в %): Mn — 0,01; Ti, V, Ni, Cr — 0,005; Sr — 0,002; Co — 0,001; Cu — 0,0005; Li — 0,0003; Sc, Ga, Be — 0,0001.

Помимо сравнения химических составов гипербазитов различных массивов чрезвычайно интересно провести такое же сравнение свежего (несерпентинизированного) дунита Нижне-Тагильского массива (табл. 4) с дунитом ксенолитов из базальта Гавайских о-вов или перидотита Алапаевского и Баранчинского массивов (табл. 3) с перидотитом ксенолитов из базальтов Австралии [22]. Такое сопоставление химических составов дунитов и перидотитов из различных образований показывает, что они также очень близки. Характерно, что оливины, энстатиты и хромовые диопсиды из дунитовых ксенолитов базальтовых пород (Чехословакия, Австрия и др. содержат хром, кобальт, никель, марганец, титан $\sim 0{,}0\ n - 0,\ n$ % (табл. 5). Оливины этих же ксенолитов подобно оливинам из дунитовых тел Урала не содержат ванадия и стронция, которые присутствуют в хромовом диопсиде (B, Be, Ga, Li, Cu, Sc в породах и породообразующих минералах ксенолитов не определяли).

Таким образом, приведенные аналитические данные указывают на большое сходство содержаний как породообразующих, так и малых элементов исследованных нами гипербазитов и ксенолитов дунита и перидотитов из базальтовых потоков. О магматическом происхождении самих ксенолитов писали П. Н. Чирвинский [16] и многие другие исследователи, в том числе в работах последнего времени [11, 18, 22].

Таким образом, распределение редких и малых элементов имеет сходный характер для гипербазитов платиноносного комплекса Урала, для ультраосновных пород Уктусского (район Свердловска) и Хабарнинского (Южный Урал) массивов, для оливинитов-пироксенитов Мончегорского массива, а также для ксенолитов ультраосновных пород из базальтов. Такое распределение редких и малых элементов в гипербазитах трудно объяснить только действием метасоматизирующих растворов на любую

Таблица 1

элементов в ультраосновных породах (в %)

V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Место взятия пробы
Не обн.	0,15	0,10	0,01	0,15	0,002	Нижне-Тагильский, Урал
0,01	0,50	0,05	0,015	0,07	0,001	Баранчинский, Урал
0,008	0,50	0,09	0,01	0,10	0,0005	Уктусский, Урал
0,025	0,50	0,02	0,008	0,10	0,0007	Хабарнинский, Урал
0,01	0,50	—	0,01	0,10	0,0005	Мончегорский, Кольский п-ов
0,04	0,20	0,14	0,01	0,07	0,004	Баранчинский, Урал
0,05	0,50	—	0,005	0,10	—	Уктусский, Урал
0,012	0,35	0,08	0,01	0,10	0,003	Алапаевский, Урал
0,038	0,50	—	0,01	0,10	0,005	Мончегорский, Кольский п-ов
0,04	0,10	0,08	0,007	0,07	0,002	Нижне-Тагильский, Урал
0,05	0,15	0,13	0,008	0,06	0,0015	Баранчинский, Урал
0,07	0,005	—	0,003	0,05	0,001	Билимбай, Урал
0,07	0,10	0,05	0,003	0,06	0,002	Качканарский, Урал
0,06	0,40	0,09	0,008	0,09	0,0005	Уктусский, Урал
0,07	0,40	0,11	0,008	0,08	0,0008	Хабарнинский, Урал
0,05	0,50	—	0,01	0,10	0,005	Мончегорский, Кольский п-ов

вмещающую породу. Более правдоподобной является гипотеза о магматическом происхождении этих пород.

Общее содержание редких и малых элементов в расплаве было невысоким, и благодаря сходству их кристаллохимических констант (r_i и E) с константами главных породообразующих элементов, а также особенностям структуры главных железомагнезиальных минералов (оливина, пироксена и амфибола) в процессе кристаллизации происходило рассеяние этих элементов. В оливине главными катионами являются Fe^{2+}, Mg^{2+} и Si^{4+}, в пироксене — Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} и Si^{4+}. Железо и магний в оливине и пироксене находятся в шестерной координации, кальций — в восьмерной, а кремний и алюминий в четверной. Сопоставление значений таких кристаллохимических констант [17], как ионный радиус (r_i) и электроотрицательность (E) главных катионов и элементов-примесей, показывает, что в оливине и пироксене вероятны изоморфные замещения такого рода:

$$Si^{4+} \leftarrow Ti^{4+},\ Al^{3+},\ Ga^{3+},\ B^{3+}$$

$$Fe^{2+},\ Mg^{2+} \leftarrow Ti^{4+},\ Zr^{4+},\ Cr^{3+},\ V^{3+},\ Sc^{3+},\ Ga^{3+},\ Mn^{2+},\ N^{2+},\ Co^{2+},\ Cu^{2+},\ Li^{1+}$$

$$Ca^{2+} \leftarrow Sr^{2+}.$$

Структурные особенности и химический состав оливина $(Mg, Fe)_2SiO_4$ таковы, что в нем относительно легко могут осуществляться изовалентные замещения типа: Fe^{2+}, $Mg^{2+} \leftarrow Ni^{2+}$, Co^{2+}. Замещение такого рода возможно, так как двухвалентные Ni^{2+} ($r_i = 0{,}69$ Å; $E = 220$ *ккал/г·атом*), Co^{2+} ($r_i = 0{,}72$ Å; $E = 200$ *ккал/г·атом*) имеют чрезвычайно близкие значения ионного радиуса и электроотрицательности с Fe^{2+} ($r_i = 0{,}74$ Å; $E = 185$ *ккал/г·атом*) и Mg^{2+} ($r_i = 0{,}66$ Å; $E = 174$ *ккал/г·атом*). И действительно, исследованные нами образцы оливина всегда содержали повышен-

Таблица 2

Результаты анализов пироксенитов (в %)

Компоненты	1	2	3	4
SiO_2	49,02	50,54	48,13	48,75
TiO_2	0,30	0,17	0,54	0,17
Al_2O_3	1,65	0,96	3,99	2,45
Cr_2O_3	0,14	0,20	0,13	0,12
Fe_2O_3	2,05	1,85	4,38	2,13
FeO	6,17	3,51	3,40	4,26
MnO	0,14	0,07	0,11	0,15
MgO	20,63	19,63	16,11	21,98
CaO	18,82	21,76	21,07	19,46
Na_2O	0,19	0,12	0,15	0,10
K_2O	0,01	Следы	0,38	0,36
P_2O_5	0,02	0,01	—	—
H_2O^-	0,16	0,14	0,12	0,17
П. п. п.	1,03	0,87	1,21	0,35
Сумма	100,33	99,83	99,72	100,45
B	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Ga	0,0005	0,0004	0,0009	0,0003
Li	0,0004	0,0005	0,0004	0,0005
Sr	0,011	0,011	0,012	0,009
Zr	0,004	0,002	0,002	0,0015
Sc	0,01	0,01	0,009	0,005
V	0,022	0,022	—	0,006
Ni	0,012	0,022	0,017	—
Co	0,004	0,002	0,005	—

1 — пироксенит, Баранчинский массив, Урал. Аналитик К. К. Гумбар; 2— пироксенит, Нижне-Тагильский массив, Урал. Аналитик К. К. Гумбар; 3— пироксенит, Уктусский массив, Урал. Аналитик Г. Е. Черепивская; 4 —пироксенит, Хабарнинский массив, Урал. Аналитик Г. Е. Черепивская.

Таблица 3

Результаты анализов перидотитов (в %)

Компоненты	1	2	3	Компоненты	1	2	3
SiO_2	40,23	37,47	43,43	P_2O_5	—	—	—
TiO_2	0,14	Следы	0,12	H_2O^-	0,10	0,68	0,68
Al_2O_3	2,15	1,36	2,74	H_2O^+	7,33	9,43	0,74
Cr_2O_3	0,06	0,10	0,25	Сумма	100,59	99,74	99,826
Fe_2O_3	6,36	4,96	1,01	B	0,0005	0,0005	
FeO	5,41	2,85	7,21	Li	0,0003	Не обн.	
MnO	0,13	0,13	0,12	Sr	0,005	0,002	
NiO	0,11	0,26	0,23	Ga	0,0004	0,0003	
CaO	6,73	1,48	2,12	Sc	0,003	0,0007	
MgO	31,84	40,73	40,98	V	0,022	—	
K_2O	Не обн.	0,23	0,006	Zr	0,002	—	
Na_2O	»	0,06	0,19	Co	0,010	—	

1 — перидотит, Баранчинский массив, Урал. Аналитик З. Катаева; 2 —перидотит Алапаевский массив, Урал. Аналитик Г. Е. Черепивская; 3 —перидотит, ксенолит из базальта, Австралия [22].

Таблица 4

Результаты анализов дунитов (в %)

Компоненты	1	2	3	4	Компоненты	1	2	3	4
SiO_2	33,16	33,48	40,03	40,78	P_2O_5	—	—	—	—
TiO_2	0,04	Следы	Нет	0,09	H_2O^-	1,23	0,51	1,34	0,13
Al_2O_3	0,15	1,23	0,57	0,11	H_2O^+	15,23	11,04		
Cr_2O_3	0,39	0,10	0,50	0,03	Сумма	99,66	100,45	99,93	100,27
Fe_2O_3	4,62	7,04	Не обн.	—	B	0,0003	0,0005	—	—
FeO	2,30	3,53	8,29	9,11	Li	0,0003	Не обн.	—	—
MnO	0,12	0,12	0,06	0,14	Sr	Не обн.	»	—	—
NiO	0,14	0,15	0,29	0,33	Ga	»	»	—	—
CaO	0,28	0,48	Нет	0,11	Sc	0,0003	0,0001	—	—
MgO	42,00	42,15	48,85	49,41	V	Не обн.	0,006	—	—
K_2O	—	0,51	Следы	0,01	Co	0,006	0,008	—	—
Na_2O	—	0,11	»	0,02					

1 — дунит, Нижне-Тагильский массив, Урал. Аналитик К. К. Гумбар. 2 — дунит, Уктусский массив, Урал. Аналитик Г. Е. Черепивская. 3 — дунит с глубины 500 м, Нижне-Тагильский массив [5]. 4 — оливиновые включения из базальтовых пород, Гавайские о-ва [16].

Таблица 5

Содержание малых элементов в минералах ксенолитов

Минерал	Sr	V	Ti	Cr	Co	Ni	Mn
Оливин	Не обн.	Не обн.	0,004	0,02	0,016	0,320	0,12
Энстатит	»	0,008	0,070	0,35	0,006	0,066	0,10
Хромовый диопсид . .	0,006	0,025	0,260	0,91	0,004	0,033	0,10

ные количества никеля (0,n%) и кобальта (~ 0,01%) и пониженные по сравнению с пироксеном количества скандия, стронция, ванадия и некоторых других элементов.

Низкие содержания трехвалентных скандия и ванадия в оливине объясняются тем, что компенсация лишнего положительного заряда при замещении Fe^{2+} или Mg^{2+} затруднена, так как в анионной части содержится очень мало Al^{3+}. Очень незначительное содержание Sr^{+2} (r_i = 1,16 Å; E = 125 *ккал/г·атом*) в оливине связано с тем, что кристаллохимические константы стронция заметно отличаются от аналогичных констант Fe^{2+} и Mg^{2+}, а содержание близкого ему Ca^{2+} (r_i = 1,03 Å; E = 137 *ккал/г·атом*) в оливине очень мало.

В пироксенах же (диопсид, авгит) изоморфные замещения, как изовалентные, так и особенно гетеровалентные, осуществляются несколько легче, чем в оливине. Поэтому содержание редких и малых элементов в пироксене выше, чем в оливине. Al^{3+}, замещая Si^{4+}, компенсирует избыток заряда, который возникает в результате замещения трехвалентными катионами (например, Sc^{3+}, V^{3+}) двухвалентных катионов Fe^{2+} и Mg^{2+}. Схема гетеровалентного замещения такого рода выглядит так: $(Sc^{3+}, V^{3+}, \ldots) + (Al^{3+}) \rightarrow (Fe^{2+}, Mg^{2+}Ca^{2+}) + Si^{4+}$.

Высокое содержание кальция в диопсиде исследованных пород способствует вхождению стронция, содержание которого в нем достигает 0,02%. Таким образом, количество изоморфных примесей в железомагнезиальных

породообразующих минералах гипербазитов увеличивается с усложнением состава этих минералов. Поэтому пироксениты, состоящие в основном из пироксена, содержат, как правило, больше примесей, чем дуниты. Если же в породе помимо оливина и пироксена присутствует роговая обманка, имеющая еще более сложный состав $(Ca, Na, K)_{2-3}\cdot(Mg, Fe^{2+}, Mn, Fe^{3+}, Al, Ti)_5(Si, Al)_8(O, OH, F)_{24}$, то в ней содержится еще больше элементов-примесей. Например, содержание галлия в диопсиде составляет обычно около 0,0005%, а в ассоциирующей с ним роговой обманке — около 0,0015%. Поэтому, если ультраосновная порода состоит преимущественно из одного минерала (например, оливинит Мончегорского массива), то содержание редких и малых элементов в ней чрезвычайно монотонно. Если же в состав породы входят два или три минерала, содержащих одни и те же элементы-примеси, то в такой породе возможны колебания содержаний редких и малых элементов. Эти колебания содержаний элементов-примесей в породе зависят от изменения соотношения в ней минералов-носителей редкого или малого элемента.

В табл. 6 показано, как изменяется содержание скандия в гипербазитах Урала, имеющих различный минеральный состав. Так как главным носителем скандия в пироксените является диопсид (он содержит до 0,03% Sc_2O_3), то уменьшение содержания этого минерала в породе с одновременным увеличением содержания оливина (который содержит 0,0002—0,0004% Sc_2O_3) сопровождается резким уменьшением суммарного содержания скандия. Однако содержания элементов-примесей в какой-либо одной разновидности пород гипербазитовых массивов довольно постоянны, так как содержания главных минералов-носителей редких элементов в таком случае не испытывают больших колебаний.

Таблица 6

Содержание скандия в гипербазитах, их минеральный состав (в %)

Порода	Sc_2O_3	Минералы			
		диопсид	оливин (серпентин)	роговая обманка	титаномагнетит
Пироксенит	0,020	93,0	4,3	—	0,9
»	0,017	88,0	10,0	0,7	0,3
Оливиновый пироксенит	0,015	81,5	13,4	4,0	1,1
»	0,013	67,4	22,6	8,6	1,4
»	0,010	69,3	23,6	0,9	0,2
Перидотит	0,007	63,0	33,3	—	3,6
Пироксеновый оливинит	0,005	17,8	76,6	—	5,6
Дунит	0,0004	—	56,8 (42,9)	—	—

Таким образом, распределение редких и малых элементов, сходное в гипербазитовых телах, сформировавшихся в различных геологических условиях, возникло скорее всего непосредственно при кристаллизации породообразующих минералов из материнского расплава. Редкие и малые элементы захватывались оливином и пироксеном в процессе их выпадения в твердую фазу. Н. В. Белов [1] также считает, что «рассеяние — это процесс, происходящий одновременно с образованием кристаллизатов — породы». Если же представить себе, что дунит образовался по пироксениту только метасоматическим путем, то необходим значительный дополнительный привнос магния и почти полный вынос кальция, алюминия, а также скандия, стронция, галлия, ванадия и титана. Если

же, наоборот, считать, что пироксениты образовались по дунитам, то должно выноситься много магния, а привноситься — кальций, алюминий, скандий, стронций, галлий, ванадий и титан. Так как химический состав ультраосновных пород нормального ряда хорошо выдерживается как в геосинклинальных образованиях (Урал), так и в платформенных (Мончегорский массив, Кольский п-ов), видимо, нет оснований прибегать для объяснения генезиса гипербазитов к помощи растворов, якобы обладающих универсальным воздействием на любую породу в любых геологических условиях. В связи с этим значительно убедительнее выглядит гипотеза магматогенного происхождения гипербазитов, распределение редких и малых элементов в которых является своего рода отражением процесса кристаллизации вещества из материнского расплава.

Если теперь провести сравнение содержаний редких и малых элементов в пироксенах гипербазитов нормального ряда и пироксенах из скарнированных образований осадочно-метаморфического или из скарнов контактово-метасоматического происхождения, то можно увидеть их явное различие (табл. 7, 8). Особенно это различие касается Sc, B, Ba, Zr и элементов группы железа — Ni, Cr, V, Ti, Co.

Таблица 7

Результаты анализов диопсидов (в %)

Компоненты	1	2	Компоненты	1	2
SiO_2	50,67	53,42	CaO	23,46	24,30
TiO_2	0,31	Нет	Na_2O	0,16	0,37
Al_2O_3	2,56	0,32	K_2O	0,02	0,09
Cr_2O_3	0,32	Нет	P_2O_5	—	0,02
Fe_2O_3	2,35	1,32	SO_3	—	0,08
FeO	3,02	1,57	Cl	—	0,09
MnO	0,13	0,07	H_2O^+	0,55	0,14
NiO	0,01	Нет	H_2O^-	—	0,10
MgO	16,51	18,72			
			Сумма . .	100,07	100,61

1 — Баранчинский массив, Урал. Аналитик Б. А. Соломинская. 2 — Таежное железорудное месторождение, Южная Якутия. Обр. С199—1952. Аналитик Ф. Л. Старосельская [11].

Таблица 8

Содержание редких и малых элементов в пироксене из скарна (1) и пироксенита (2) (в %)

Элементы	1	2	Элементы	1	2
B	0,00177	0,0001	Ti	0,0331	0,2000
Be	0,00035	Не обн.	Sc	0,00085	0,0200
Ga	0,00103	0,0006	Cr	0,00313	0,2000
Sr	0,00804	0,0060	Ni	0,00135	0,0100
Li	Не обн.	0,0003	Co	0,0012	0,0080
Ba	0,00112	Не обн.	Mn	0,1348	0,1000
Zr	0,00317	0,0022	Cu	0,00029	0,0005
V	0,00312	0,0110			

1 — район Гренвилл, Канада [18]. 2 — Баранчинский массив, Урал.

По данным Д. П. Сердюченко [11, 12], архейская железорудная толща Южной Якутии имеет осадочно-метаморфическое происхождение. В этой толще наблюдается правильное пластовое залегание и чередование пачек кальцифиров, диопсидо-амфиболо-скаполитовых, диопсидо-скаполитовых сланцев. Значительным распространением в породах толщи пользуется диопсид, который образует почти мономинеральные прослои среди кальцифиров, а также является одним из главных силикатных минералов в составе магнетитовых руд. Сравнение химического состава диопсида Южной Якутии с составом диопсида Баранчинского массива показывает, что они имеют довольно близкие содержания SiO_2, MgO и CaO (табл. 7). Однако содержания Al_2O_3, Fe_2O_3 и FeO в них меньше, чем в пироксене гипербазитов, а Cr_2O_3, TiO_2, NiO вообще в них не обнаруживаются.

В пироксене из скаполит-пироксеновых скарнов района Гренвилл (Канада) также отмечаются более низкие содержания Cr, Ti, Ni, V, Co, Sc по сравнению с содержаниями этих элементов в пироксене гипербазитов. Зато содержание B, Ga, Ba, Zr в них выше, чем в пироксене ультраосновных пород нормального ряда (см. табл. 8).

Содержание элементов-примесей в пироксенах контактово-метасоматических скарнов Урала также отличается от содержаний этих же элементов в пироксенах гипербазитов нормального ряда.

Таблица 9

Содержание скандия в диопсиде скарновых образований

Место взятия	Sc_2O_3, %
Питкяранта, Карелия	Не обн.
Ахматовская копь, Урал	0,0007
Слюдянка, Прибайкалье	0,0009
Кличкинское, Восточное Забайкалье	0,0010
Еремеевская копь, Урал	0,0032
Лебяжинское, Урал	0,0035

Наиболее контрастны содержания скандия. Так, в диопсидах Благодатского, Ахматовской копи и других скарновых месторождениях они составляют $\leqslant 0{,}005\%$ (табл. 9), а диопсиды гипербазитов нормального ряда содержат около 0,01—0,02% (Баранчинский, Качканарский массив и др.). Были исследованы моноклинные пироксены из десяти гипербазитовых массивов Урала, и все они содержали $\geqslant 0{,}01\%$ Sc. Помимо скандия диопсиды из скарнов Ахматовской копи и Благодатского месторождения характеризуются низкими содержаниями Cr, Ni, Co.

Различие содержаний редких и малых элементов в пироксенах скарнированных осадочно-метаморфических и контактово-метасоматических скарновых образований, с одной стороны, и в пироксенах гипербазитов нормального ряда — с другой, объясняется тем, что пироксены скарнов в основном приобретают элементы-примеси из уже сформировавшихся пород, а пироксены гипербазитов — во время кристаллизации из материнского расплава. В своем детальном исследовании осадочно-метаморфических архейских образований Южной Якутии Д. П. Сердюченко подчеркивал, что скарнированные породы этого типа образовались в результате перекристаллизации осадочных пород (содержащих Ca-Mg-карбонаты, железо, фтор, фосфор, бор и др.) в условиях регионального метаморфизма без существенного привноса из магмы. Состав и количество редких и малых элементов в пироксенах этих скарновых образований также скорее всего унаследованы от материнских пород осадочного происхождения,

на которые были наложены метаморфические процессы, вызвавшие перекристаллизацию. Какого-либо дополнительного существенного привноса редких и малых элементов на участке пироксенизации при формировании осадочно-метаморфических, местами скарнированных пород, вероятнее всего, не было. Редкие и малые элементы в этих пироксенах в основном обязаны своим образованием перераспределению вещества самих осадочных пород под воздействием интрузий кислого состава. В табл. 9 приведены средние содержания редких и малых элементов в осадочных и ультраосновных породах. Содержания этих элементов в гипербазитах, а также глинах, песчаниках и карбонатных породах взяты по Турекьяну [20]. Средние содержания этих же элементов в осадочных породах вычислены нами с учетом распространенности глин, песчаников и карбонатных пород, взятых по Петтиджону [19]. Сравнение данных, приведенных в табл. 10, показывает, что осадочные породы содержат значительно меньше,

Таблица 10

Среднее содержание редких и малых элементов в осадочных породах и гипербазитах (в %)

Элементы	Среднее содержание			Среднее содержание в осадочных породах	Среднее содержание в ультраосновных породах
	глины	песчаники	карбонатные породы		
B	0,01	0,0035	0,002	0,007	0,0003
Be	0,0003	0,0000n	0,000n	—	0,0000n
Ga	0,0019	0,0012	0,0004	0,0015	0,00015
Sr	0,03	0,002	0,061	0,031	0,0001
Ba	0,058	—	0,001	0,035	0,00004
Zr	0,0160	0,0220	0,0019	0,0148	0,0045
V	0,0130	0,0020	0,0020	0,0036	0,004
Ti	0,460	0,150	0,040	0,314	0,030
Sc	0,0013	0,0001	0,0001	0,0008	0,0015
Cr	0,0090	0,0035	0,0011	0,0063	0,160
Ni	0,0068	0,0002	0,0020	0,0045	0,2
Co	0,00190	0,00003	0,00001	0,0012	0,015
Mn	0,085	—	0,11	0,073	0,162

чем гипербазиты, хрома, никеля, кобальта, скандия. Зато содержание бора, галлия, титана, стронция и бария в осадочных породах выше, чем в ультраосновных. За исключением титана и ванадия содержания редких и малых элементов в пироксенах осадочно-метаморфических образований ближе к осадочным породам (глинам, песчаникам и карбонатным породам), чем к гипербазитам нормального ряда. Некоторое отклонение содержания титана и ванадия в пироксене скарнов от средних содержаний этих же элементов в осадочных породах объясняется, вероятно, причинами локального порядка, так как содержания редких элементов в глинах, песчаниках, известняках и др. очень неравноценны. Таким образом, соотношения многих редких элементов в пироксенах скарновых образований близки к аналогичным соотношениям в осадочных породах и существенно отличаются от таковых для пироксенов из гипербазитов магматического происхождения.

Большая часть минеральных компонентов контактово-метасоматических скарнов была также захвачена и привнесена восходящими растворами из окружающих пород. Этот вопрос на примере распределения железа в Дашкесанском и некоторых других скарновых месторождениях Средней Азии был рассмотрен А. В. Королевым, который считает, что железо было заимствовано из туфов, хлоритовых и биотитовых сланцев,

амфиболитов и других пород [7]. На исследованных нами железорудных месторождениях Урала (горы Высокая, Благодать идр.) породами-поставщиками железа и многих других элементов, вероятно, были эффузивы. Характерно, например, что содержание Sc_2O_3 в эффузивах обычно не превышает 0,003%, т. е. очень близко к содержанию скандия в диопсиде из скарновых образований этих месторождений.

Выводы

1. В ультраосновных интрузивных породах нормального ряда (щелочноземельные гипербазиты) элементы-примеси B, Be, Ga, Sr, Li, Zr, V, Ti, Si, Cr, Ni, Co, Mn и Cu распределены неодинаково. Максимальное количество этих элементов содержится в пироксените, минимальное — в дуните. Содержание Sc, Ga в дуните обычно $\leqslant 0{,}0005\%$; Be, Sr, Li в них часто вообще не обнаруживаются. Пироксениты же содержат до 0,02% Sc, до 0,003% Ga, до 0,02% Sr, до 0,0005% Li; содержания Ti, Cr, Ni, Co, V достигают в них $0, n—0{,}0n\%$. Перидотиты по содержанию элементов-примесей занимают промежуточное положение между пироксенитом и дунитом. Такой характер распределения редких и малых элементов повторяется в гипербазитах различных формаций Урала. Щелочноземельные гипербазиты геосинклинальных областей и платформ также характеризуются сходными содержаниями элементов-примесей. Близкие составы породообразующих и малых элементов имеют дуниты и перидотиты ксенолитов из базальтов Австралии и аналогичные породы гипербазитов Урала (Нижне-Тагильский и Баранчинский массивы).

2. Близость содержаний элементов-примесей в каждой разновидности ультраосновных интрузивных пород нормального ряда зависит от индивидуальных особенностей (состав, структура) породообразующих минералов, а также от концентрации этих элементов в материнском расплаве, из которого шла кристаллизация. Оливины в ходе кристаллизации приняли в свою решетку заметные количества (до $0, n\%$) Ni, Co, Mn, а пироксены помимо этих элементов — Ga (до 0,001%), Sc (до 0,02%) Sr (до 0,02%), V ($\sim 0{,}05\%$), Ti ($\sim 0{,}1—0{,}3\%$) и др. Поэтому дуниты (или оливиниты), состоящие в основном из оливина, бедны элементами-примесями, а пироксениты — богаты ими.

Колебания содержаний элементов-примесей в отдельных разновидностях ультраосновных пород нормального ряда находятся в прямой зависимости от количественных соотношений минералов-носителей этих элементов. Содержания редких и малых элементов в анхимономинеральных породах гипербазитовых массивов довольно постоянно.

3. Содержание элементов-примесей в пироксене гипербазитов нормального ряда заметно отличается от содержаний этих же элементов в пироксене скарнированных осадочно-метаморфических и контактово-метасоматических скарновых образований. Содержание Sc, Ni, Co, V (до $0{,}0n\%$), Cr и Ti (до $0, n\%$), как правило, выше в пироксене ультраосновных пород. Содержание B, Ba, Zr (до $0{,}00n\%$) и Mn обычно выше в пироксене скарновых образований.

Различие содержаний редких и малых элементов в пироксенах осадочно-метаморфических образований и пироксенах гипербазитов нормального ряда объясняются тем, что пироксены скарновых пород в основном наследуют элементы-примеси из образований первичных осадочных толщ, а пироксены гипербазитов нормального ряда приобретают их во время кристаллизации из материнского расплава. Содержания элементов-примесей в пироксенах контактово-метасоматических скарнов также отличаются от содержаний в пироксенах гипербазитов нормального ряда. Наибольшей контрастностью характеризуются содержания скандия, которые в диопсидах скарнов Высокогорского, Благодатского и других скар-

новых месторождений составляют $\leqslant 0{,}005\%$, а в пироксенах Баранчинского массива (Урал) $\sim 0{,}02\%$. Большая часть минеральных компонентов скарнов была захвачена и привнесена восходящими растворами из подстилающих толщ. На многих скарновых месторождениях Урала породами-поставщиками элементов, вероятно, были эффузивы.

Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов АН СССР и ГГК

Литература

1. Н. В. Белов. О специфике изоморфного вхождения в чужие решетки малых элементов, в частности бора.— Геохимия, 1961, № 10.
2. Л. Ф. Борисенко. Малые элементы и вопросы генезиса гипербазитов Нижне-Тагильского массива,— Геохимия, 1961, № 12.
3. О. А. Воробьева. О магматической природе платиноносного пояса габбро-перидотитовой формации Урала.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 7.
4. Н. К. Высоцкий. Месторождения платины Исовского и Нижне-Тагильского районов на Урале.— Труды Геол. ком., новая серия, 1913, вып. 62.
5. А. Н. Заварицкий. Дунит Н.-Тагильского массива на Урале на глубине 500 *м*.— Вестн. Геол. ком., 1926, № 4.
6. А. Н. Заварицкий. Коренные месторождения платины на Урале.— Материалы общей и прикл. геол., 1928, вып. 108.
7. А. В. Королев. К вопросу о генезисе скарново-магнетитовых месторождений. Труды Среднеазиатского политехн. ин-та, Уз. ССР, Госиздат, 1957.
8. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг. Геологический очерк Южно-Заозерской Дачи и Денежкина Камня на Северном Урале.— Труды СПб. об-ва естествоиспыт., отд. геол. и мин., 1900, 30, вып. 5.
9. Е. П. Молдаванцев. Геологические исследования Денежкина Камня на Северном Урале.— Изв. Геол. ком., 1925, 44, № 10.
10. В. А. Решитько. Закономерности распределения пород и оруденения в брахисинклиналях габбро-перидотитовых массивов платиноносного пояса Урала.— Разведка и охрана недр, 1961, № 9.
11. Д. П. Сердюченко, А. В. Глебов, В. А. Павлов. Железные руды Южной Якутии. Изд-во АН СССР, 1960.
12. Д. П. Сердюченко. Генетические типы осадочно-метаморфических железных руд в докембрийских толщах Земли.— Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр., Госгеолтехиздат, 1960.
13. И. Д. Соболев. Основные черты магматизма Урала.— Материалы по геол. и полезн. ископ. Урала, 1961, вып. 8.
14. Н. М. Успенский. О генезисе конфокальных ультраосновных массивов Урала.— В сб.: «Петрология и минералогия некоторых рудных районов СССР».— Труды ВСЕГЕИ 1952, Госгеолиздат.
15. П. И. Халевин. Строение Урала в свете геофизических данных. Сов. геология, 1960, № 12.
16. Н. М. Успенский. О генезисе конфокальных ультраосновных массивов Урала. В сб.: «Петрология и минералогия некоторых рудных районов СССР».— Труды ВСЕГЕИ, 1952, Госгеолиздат.
17. J. Green. Geochemical table of the elements for 1959.— Bull. Geol. Soc. America, 1959, 70, p. 1127—1184.
18. R. L. Maxham. Minor element distribution in some metamorphic pyroxenes.— Canad. Mineralogist, 1960, 6, pt. 4, p. 522—545.
19. F. J. Pettijohn. Sedimentary Rocks. N. Y., 1949.
20. C. S. Ross, M. D. Foster, A. T. Myers. Origin of dunites and of olivine-rich inclusions in basaltic rocks.— Amer. Mineralogist, 1954, 39, N 9—10.
21. K. K. Turekian, K. H. Wedepohl. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.— Bull. Geol. Soc. America, 1961, 72, N 2.
22. H. G. Wilshire, R. A. Binns. Basic and ultrabasic xenoliths from volcanic rocks of New South Wales.— J. Petrol., 1961, 2, N 2.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Н. Т. Воскресенская

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ТАЛЛИЯ И РУБИДИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ И ИХ ПЕТРОГЕНЕТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

За 50 лет, истекшие со времени опубликования В. И. Вернадским своих заметок по геохимической истории таллия и рубидия [6], благодаря успешному развитию аналитической химии микрограммовых количеств этих элементов геохимия обогатилась таким количеством точных данных по распространению таллия и рубидия в земных материалах, а также в метеоритах, что стало возможным установить основные законы, управляющие концентрацией и рассеянием этих рассеянных элементов, изучить их геохимию.

В этих работах показано, что благодаря исключительной близости химических свойств и ионных радиусов рубидия и таллия с калием геохимическая история рассеянных таллия и рубидия тесно связана с историей калия в земной коре. С другой стороны, близость химических свойств, идентичность ионных радиусов рубидия и таллия определяют сходное поведение их в целом ряде геологических процессов, в которых таллий и рубидий проявляют себя как литофильные элементы. Геохимическая когерентность рубидия и таллия настолько тесна, что она получила количественное выражение в виде отношения Rb/Tl, которое было впервые предложено Аренсом [1] в качестве геохимического индикатора генетического родства изверженных пород и минералов. Это предложение вытекало из предположения о совершенно идентичном поведении рубидия и таллия в магматическом процессе и подкреплялось фактическими данными о постоянстве отношения Rb/Tl в минералах и породах единого источника.

В опубликованных за последнее десятилетие работах их авторы рассмотрели поведение таллия и рубидия в геологических процессах и пытались использовать пару Rb—Tl для петрогенетических выводов [1, 3, 8, 20].

Однако уже в самых ранних работах [22, 18, 8] отмечены факты различного поведения таллия и рубидия в процессе образования магматических пород, а также связанное с этим нарушение постоянства отношения Rb/Tl в генетически близких породах. В более общей форме вопрос о различии отношений Rb/Tl в магматических породах был поставлен впервые Шоу [21], который считал странным очень высокое отношение Rb/Tl в гранитах:

	Rb/Tl	Rb, $n \cdot 10^{-3}$%	Tl, $n \cdot 10^{-4}$%
Габбро	138	0,18	0,13
Граниты	268	8,3	3,1
Пегматиты	95	—	—

На основании этого, он высказал предположение о недостатке таллия на гранитной стадии дифференциации. Но в распоряжении Шоу были весьма малочисленные и не совсем точные данные о средних содержаниях рубидия и таллия в отдельных типах магматических пород, вследствие чего этот вопрос не мог получить окончательного освещения.

Остановимся подробнее на случаях нарушения постоянства отношения Rb/Tl в породах одного и того же комплекса.

В табл. 1 мы приводим известные из литературы, а также наши неопубликованные сведения о поведении рубидия и таллия в магматическом процессе при образовании тех или иных комплексов пород, а также просто сведения о соотношении рубидия и таллия в отдельных породах.

Как видно из данных этой сводки, отражающих поведение таллия и рубидия в едином магматическом процессе (дифференциация, разные этапы вулканической деятельности), отношение Rb/Tl во многих случаях остается величиной постоянной от начала до конца становления магматических комплексов. Величина отношения Rb/Tl при этом для разных районов изменяется от 100 до 400, но преобладает отношение, близкое к 100.

Наибольшее число случаев изменения отношений Rb/Tl наблюдается в щелочных породах: ни в одном из описанных массивов, за исключением субщелочных пород района Кавказских Минеральных Вод (КМВ), отношение Rb/Tl не остается постоянным во всех дифференциатах и даже в породах одной и той же фазы, изменяясь в 2 — 3 и даже 4 раза. Такие отклонения, разумеется, нельзя объяснять одними аналитическими ошибками определения Tl и Rb, как это делает Батлер [3], хотя таковые, безусловно, имеют место, особенно при анализе щелочных пород.

К сожалению, ни один из авторов, исследовавших щелочные породы, не сделал попытки объяснить наблюдавшиеся случаи аномального поведения рубидия и таллия и увязать их с происхождением щелочных пород.

Н. Т. Воскресенской и В. И. Фельдманом [12] было изучено поведение рубидия и таллия в процессе автометасоматического образования щелочных пород Тайдутского массива (табл. 1). В этих породах, образовавшихся в результате метасоматического воздействия остаточного расплава на первично магматические сиенито-диориты, отношение Rb/Tl не остается постоянным, а увеличивается в 2 раза в наиболее переработанных породах — граносиенитах и гранитах по сравнению с исходными сиенито-диоритами.

Как было показано этими авторами, часть таллия, зафиксированного в исходных калиевых минералах, в процессе щелочно-кремниевого автометасоматоза сиенито-диоритов вытесняется в расплав, обедняя таким образом твердую фазу, в то время как содержание рубидия возрастает по мере увеличения степени переработки пород остаточным расплавом.

В силу этого отношение Rb/Tl возрастает от 100 до 230, а отношение K/Rb уменьшается от 1400 до 230 от начальных к конечным продуктам замещения, напоминая поведение этих элементов в процессе нормальной дифференциации. Таким образом, в случае метасоматического образования щелочных пород отношение Rb/Tl не остается постоянным во всех разностях пород. Это наблюдение, объяснение которому мы приводим ниже, должно привлечь внимание исследователей, занимающихся изучением петрогенетических особенностей щелочных пород.

Обращаясь к кислым породам, мы видим, что поведение рубидия и таллия в процессе дифференциации гранитоидной магмы в большинстве случаев идентично. Отклонения наблюдались лишь Л. В. Таусоном [20] в жильных породах, в которых отношение Rb/Tl уменьшается, по мнению автора, за счет накопления к концу процесса дифференциации таллия относительно рубидия. Л. Н. Когарко [17] отмечала понижение отношения Rb/Tl в гибридных породах с 170 до 80 и объясняла это преимущественным выносом таллия из центральных частей массива к эндоконтакту.

Таблица 1

Отношения Rb/Tl и K/Rb в магматических породах разных петрографических провинций

Порода	Rb, $n \cdot 10^{-2}$ %	Tl, $n \cdot 10^{-4}$ %	Rb/Tl	K/Rb	Автор
Кислые породы					
Северный Кавказ					
I. Древние гранитоиды Главного хребта (герцинские)					
1. Микроклиновые биотитовые граниты (долина р. Баксан)	2,1	1,2	170	—	Н. Т. Воскресенская [8]
2. Двуслюдяные граниты (долина р. Баксан)	1,6	1,1	150	—	»
3. Гранитоиды Мало-Лабинского массива					А. М. Демин, Д. Н. Хитаров [15], наши данные по таллию
а) тоналиты	0,9	0,8	110	190	
б) крупнозернистые микроклиновые двуслюдяные граниты	1,4	1,1	130	180	
в) мелкозернистые двуслюдяные лейкократовые граниты	1,1	0,9	120	—	
г) аляскитовые граниты	1,9	0,9	210	170	
д) порфировидные гранодиориты (метасоматические)	1,1	0,9	120	120	
Среднее по массиву	—	—	140	180	
II. Дарьяльские гранитоиды	0,7	0,7	100	—	Н. Т. Воскресенская, 1964
III. Двуслюдяные граниты типа Уллу-Кам	1,5	1,3	115	—	»
IV. Садоно-фаснальские гранитоиды	1,5	1,2	120	—	»
V. Малкинские биотитовые микроклиновые граниты	0,8	0,8	100	—	»
VI. Муштинские граниты (р. Мушт)					Н. Т. Воскресенская, Су Шоу-Тянь [10]
а) биотитовые граниты	1,2	1,1	110	220	
б) мусковитовые граниты	1,8	1,7	110	200	
в) лейкократовые микроклиновые граниты	1,4	1,5	90	180	
г) пегматиты, аплиты	2,1	2,1	100	180	
д) микроклинизированные и окварцованные граниты (у тектонического нарушения)	2,2	3,9	60	190	
VII. Цейские биотитроговообманковые граниты (киммерийские)	0,7	0,7	100	—	Н. Т. Воскресенская, 1964
VIII. Тырныаузский комплекс (киммерийские)					Н. Т. Воскресенская, [8]
а) лейкократовые гранитоиды	0,25	0,23	110	1000	
б) биотитовые порфировидные граниты	1,7	1,3	130	230	

Таблица 1 (продолжение)

Порода	$\frac{Rb}{n \cdot 10^{-4}}$ %	$\frac{Tl}{n \cdot 10^{-4}}$ %	$\frac{Rb}{Tl}$	$\frac{K}{Rb}$	Автор
в) те же граниты на контакте с мрамором	0,3	0,3	100	—	
г) липариты	1,7	1,6	100	200	
д) витрофиры	2,2	2,2	100	100	
е) лейкократовый гранит-порфир, хлоритизированный	2,8	0,9	310	—	
IX. Кварцевые альбитофиры (месторождение Верхняя Квайса) (альпийские)	5,0	1,0	500	540	
X. Эффузивные породы Эльбрусской вулканической области (альпийские)					Н. Т. Воскресенская, Н. В. Короновский, Н. Ф. Титкова, Н. С. Шуляковская, [9]
1. Эффузивы Эльбруса					
а) липариты, верхний плиоцен	2,1	1,1	190	130	
б) липарито-дациты, средний плейстоцен	1,5	0,8	190	160	
в) андезито-дациты, верхний плейстоцен	1,7	0,8	210	140	
г) андезито-дациты, голоцен	1,4	0,3	470	190	
2. Эффузивы Картыка					
а) липариты, верхний плиоцен	2,3	1,3	180	140	
б) андезито-дациты, средний плейстоцен	1,7	0,9	190	170	
3. Эффузивы Верхнего Чегема					
а) липариты, верхний плиоцен	1,6	0,9	180	190	
б) андезиты и андезито-дациты, нижний плейстоцен	1,4	1,0	140	170	
4. Липариты Шаухны, верхний плиоцен	1,8	1,1	160	160	
5. Андезито-базальты Сурх-Крандуха, верхний плиоцен	0,3	0,3	100	420	
6. Андезито-базальты Тызыла, верхний плиоцен	0,4	0,4	100	450	
XI. Лавы Казбека					
а) андезито-дациты	0,6	0,6	100	330	
XII. Лавы Армении					
а) андезито-базальты, Степанаван, Каранлух	0,6	0,6	100	500	
б) андезито-базальты, Селимский перевал	0,25	0,2	110	560	
Другие районы земного шара					
XIII. Гранитоиды Сусамырского батолита (Центр. Тянь-Шань), каледонские					
а) диориты и габбро-диориты, I фаза	0,7	0,7	100	—	Л. В. Таусон [20]

Таблица 1 (продолжение)

Порода	Rb, $n \cdot 10^{-4}$ %	Tl, $n \cdot 10^{-4}$ %	Rb/Tl	K/Rb	Автор
б) граниты и гранодиориты, II фаза	1,7	1,3	130	—	
в) лейкократовые граниты, III фаза	2,5	2,5	100	—	
г) жильные гранит-аплиты и аплиты	2,8	4,7	60	—	
XIV. Граниты Корнуэлла (ю.-з. Англия)					Батлер [3]
а) биотитовый гранит	5,1	3,2	160	90	
б) каолинизированный биотитовый гранит	15,3	9,1	170	40	
в) турмалинизированный и хлоритизированный биотитовый гранит	2,1	3,7	80	125	
XV. Граниты Малайи					
а) биотитовый гранит	5,1	3,9	130	70—160	
б) мусковит-биотитовый гранит, коолинизированный	5,7	5,7	100	70	
в) биотитовый гранит, хлоритизированный и коолинизированный	6,8	5,0	135	75	
Гибридные породы					
1. Гранитоиды Тургоякского массива (Ю. Урал)					Л. Н. Когарко [17]
а) лейкократовые граниты	0,5	0,3	180	—	
б) биотитовые граниты	1,0	0,75	130	—	
в) гранодиориты	0,3	0,4	80	—	
2. Гранитоиды змеиногорского комплекса (Алтай)					Н. Т. Воскресенская совместно с Л. Н. Соболевой, 1964
а) лейкократовые граниты	0,8	0,8	100	—	
б) биотитовые граниты и плагиограниты	0,5	0,75	70	—	
в) гранодиориты	0,1	0,6	30	—	
г) микрогранит у контакта с основными породами	0,2	0,6	30	—	
3. Гранитоиды Тырныаузского комплекса					Н. Т. Воскресенская [8]
а) биотитовый гранит	1,6	1,6	100	—	
б) тот же гранит в 5—6 *м* от контакта с известняками	0,75	0,9	80	—	
в) тот же гранит в 1—2 *м* от контакта с известняками	0,25	0,7	30	—	
г) тот же гранит на контакте с известняками	0,06	0,7	10		
д) мраморизованный известняк	Сл.	0,3		Очень мало	
Щелочные породы					
1. Субщелочные породы района Кавказских минеральных вод (КМВ) (Сев. Кавказ)					Н. Т. Воскресенская Н. Ф. Титкова, Н. С. Щуляковская, Цзинь Цуй-ин [11]

Таблица 1 (продолжение)

Порода	Rb, $n \cdot 10^{-4}$ %	Tl, $n \cdot 10^{-4}$ %	$\frac{Rb}{Tl}$	$\frac{K}{Rb}$	Автор
а) кварцевые сиениты	3,2	3,3	90	150	
б) граносиенит-порфиры . . .	3,3	3,4	100	120	
в) гранит-порфиры	4,8	5,0	90	60	
г) гранит-порфиры на контакте с мергелями	—	—	60	60	
д) граносиенит-порфиры на контакте с глинистыми породами	—	—	60	100	
е) граносиенит-порфиры на контакте с карбонатными породами	—	—	55	120	
ж) граносиенит-порфиры, каолинизированные и опализированные	—	—	80	120	
з) граносиенит-порфиры, каолинизированные и пиритизированные	—	—	30	120	
2. Ловозерский массив (Кольский п-ов)					В. И. Герасимовский, В. С. Рассказова [14]
а) нефелиновые сиениты, I фаза	1,5	1,2	120	260	
б) уртиты, луявриты, фойяиты, II фаза	2,0	0,8	250	220	
в) луявриты, III фаза . . .	2,5	0,8	310	175	
г) содалитовые сиениты и тавиты, IIIа фаза	1,5	1,2	130	195	
д) щелочные лампрофиры, IV фаза	0,8	0,55	140	100	
3. Массив г. Сандык (Сев. Киргизия)					Б. И. Злобин, В. И. Лебедев [16]
а) щелочные габброиды (эссекситмонцониты и монцониты), I фаза	2,4	1,2	200	180	
б) щелочноземельные сиениты, I фаза	3,1	1,4	230	160	
в) фация лейкократовых щелочноземельных сиенитов, I фаза	3,5	2,0	180	170	
г) роговообманковые щелочные сиениты, II фаза . .	6,1	2,0	300	120	
д) нефелиновые сиениты, II фаза	9,6	2,9	330	100	
Среднее по II фазе . . .	7,1	2,5	300	120	
е) жильные породы I фазы (монцонит-шонкинит, кварцевый сиенит-аплит)	3,1	1,4	225	190	
ж) жильные породы II фазы (лейкосиенит, содалитовый бастонит)	9,6	3,1	330	80	
4. Хибинский массив (Кольский п-ов)					

Таблица 1 (окончание)

Порода	Rb, n·10⁻⁴ %	Tl, n·10⁻⁴ %	Rb/Tl	K/Rb	Автор
а) массивный хибинит . . .	0,8	0,7	120	490	
б) эвдиалитовый хибинит. . .	1,8	0,6	300	250	
в) уртит-ийолит	1,9	0,6	320	260	
г) массивный фойяит	1,1	0,8	140	390	
5. Щелочные гранитоиды Северной Нигерии					Батлер [3]
1) Комплекс Лирут					
Вулканогенные породы					
а) риолит (рибекит-эгириновый	2,7	2,1	130	135	
б) комендит	2,7	1,9	140	130	
в) кварцевый пироксен-фаялитовый порфир	2,9	2,2	130	160	
Изверженные породы					
а) арфведсонито-фаялитовый гранит-порфир	1,4	1,3	110	230	
»	5,5	2,2	250	70	
б) биотитовый гранит	7,3	4,3	170	50	
в) рибекит-эгириновый гранит	1,6	1,5	105	270	
г) альбит-рибекитовый гранит	14,1	4,2	335	25	
2. Комплекс Амо					
а) гранит-порфир	1,6	0,7	230	265	
б) рибекит-биотитовый гранит с астрофиллитом, периферия массива	3,7	1,4	270	70	
в) тот же гранит, внутренняя зона	2,3	0,9	225	155	
г) биотитовый гранит Териа	1,9	1,0	190	215	
д) альбит-биотитовый гранит	3,1	2,4	130	125	
е) роговообманково-биотитовый гранит, ранний . . .	2,6	1,0	260	100	
ж) биотитовый гранит, Тега	3,1	2,0	155	90	
з) биотитовый гранит, Амо-Пик	2,5	3,6	70	130	
и) биотитовый гранит, Раф Рейндж	4,5	1,5	300	85	
к) роговообманково-биотитовый гранит, поздний . . .	2,3	1,4	165	180	
л) альбит-рибекитовый гранит Амо	900	2,6	335	27	
м) биотитовый микрогранит .	3,7	2,4	155	105	
6. Тайдутский массив (Центр. Забайкалье)					Н. Т. Воскресенская, В. И. Фельдман [12]
а) сиенито-диориты	0,8	0,8	100	1400	
б) диопсид-гастингситовые сиениты и граносиениты . .	1,2	1,0	120	325	
в) эгирин-диопсид-гастингситовые сиениты и граносиениты	1,8	0,8	220	230	
г) эгирин-арфедсонитовые граниты	2,0	1,2	175	220	

По поводу отмечавшегося Л. В. Таусоном явления обогащения аплитов таллием мы уже высказывали свое мнение [11], ибо ни одним из авторов аналогичного явления не наблюдалось [16, 10, 14, 11]. Нарушения постоянства отношения Rb/Tl наблюдал также Батлер [3] в гранитоидах Корнуолла и Малайи, особенно в гидротермально измененных (турмалинизированных) разностях.

Мы наблюдали изменение отношения Rb/Tl в эффузивах Эльбруса, в которых наиболее молодые андезито-дациты (голоцен) утратили часть таллия по сравнению с более ранними лавами, что мы объясняем потерей таллия с летучими в предыдущие периоды бурного извержения Эльбруса, сопровождавшегося обильным выделением летучих [9].

Наиболее часты случаи изменения отношения Rb/Tl в гидротермально измененных породах и породах фации эндоконтакта. При этом в случае гидротермального изменения пород отношение Rb/Tl изменяется как в одну, так и в другую сторону, что, с нашей точки зрения, объясняется главным образом составом гидротермальных растворов и характером нового минералообразования.

Так, в тырныаузских гранитоидах гидротермальные растворы не были обогащены таллием, и в результате изменения пород отношение Rb/Tl увеличилось. В субщелочных породах района КМВ, где гидротермальное изменение пород под действием таллийсодержащих растворов сопровождалось сульфидизацией, мы наблюдали уменьшение и постоянство отношения Rb/Tl за счет обогащения измененных пород таллием. И, наконец, наиболее многочисленны случаи изменения отношения Rb/Tl в породах фации эндоконтакта, впервые отмеченные Л. Н. Когарко [17] и нами [8]. При этом во всех случаях отношение Rb/Tl изменяется в сторону уменьшения в породах фации эндоконтакта по сравнению с нормальными. Мы, также как и Л. Н. Когарко, объясняем это явление преимущественным выносом таллия из магмы в ослабленные тектонические зоны, где таллий концентрируется магматическими или послемагматическими рудными минералами — сульфидами, магнетитом, в то время как рубидий не может сколько-нибудь заметно накапливаться в этих минералах. Такие факты мы наблюдали в породах фации эндоконтакта биотитового гранита Тырныауза, в гибридных породах змеиногорского комплекса, а также в эндоконтакте субщелочных интрузий района КМВ, обогащенных послемагматическим пиритом, марказитом, галенитом, развивающимися по трещинам и в пустотах выщелачивания пород. Содержание таллия в этих сульфидах составляет тысячные доли процента.

Столь же любопытные данные мы получили, изучив содержания таллия в акцессорном магнетите из пород Тургоякского массива, которые исследовала Л. Н. Когарко [17]. Оказалось, что в магнетите из гранодиоритов содержится от 0,001 до 0,003% Tl, а так как гибридные породы (породы фации эндоконтакта) обогащены магнетитом, то уменьшение отношения Rb/Tl в них по сравнению с лейкократовыми гранитами легко объяснимо.

Таким образом, во всех случаях изменения отношения Rb/Tl как в гидротермально измененных, так и в гибридизированных разностях пород оно вызывается большей подвижностью таллия, а также его халькофильными и сидерофильными свойствами.

Нам представлялось, что для понимания причин разных отношений Rb/Tl в отдельных типах магматических пород имеет большое значение знание поведения обоих этих элементов в различного рода послемагматических процессах, вызывающих метасоматические преобразования пород и минералов. В табл. 2 мы приводим обзор известных литературных, а также наших данных по поведению таллия и рубидия в процессах высоко- и низкотемпературного метасоматоза.

Из этих данных видно, что как высокотемпературное, так и низкотемпературное метасоматическое преобразование гранитов сопровождается

Таблица 2

Отношения Rb/Tl и K/Rb в метасоматических породах

Порода, минерал	Rb, $n \cdot 10^{-4}$%	Tl, $n \cdot 10^{-4}$%	$\frac{Rb}{Tl}$	$\frac{K}{Rb}$	Автор
Высокотемпературный послемагматический метасоматоз					
1. Караобинский массив альбитизированных и грайзенизированных гранитов					И. Г. Ганеев, Н. П. Сечина [13]
а) порфировидный биотитовый гранит, I фаза	5,7	3,9	140	80	
б) альбитизированный среднезернистый гранит, II фаза .	2,9	3,1	90	100	
в) жильные породы I стадии: мелкозернистый порфировидный гранит	4,9	5,8	80	70	
г) жильные породы II стадии среднезернистый гранит . . .	4,4	3,6	120	90	
д) альбитизированный равномернозернистый среднезернистый гранит	3,5	3,0	120	90	
е) аплит	4,5	5,9	80	70	
2. Уллукамские грейзенизированные граниты					Н. Т. Воскресенская, 1964
а) двуслюдяной гранит Уллу-Кам	1,5	1,7	115	—	
б) тот же гранит на контакте с грейзеном	1,7	1,7	100	—	
в) грейзенизированный гранит	1,6	1,4	110	—	
г) кварц-мусковитовый грейзен	1,5	1,5	100	—	
3. Джидинский массив грейзенизированных гранитов					Л. И. Агапова [2]
а) гранит-порфир неизмененный и слабогрейзенизированный	5,5	3,0	180	70	
б) аплит	9,3	8,0	120	50	
в) мусковитизированный гранит-порфир	10,5	6,0	180	40	
г) грейзенизированный гранит-порфир	12,4	8,0	155	40	
д) флюорито-мусковитовый грейзен	20,8	11,0	190	30	
е) мусковитовый грейзен . . .	23,5	10,0	235	30	
ж) микроклин-кварцевая порода из жилы	1,5	Нет	—	30	
4. Омчикандинский массив грейзенизированных гранитов					Н. Т. Воскресенская, 1964
а) биотитовый гранит	2,0	2,0	100	—	
б) биотитовый гранит, слабогрейзенизированный	8,0	4,7	170	—	
в) топазово-слюдяной грейзен	3,0	1,3	230	—	
5. Кварцево-касситеритовый грейзен Кестер					Н. Т. Воскресенская, 1964
а) аляскитовый гранит	7,4	7,4	100	30	
б) тот же гранит, слабогрейзенизированный	8,7	10,0	90	40	
в) пегматит (полевошпатовая зона)	28,0	33,0	80	40	
то же	19,0	18,0	100	40	
г) пегматит, слабоальбитизированный	16,6	16,0	100	40	

Таблица 2 (окончание)

Порода, минерал	Rb, $n \cdot 10^{-2}$%	Tl, $n \cdot 10^{-4}$%	$\frac{Rb}{Tl}$	$\frac{K}{Rb}$	Автор
д) кварцево-касситеритовый грейзен	3,0	3,0	100	50	
е) слюдяно-касситеритовый грейзен	15,2	15,2	100	40	
Низкотемпературный метасоматоз					
1. Этыкинский массив грейзенизированных и амазонитизированных гранитов (Вост. Забайкалье)					А. А. Ситнин [18]
а) биотитовый порфировидный гранит Олданда	22,0	10,0	220	160	
б) амазонитовый гранит, Этыка	18,0	13,0	140	170	
2. Муштинские микроклинизированные и окварцованные граниты (Сев. Кавказ)					Н. Т. Воскресенская, Су Шоу-тянь [10]
а) биотитовый гранит	1,2	1,1	110	220	
б) микроклинизированный и окварцованный (ранний этап) биотитовый гранит	1,5	1,5	100	220	
в) микроклинизированный и окварцованный (поздний этап) гранит	2,2	3,9	60	190	
Замещение в пегматитах					
3. Район р. Урэнуп, Намаквaленд					Аренс [1]
а) микроклин	1,0—6,0	1,2—7,0	90	—	
б) мусковит	1,0—9,0	2,1—25,0	30	—	
4. Район р. Олифант					
а) полевой шпат	0,5—2,2	0,5—3,8	60—100	—	
б) мусковит	2,7—15,0	3,0—26,0	40—80	—	
5. Сиенит-пегматит Палабора					»
а) полевой шпат	1,5—3,0	0,4—0,1	300—530	—	
б) флогопит	5,5—7,2	1,2—2,0	360—420	—	
6. Кольский полуостров					Т. Ф. Боровик-Романова, А. Ф. Соседко [5]
а) микроклин из кварц-полевошпатовой зоны	26,2	25,0	105	—	
б) микроклин из зоны замещения	122,0	380,0	30	—	
в) поллуцит из зоны замещения	56,0	160,0	20	—	
г) мусковит из зоны замещения	130,0	280,0	50	—	
7. Монгольский Алтай					Н. А. Солодов [19]
а) микроклин	28,9	25,0	120	40	
б) мусковит	42,0	21,0	200	10	
в) жильбертит	54,0	22,0	250	100	
г) лепидолит	170,0	72,0	240	3	

в большинстве случаев значительным привносом рассеянных элементов — рубидия и таллия, о чем говорит повышенное в 2—10 раз по сравнению с кларком содержание этих элементов в слабо, почти незаметно грейзени-

зированных гранитах. Такая картина наблюдается и в раннюю стадию грейзенового процесса, стадию альбитизации, по А. А. Беусу [4], а также в следующую стадию — неполного кислотного выщелачивания (кварц-слюдяной грейзен), и, наконец, в стадию переотложения в зависимости от минерального состава происходит или обогащение (флюорит-мусковитовый, мусковитовый грейзен) или обеднение (топазово-слюдяной, кварц-касситеритовый грейзен) таллием и рубидием грейзенов.

Что же касается относительного поведения таллия и рубидия в этом процессе, то приходится констатировать довольно пеструю картину. На стадии альбитизации (Караобинский массив) практически не наблюдается особых различий в поведении рубидия и таллия, а также калия и рубидия, и отношения их остаются практически без изменения, хотя отмечается тенденция к относительному накоплению таллия в продуктах альбитизации.

В стадию кислотного выщелачивания, также как и в стадию переотложения, поведение рубидия и таллия мало отличается, и их отношение и в этом процессе изменяется мало (граниты Уллу-Кам, флюорит-мусковитовый грейзен Джиды, грейзенизированный аляскит Кестер). При этом не наблюдается изменения также и отношения K/Rb, что указывает на отсутствие привноса рубидия относительно калия.

И только в Омчикандинском массиве грейзенизированных гранитов происходит явное увеличение отношения Rb/Tl во всех продуктах грейзенизации, свидетельствующее об обогащении рубидием грейзенизирующих растворов и эманаций. Поступление рубидия продолжается, очевидно, и в стадию переотложения, так как отношение Rb/Tl возрастает в топазово-слюдяном грейзене. Некоторый привнос рубидия наблюдается и в джидинском грейзене, что видно по уменьшению отношения K/Rb с 70 до 30 в продуктах переотложения, а также по некоторому увеличению отношения Rb/Tl с 180 до 235. Мы здесь говорим о привносе рубидия, а не о его более инертном поведении по сравнению с калием в процессе высокотемпературного выщелачивания, как это полагает А. А. Беус [4]. В самом деле, если бы в процессе замещения калиевых минералов рубидий выщелачивался относительно калия труднее, то в отсутствие привноса извне невозможно было бы объяснить накопление рубидия в продуктах переотложения. А так как мы наблюдаем непрерывно понижающееся отношение K/Rb от начальных до конечных продуктов грейзенизации, то так называемую «меньшую миграционную способность рубидия» можно объяснить только непрерывным привносом рубидия относительно калия, что понижает, с одной стороны, выщелачиваемость рубидия, а с другой, создает дополнительный избыток рубидия в растворах, из которых происходило переотложение новых минералов. В этом смысле рубидий почти ничем не отличается от цезия и лития, привнос которых констатирует А. А. Беус [4].

В стадию низкотемпературного щелочного метасоматоза (амазонитизация, микроклинизация гранитов, мусковитизация в пегматитах) наблюдается отчетливое уменьшение отношения Rb/Tl, которое можно объяснить значительным обогащением таллием относительно рубидия продуктов замещения, что характеризует накопление таллия относительно рубидия в стадию низкотемпературного калиевого метасоматоза. Примером этому служат процессы амазонитизации биотитового грейзенизированного гранита Этыки и поздней микроклинизации и окварцевания муштинских гранитов, а также процессы замещения пегматитов.

В случае низкотемпературного метасоматоза гранитов привноса рубидия относительно калия не наблюдается (отношение K/Rb остается постоянным), и только в пегматитах Монгольского Алтая отношение K/Rb беспорядочно меняется, то увеличиваясь (жильбертит), то уменьшаясь (мусковит, лепидолит) по сравнению с микроклином первичной кристаллизации. По мнению Н. А. Солодова [19] минералы зоны замещения в этом пегматите образовались не за счет поступления новых растворов, а в ре-

зультате реакционного взаимодействия продуктов первичной кристаллизации с остаточным расплавом-раствором. Вероятно, такой процесс мог привести к наблюдаемой смене режима рубидия и калия.

Увеличение отношения Rb/Tl в минералах замещения в пегматитах Монгольского Алтая очевидно также вызвано избирательным поведением таллия в процессе реакционного взаимодействия твердой фазы с расплавом-раствором, в результате которого таллий имел возможность отщепляться и уходить из сферы минералообразования. Этот процесс будет идти особенно интенсивно в присутствие кислых минерализаторов — фтора, хлора.

Аналогичная картина описана нами выше для щелочных пород Тайдутского массива. Анализируя поведение рубидия и таллия в процессе высоко- и низкотемпературного метасоматоза гранитоидов и пегматитов, можно прийти к выводу, что одной из главных причин изменения отношения Rb/Tl в метасоматических породах является различный характер связи таллия и рубидия в силикатах, бóльшая подвижность таллия в процессах замещения, а также состав метасоматизирующих растворов и характер нового минералообразования. Это особенно хорошо видно в продуктах низкотемпературного метасоматоза, и только в пегматите Монгольского Алтая наблюдается отклонение от этого правила.

Нам представляется, что выполненные нами опыты по высокотемпературному замещению калиевых минералов в открытых системах могут внести некоторую ясность в этот вопрос. Эти опыты выполнялись следующим образом. Калиевые минералы после тонкого измельчения смешивали с окисью бария или окисью кальция в отношении 1 : 1 и помещали в платиновых лодочках трубчатую печь, где нагревали в течение 1—2 час. при температуре 1000°. Затем содержимое лодочек растирали и производили выщелачивание водой при кипячении, а затем в остатке и фильтрате определяли содержания таллия и рубидия.

В другой серии опытов в лодочки, кроме окисла бария, прибавляли фтор (в виде NH_4F и BaF_2), введенный в количестве 0,2% F на минерал. Результаты приведены в табл. 3.

Из этих опытов видно, что в результате высокотемпературного нагревания калиевых минералов с окислами кальция и бария при отсутствии минерализаторов (фтор-иона) происходит обеднение минерала таллием и отношение Rb/Tl увеличивается. Еще более резкие различия в поведении рубидия и таллия наблюдаются при высокотемпературных замещениях в присутствии фтор-иона. В этом случае таллий, вытесненный барием, полностью улетает. При этом не обязательно присутствие фтор-иона в реакционной смеси, достаточно его присутствия в печи (в другой лодочке), как например, в опытах № 12, 13, 15, для того чтобы был достигнут аналогичный эффект. Очевидно, при этом протекают следующие процессы: 1) в соседней лодочке, куда введен NH_4F, происходит его разложение на NH_3 и HF; 2) образующийся HF реагирует с BaO в реакционной смеси (микроклин, амазонит + BaO) с образованием $BaFe_2$; 3) при высоких температурах происходит частичная диссоциация BaF_2 с выделением F-иона, с которым взаимодействует вытесненный ион Tl^{1+}.

О том, что в процессе нагревания микроклина с окисью бария происходит действительно образование новых фаз, говорят данные оптического изучения продуктов реакции микроклина с BaO.

В этих продуктах, наряду с прозрачным микроклином, обладающим двупреломлением ($Np = 1{,}520$, $Ng = 1{,}525$), присутствуют хоть и в незначительном количестве кристаллики прозрачного, при скрещенных николях темного вещества, изотропного ($N \simeq 1{,}546$), т. е. с отличающимся от BaO ($N = 1{,}980$) и микроклина показателем преломления, приближающимся к таковому у цельзиана ($Ng = 1{,}547$, $Nm = 1{,}545$, $Np = 1{,}542$).

Таблица 3

Поведение рубидия и таллия при высокотемпературном замещении калиевых минералов

Номер опыта	Условия опыта	Температура, °С	Время, час.	K, %	Rb, $n \cdot 10^{-4}$%	Tl, $n \cdot 10^{-4}$%	$\frac{Rb}{Tl}$
	С микроклином						
	Исходный микроклин	—	—	12,3	4,4	2,0	220
1	Микролин + BaO	—	—	12,3	4,0	1,8	220
7	Микроклин + CaO (выщелачивание)	1000	2	Не опр.	2,2	0,4	550
11	Микроклин + BaO (выщелачивание)	1000	2	12,3	3,52	0,4	880
10	Микроклин + BaO (выщелачивание)	1000	2	Не опр.	3,55	0,4	880
12	Микроклин + BaO + NH_4F (выщелачивание H_2O)	1000	1	8,7	3,56	Нет	3600
12	То же (выщелачивание 0,1 HHCl)	1000	1	7,25	2,96	»	2960
12	Микроклин + BaO (в печи F) (без выщелачивания)	1000	1	Не опр.	3,2	»	3200
13	Микроклин + BaO + NH_4F (выщелачивание H_2O)	1000	2	6,7	2,7	»	2700
13	Микроклин + BaO (в печи F) (без выщелачивания)	1000	2	10,75	3,42	»	3400
13	Микроклин + NH_4F (без выщелачивания)	1000	2	9,26	3,23	1,6	200
14	Микроклин + BaO + NH_4F (без выщелачивания)	950	1	Не опр.	2,6	0,5	520
14	Возгон из трубки	950	1	»	Не опр.	1,28	—
	С амазонитом						
	Исходный амазонит	—	—	»	13,5	2,0	675
15	Амазонит + BaO (в печи F) (без выщелачивания)	950	1	»	13,6	Нет	13000
15	Амазонит + BaF_2 (без выщелачивания)	950	1	»	9,0	»	9000
15	Возгон из трубки	950	1	»	Не опр.	1,8	

Таким образом, в условиях высоких температур в открытых системах при взаимодействии калиевых минералов с боковыми породами (реакции в твердых фазах) или при реакционном воздействии закристаллизовавшихся фаз с расплавом-раствором, особенно в присутствии минерализаторов (фтор), возможна потеря таллия, а следовательно, изменение отношения Rb/Tl в сторону его увеличения, что и наблюдалось многими авторами.

Резюмируя наблюдения разных исследователей над поведением пары Rb — Tl в магматическом и некоторых послемагматических процессах, а также результаты наших экспериментов, можно прийти к важному выводу о значении отношения Rb/Tl не только как фактора, определяющего генетическую близость магматических пород, но и как геохимического индикатора специфики магматического процесса: 1) гибридного происхождения пород; 2) режима отделения от магмы летучих; 3) послемагматических процессов преобразования пород; 4) режима метасоматических процессов. И, наконец, изучение геохимических особенностей поведения рубидия и таллия в различных, далеко не полно представленных здесь геологических процессах позволяет подойти к решению вопроса о причинах различных отношений Rb/Tl в магматических породах.

Как уже упоминалось выше, рассчитанные Шоу [21] отношения Rb/Tl для разных типов магматических пород в настоящее время в связи с накоплением новых аналитических данных по средним содержаниям этих элементов в породах должны быть пересмотрены.

В табл. 4 мы приводим новые данные по содержанию рубидия и таллия в породах, опубликованные в последней сводке А. П. Виноградова [7], а также используем свои данные для расчета отношений Rb/Tl в разных типах магматических пород.

Таблица 4

Средние содержания рубидия и таллия в породах

Порода	По А. П. Виноградову			Наши данные		
	Rb, $n\cdot10^{-2}$%	Tl, $n\cdot10^{-4}$%	Rb/Tl	Rb, $n\cdot10^{-2}$%	Tl, $n\cdot10^{-4}$%	Rb/Tl
Габбро-базальты	0,45	0,2	220	0,4	0,24	170
Граниты	2,0	1,5	130	1,3	1,0	130
Пегматиты	—	—	100	—	—	100

Таким образом, на основании этих данных отношение Rb/Tl изменяется от основных пород к жильным вполне определенно, уменьшаясь от 170—220 в основных породах до 130—100 в кислых (гранитах и пегматитах). Так как в основных породах при содержании в них таллия порядка десятых долей микрограмма в 1 *г* ошибка определения таллия достигает 50% (в некоторых случаях 100%), то приведенное выше значение отношения Rb/Tl (170—220) следует рассматривать как некоторую приближенную величину, в ряде случаев, вероятно, мало отличающуюся от 100. Тем не менее, отмеченная разница все же указывает на относительное накопление таллия в ходе эволюции магм от основных к кислым.

Наблюдаемые факты колебания отношения Rb/Tl от 100 до 300 в кислых породах разных магматических очагов, по всей вероятности, являются отражением механизма образования кислых пород (гибридизм, метасоматоз, дифференциация основных или кислых магм).

Московский государственный университет

Литература

1. Л. Х. Аренс. Геохимическая связь между таллием и рубидием в минералах магматического происхождения.— В сб.: «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». ИЛ, 1952.
2. Л. И. Агапова. Распределение лития, рубидия, таллия в жильных образованиях и околожильных измененных породах Первомайского участка Джидинского месторождения.— Труды ИМГРЭ, 1961, вып. 7, 71.
3. Д. Р. Батлер. Таллий в некоторых изверженных горных породах.— Геохимия, 1962, № 6, 514.
4. А. А. Беус. Геохимия грейзеновых месторождений и закономерности распределения в них редких элементов. «Геохимические циклы». Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр., 1960.
5. Т. Ф. Боровик-Романова, А. Ф. Соседко. О соотношении между содержанием таллия и рубидия в минералах из пегматитовых жил Кольского полуострова по данным спектрального анализа.— Геохимия, 1960, № 1, 31.
6. В. И. Вернадский. Заметки о распространении химических элементов в земной коре, I, II. Избр. соч., т. I, Изд-во АН СССР, 1954, 419, 422.
7. А. П. Виноградов. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962 № 7, 555.
8. Н. Т. Воскресенская. К геохимии таллия и рубидия в изверженных породах.— Геохимия, 1959, № 6, 495.
9. Н. Т. Воскресенская, Н. В. Короновский, Н. Ф. Титкова, Н. С. Шуляковская. Щелочные элементы и таллий в эффузивных породах Северного Кавказа и их петрогенетическое значение.— Вестн. МГУ, серия «геология», 1960, № 4, 21.
10. Н. Т. Воскресенская, Су Шоу-тянь. К геохимии щелочных элементов и таллия в муштинских гранитах (Северный Кавказ).— Геохимия, 1961, № 6, 500.

11. Н. Т. Воскресенская, Н. Ф. Титкова, Н. С. Шуляковская, Цзинь Цуй-ин. К геохимии таллия, рубидия и лития в магматическом процессе.— Геохимия, 1962, № 3. 249.
12. Н. Т. Воскресенская, В. И. Фельдман. Поведение рубидия и таллия при процессах автометасоматоза и щелочных гранитоидах Тайдутского массива (Центральное Забайкалье).— Геохимия (в печати).
13. И. Г. Ганеев, Н. П. Сечина. К вопросу о геохимических особенностях альбитизированных гранитов.— Геохимия, 1962, № 2, 140.
14. В. И. Герасимовский, В. С. Рассказова. О распространении таллия в нефелиновых сиенитах Ловозерского массива (Кольский п-ов).— Геохимия, 1962, № 3, 243.
15. А. М. Демин, Д. Н. Хитаров. Геохимия калия, рубидия и таллия в приложении к вопросам петрологии.— Геохимия, 1958, № 6, 570.
16. Б. И. Злобин, В. И. Лебедев. Геохимические связи Li, Na, K, Rb и Tl в щелочной магме и их некоторое петрогенетическое значение.— Геохимия, 1960, № 2, 87.
17. Л. Н. Когарко. Распределение щелочных элементов и таллия в гранитоидах Тургоянского массива (Средний Урал).— Геохимия, 1959, № 5, 455.
18. А. А. Ситнин. Распределение редких элементов в амазонитовых гранитах Этыкинского массива (Восточное Забайкалье).— Геохимия, 1960, № 4, 305.
19. Н. А. Солодов. Распределение таллия в минералах по мощности зонального пегматита.— Геохимия, 1962, № 7, 635.
20. Л. В. Таусон. Геохимия лития, рубидия и таллия в магматическом процессе. «Геохимические циклы». Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр., 1960.
21. Д. М. Шоу. Геохимия таллия.— В сб.: «Геохимия редких элементов», ИЛ, 1959.
22. K. S. Heier, S. R. Taylor. Distribution of Li, Na, Rb, Cs, Pb and Tl in southern Norwegian pre Cambrian alkali feldspars.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1959, 15, N 4, 284.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

С. М. Катченков

СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ НЕКОТОРЫХ МАЛЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЛАВНЫХ ТИПАХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Средние концентрации элементов (кларки) в изверженных и осадочных породах приобрели практическое и научное значение в связи с поисками месторождений отдельных элементов и при решении геохимических вопросов образования горных пород. Сопоставление данных о содержании химических элементов в изучаемых породах с кларковыми величинами позволяет судить, имеет ли место для данного элемента накопление или обеднение. Закономерности распределения химических элементов по типам пород позволяют судить о миграции элементов, об условиях образования горных пород и т. п.

Средние содержания химических элементов в различных типах горных пород в виде таблиц были приведены в работах Ф. Кларка, В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, А. П. Виноградова, В. М. Гольдшмидта, К. Ранкама и другими геохимиками. К настоящему времени установлены данные о среднем содержании многих химических элементов в главных типах изверженных пород и глинах [2]. Они накапливались постепенно и потребовали большого труда многих исследователей.

Однако средние концентрации элементов в целом для осадочной толщи Земли могут значительно отличаться от средних величин для отдельных регионов и областей той или иной части земной поверхности. В частности, отмечено различие между платформенными и геосинклинальными областями. Поэтому установление средних концентраций элементов для отдельных регионов является насущной задачей геохимических исследований.

Работами А. П. Виноградова и А. Б. Ронова [3, 4, 9, 10] установлены средние содержания обычных породообразующих элементов в главных типах (песчаниках, глинах и карбонатах) Русской платформы. Под руководством этих исследователей определены некоторые малые и редкие элементы в глинах (Co, Ni, Cu, Mn) и карбонатных породах (Sr, Ba, U, Th, Mn) Русской платформы. Н. М. Страховым и сотрудниками [11] определены некоторые малые элементы в различных типах осадочных пород франского яруса Второго Баку. С. М. Катченковым и Е. И. Флегонтовой [6, 7] проводилось определение малых элементов в различных типах осадочных пород девонских отложений Волго-Уральской области. Нами были проведены подобные же определения в отложениях мезозоя и третичной системы Урало-Эмбенской области и северо-восточного Кавказа [6]. А. И. Перельманом и Е. Н. Борисенко [8] проведены исследования по распределению меди в осадочных породах. Эти определения выявили различие в содержании малых элементов как по типам пород, так и по стратиграфическим горизонтам и регионам.

В настоящем сообщении рассматривается распределение малых химических элементов (Sr, Ba, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zr, Be) в главных типах осадочных

пород палеозоя Волго-Уральской области и юго-восточной Белоруссии, а также в мезозойской и третичных осадочных породах Урало-Эмбенской области и северо-восточного Кавказа как по опубликованным нами ранее материалам [6], так и по дополнительным определениям для тех же регионов, для новых регионов (юго-восточной Белоруссии) и стратиграфических горизонтов (юры и мела северо-восточного Кавказа), выполненным в последнее время. Определения элементов проводились методом количественного спектрального анализа с относительной точностью ± 5—10% [5].

Образцы пород отбирались геологами ВНИГРИ с точной привязкой к стратиграфическим горизонтам. Литологический состав пород устанавливался по данным геологов и петрографов, а также дополнительной проверкой по интенсивности спектральных линий обычных элементов в лаборатории спектрального анализа.

Среднее содержание малых химических элементов в изученных породах вычислялось по ярусам, отделам и системам по четырем регионам в целом как для каждого типа пород как среднеарифметическое из 4 регионов. Поэтому полученные средние величины концентраций малых элементов в изученных породах можно рассматривать как кларковые величины[1] для соответствующих типов пород и глинистых минералов (фракций меньше 0,001 *мм*). Среднее содержание малых элементов в главных типах осадочных пород приведено в таблице. При этом были вновь пересмотрены ранее полученные данные по отдельным образцам, по ряду образцов были проведены дополнительные определения. В средние данные не включались единичные пробы с высоким содержанием стронция, бария и марганца (больше 1,0%), поскольку они заметно превышали средние величины, не являясь в то же время характерными для основной массы соответствующих типов пород. В силу этих причин полученные средние величины концентраций этих элементов несколько отличаются от ранее опубликованных значений [6].

Источником малых элементов в осадочных породах являются изверженные и метаморфизованные породы, а также вновь переотлагаемые осадочные породы. Малые элементы в зону седиментации поступают с суши в составе терригенных пород, сохранивших свой минералогический состав, и в растворах. Элементы Ba, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zr, Be, как поступающие с терригенным материалом, так и в растворах, ввиду их малой растворимости довольно скоро полностью переходят в осадки.

У стронция геохимическая история иная: его соединения, перейдя в раствор, продолжают накапливаться в водах морей и океанов. В осадки стронций из растворов поступает преимущественно биогенным путем и частично в процессе химического осаждения, а в усыхающих морских лагунах — преимущественно химическим путем.

Для сопоставления в таблице приводятся средние содержания Sr, Ba, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zr и Be, по А. П. Виноградову [2], для «среднего состава Земли» (условно вычисленные как средние содержания из двух частей гранитов и одной части базальтов) и среднего состава глин и сланцев, а также средние концентрации этих элементов, по Грину [12], для глин и сланцев, песчаников и карбонатных пород.

Стронций. Содержание стронция постепенно возрастает от коры выветривания к песчано-алевролитовым породам, глинам, карбонатам и сульфатам, затем резко снижается к галитам (таблица). Низкое содержание стронция в породах коры выветривания и глинистых минералах по сравнению с изверженными породами указывает на вынос его соединений при химическом выветривании. Повышенное содержание стронция в глинах по сравнению с глинистыми минералами связано с дополнительным его накоплением в зоне седиментации, оно особенно возрастает в карбонатных

[1] Очевидно лишь для совокупности изученных режимов.— *Прим. ред.*

породах и глинистых карбонатах. Обогащение этих пород стронцием происходит за счет биогенного накопления, так как вряд ли можно объяснить рост концентрации его в два с лишним раза по сравнению с изверженными породами другими причинами при отсутствии химического осаждения в условиях нормальной или незначительно повышенной минерализации вод. Высокое содержание стронция в сульфатных породах (ангидритах) связано с химическим осаждением стронция в морских лагунах аридного климата, когда минерализация вод возрастает до 15% и выше. К моменту осаждения каменной соли в лагунах стронций уже почти полностью осаждается. Возрастание концентрации стронция от песчаников к карбонатным породам следует также из данных Грина (табл. 1). Среднее содержание стронция в карбонатных породах Русской платформы 0,0477% [2]. Таким образом, в распределении стронция в осадочных породах наблюдается закономерное возрастание его концентрации от континентальных терригенных морских пород к морским карбонатным и сульфатным породам.

Барий. Среднее содержание бария в коре выветривания, алевролитах и глинах одного порядка — 0,037—0,04%. Почти в два раза ниже содержание бария в песчаниках, глинистых карбонатах и глинистых минералах (0,02—0,026%). В карбонатных и сульфатных породах содержание бария резко снижается (0,005—0,003%), а в каменной соли барий не обнаруживается, за единичным исключением, когда в соли присутствуют терригенные примеси. Согласно Грину [12], также наблюдается снижение содержания бария от глин к песчаникам и карбонатам (табл. 1). В карбонатных породах Русской платформы, по Виноградову и др. [3, 4], в среднем содержится 0,0047% бария. Как видно из приведенных данных, распределение бария в осадочных породах резко отлично от стронция. Это объясняется меньшей растворимостью соединений бария, довольно быстрым выходом его из миграции при наличии в водах иона серы, с которым барий образует труднорастворимое соединение $BaSO_4$. В силу этих причин морские воды бедны растворенным барием по сравнению со стронцием. Барий в биогенных процессах практически не участвует. В химико-биогенные осадки, согласно А. П. Виноградову, барий поступает с терригенными примесями.

Отношение Sr/Ba в осадочных породах сильно изменяется: в терригенных и глинистых породах оно порядка единицы, а в карбонатных и сульфатных оно резко увеличивается до 10—100. Это позволяет использовать отношения Sr/Ba для диагностики осадков.

Ванадий. В изверженных породах ванадий преимущественно концентрируется в основных породах (0,02%), значительно меньше его в кислых породах (0,004%) [2]. В осадочных породах ванадий накапливается с глинистыми минералами и глинами. Породы коры выветривания и алевролиты содержат несколько меньше ванадия. Глинистые карбонаты и карбонатные породы бедны ванадием. Это дает основание предполагать, что при химическом выветривании ванадий частично переходит в растворы и при образовании глинистых минералов входит в их кристаллическую решетку благодаря близости его ионного радиуса к радиусу других минералообразующих элементов (Fe, Mg). Наблюдается накопление ванадия (до 0,05—0,08%) в глинах и других породах, обогащенных органическим веществом, что указывает на значительную роль растворов в его миграции, при благоприятных условиях, обычно в континентальных или прибрежных морских осадках.

Хром. Среднее содержание хрома в глинах и сланцах по новым данным, опубликованным А. П. Виноградовым [2], понижено до 0,01%, вместо 0,016% (1956). Наши новые данные для хрома в глинах (0,01%) незначительно изменены по сравнению с приведенными ранее (0,0094%) [6].

Алевролиты и глинистые минералы несколько больше обогащены хромом. Во-первых, это связано с примесью магматических минералов,

Среднее содержание малых элементов щелочноземельной группы и семейства железа Урало-Эмбенская область и

Элемент и отношения элементов	Кора выветривания (7 обр.)	Песчаники (262 обр.)	Алевролиты (218 обр.)	Глины (773 обр.)	Глинистые минералы (фракции меньше 0,001 мм) (89 обр.)	Глинистые карбонаты (247 обр.)	Карбонатные породы (903 обр.)
Sr	0,01	0,028	0,029	0,044	0,025	0,078	0,071
Ba	0,037	0,026	0,038	0,040	0,022	0,020	0,005
V	0,0083	0,0046	0,0080	0,0117	0,016	0,0038	0,0003
Cr	0,0080	0,0060	0,014	0,010	0,013	0,0046	0,0016
Mn	0,036	0,043	0,041	0,044	0,025	0,063	0,045
Ni	0,005	0,0018	0,004	0,006	0,007	0,003	0,0006
Cu	0,0020	0,0016	0,003	0,0042	0,0030	0,0025	0,0012
Zr	0,014	0,022	0,045	0,021	0,015	0,008	Следы
Be	0,0001	Следы	Следы	0,0005	0,0001	Следы	Не обн.
Sr/Ba	0,27	1,08	0,76	1,1	1,1	3,9	14,2
Mn/Ni	7,2	24,0	10,2	7,3	3,6	21,0	75,0
Cu/Ni	0,4	0,9	0,75	0,70	0,43	0,8	2,0
U/Ni	1,66	2,8	2,0	1,95	2,3	1,27	0,5
Cr/Ni	1,6	3,3	3,5	1,86	1,53	1,5	2,7
Zr/Ni	2,8	12,2	3,7	3,5	2,1	2,7	—

* По данным Грина [12];
** По данным А. П. Виноградова [2].

во вторых, с добавлением хрома из растворов. Морские химические и биогенные осадки бедны хромом, однако хром в них чаще встречается, чем ванадий. Средние содержания хрома в карбонатных породах изученных нами регионов того же порядка, что и данные для этих пород, приведенные Грином [12], для глин и сланцев он дает бо́льшую величину 0,016%.

Марганец. Среднее содержание марганца в глинах и сланцах (0,067%), по А. П. Виноградову [2], несколько выше, чем в глинах Русской платформы (0,058%), по А. Б. Ронову и А. И. Ермишкиной [9] и по нашим определениям (0,044%). Среднее содержание марганца в карбонатных породах того же порядка, что и в глинах (0,050 и 0,045%). В алевролитах, песчаниках и коре выветривания среднее содержание марганца незначительно ниже по сравнению с глинами. В глинистых минералах и химических осадках среднее содержание марганца значительно ниже, но в глинистых карбонатах больше (0,063%), чем в карбонатных породах и глинах. В карбонатных породах накопление марганца происходит из растворов, так как он обладает более высокой миграционной способностью по сравнению с другими малыми элементами семейства железа.

Никель. Среднее содержание никеля в глинах и сланцах, по А. П. Виноградову, 0,0095%, т. е. того же порядка, что и хрома, однако в изверженных породах хрома содержится почти в два раза больше, чем никеля. Согласно данным А. Б. Ронова и др. в глинах Русской платформы среднее содержание никеля — 0,0022%, т.е. в 4 раза меньше кларка для глин. Среднее содержание никеля в глинах и сланцах, по Грину, 0,0043%. Мы для глин получили среднее содержание 0,006%, для глинистых минералов — 0,007%. Для карбонатных пород Грин приводит среднее содержание 0,002% — только в два раза меньше, чем для глин. Нами для карбонатных пород получено среднее содержание 0,0006%.

Таблица

в осадочных породах (в %) (Волго-Уральская область, юго-восточная Белоруссия, северо-восточный Кавказ)

Сульфаты (ангидриты и гипсы (58 обр.)	Каменная соль (61 обр.)	Песчаники *	Глины и сланцы *	Карбонатные породы *	Изверженные породы: 2 ч. кислых + +1 ч. основных **	Глины и сланцы **
0,33	0,003	0,026	0,029—0,039	0,0438	0,034	0,045
0,003	Не обн.	0,017	0,07—0,02	0,0077—0,025	0,065	0,08
Не обн.	»	0,001—0,006	0,013—0,009	0,0002—0,002	0,009	0,013
0,0004	»	0,01—0,001	0,016	0,0011	0,0083	0,010
0,010	Следы	0,0385	0,067	0,13	0,10	0,067
Следы	Не обн.	0,0002—0,001	0,0043	0,002	0,0058	0,0095
0,0003	0,0001	0,001—0,004	0,0038—0,009	0,0006—0,0018	0,0047	0,0057
Не обн.	Не обн.	0,0179	0,02—0,0137	0,002—0,0137	0,017	0,02
»	»	0,0002	0,0002	0,0001	0,00038	0,0003
110	—	1,53	1,5—0,56	5,7—1,4	0,52	0,56
—	—	38,5	15,6	65,0	17,3	7,0
—	—	5—4	0,9—2,1	0,3—0,9	0,81	0,60
—	—	5—10	3,0—2,1	0,1—1,0	1,57	1,37
—	—	5—10	3,7	0,55	1,43	1,05
—	—	18,0	4,7—3,0	1—7	3,0	2,1

В коре выветривания содержится 0,005% никеля, т. е. почти столько же, что и в глинах; в глинистых минералах содержание его также возрастает, в глинистых карбонатах оно снижается по сравнению с глинами в два раза.

Медь. Среднее содержание меди в глинах и сланцах, по А. П. Виноградову [2], равно 0,0057%. По определениям А. И. Перельмана и Е. Н. Борисенко [8], среднее содержание меди в глинистых породах — 0,0049%; по нашим данным — 0,0042%; по А. Б. Ронову, Д. П. Малюге и А. И. Макаровой [10] — 0,0035%. По сравнению с полученными нами ранее [6] средними содержаниями меди в глинах — 0,0051% — произошло некоторое уменьшение среднего содержания меди в глинистых породах преимущественно за счет глин и аргиллитов юго-восточной Белоруссии, содержащих меньше меди. Кларк меди для осадочных пород А. И. Перельманом и Е. Н. Борисенко был принят 0,0039%. Медь подобно марганцу обладает повышенной миграционной способностью, поэтому ее меньше содержится в коре выветривания, песчано-алевролитовых породах и глинистых минералах по сравнению с малыми элементами семейства железа. Химические и биогенные осадки несколько больше обогащены медью, чем ванадием, хромом, никелем.

Цирконий. А. П. Виноградов [2] приводит среднее содержание циркония в глинах и сланцах — 0,02%. Мы получили среднее содержание — 0,021%, для алевролитов — 0,025%, песчаников — 0,022%. В химических осадках цирконий не обнаруживается, таким образом он весь сосредоточен в глинисто-терригенных породах.

Бериллий. В последней сводке А. П. Виноградова [2] среднее содержание бериллия в глинах и сланцах снижено с $7 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-4}$%. Грин [12] приводит еще более низкую величину $2 \cdot 10^{-4}$%. Нами для глин получена средняя концентрация $5 \cdot 10^{-4}$%, для коры выветривания и глинистых

минералов $1 \cdot 10^{-4}$%. В химических и биогенных осадках бериллий не обнаружен.

Кобальт. Среднее содержание кобальта в глинах и сланцах, по А. П. Виноградову, 0,002%, такую же величину дает Грин. В глинах Русской платформы, по данным А. Б. Ронова и др. [10], среднее содержание кобальта равно 0,0011%. Чувствительность определения кобальта спектральным анализом — 0,001%. Мы его обнаруживаем в глинах, иногда в в других терригенных породах в виде следов, поэтому для определения среднего содержания необходимо повышение чувствительности спектрального метода.

А. П. Виноградовым [1] было показано, что отношение пар близких химических элементов в геохимии является проверкой правильности полученных данных о концентрации элементов в горных породах. Нарушение отношений в зоне гипергенеза по сравнению с изверженными породами может служить указанием на те процессы, которые привели к их изменению.

Стронций и барий принадлежат к одной группе менделеевской таблицы, однако их поведение в зоне гипергенеза различно, что должно найти свое отражение в изменении величин их отношения. Стронций, перешедший в растворы при химическом выветривании, остается в растворах как пресных, так и морских вод. Из них он переходит в осадки главным образом биогенным путем, тогда как растворенный барий, попадая в воды, содержащие ионы серы, быстро осаждается в виде $BaSO_4$ и переходит в осадки.

Рассматривая изменения величин отношения Sr/Ba в различных типах осадков (табл. 1), можно видеть, что величина St/Ba возрастает от изверженных пород и коры выветривания к карбонатным породам. Некоторое увеличение величины отношения Sr/Ba в песчаниках по сравнению с алевролитами связано с присутствием в первых карбонатных примесей. Отношение Sr/Ba может быть использовано для подразделения континентальных и морских осадков.

Элементы V, Cr, Mn, Ni, Ca принадлежат к семейству железа, поэтому отношение пар этих элементов (а также Cu) может указывать на процессы, ведущие к их миграции. Эти элементы несколько отличаются физико-химическими свойствами (валентность, чувствительность к Eh и pH и др.), что влияет на их поведение в зоне гипергенеза.

Марганец довольно легко в зависимости от среды меняет свою валентность, почему он и обладает бóльшей миграционной способностью, чем другие элементы семейства железа. Отношение Mn/Ni сильно изменяется в различных типах пород. Минимальная величина Mn/Ni отмечается в глинистых минералах, коре выветривания в глинах и алевролитах, что связано с более интенсивным выносом растворами марганца, чем никеля. В глинисто-карбонатных и карбонатных породах отношение Mn/Ni возрастает (также и в песчаниках за счет марганца в карбонатных примесях).

Изменение отношения Mn/Cu в основном сходно с изменением Mn/Ni но имеется некоторое отличие, в частности, наблюдается снижение величины этого отношения в карбонатных породах в связи с повышенной миграционной способностью меди по сравнению с никелем, как это видно из отношения Cu/Ni. В коре выветривания и глинистых минералах отношение Cu/Ni снижается, что также связано с большим выносом Cu или Ni.

Изменения величин V/Ni, Cr/Ni, V/Cr в различных типах пород менее резкие, чем Mn/Ni. Это связано с тем, что роль растворов в перемещении этих элементов незначительна, к тому же чувствительность их к изменению среды близка. Однако и здесь видно некоторое различие величин отношения в терригенных и карбонатных породах. Так, отношение V/Ni снижается к карбонатным породам, что указывает на меньшую миграционную

способность ванадия по сравнению с никелем. Отношение V/Cr возрастает в карбонатных породах, что указывает также на меньшую миграционную способность ванадия. Наблюдается накопление хрома по отношению к никелю и ванадию в терригенных породах (песчаниках, алевролитах) по сравнению с глинами, по-видимому, за счет магматических минералов.

Из отношения Zr/Ni следует, что происходит относительное обогащение песчаников цирконием по сравнению с другими типами пород. Это обогащение связано с магматическими минеральными примесями циркона в песчаниках.

Мы здесь не приводим данных по распределению обычных породообразующих элементов для главных типов осадочных пород, поскольку мы их не определяли, но можно отметить, что и для них отношение пар элементов показывает изменения в зависимости от физико-химических свойств. Так, отношение Si/Al в глинах и карбонатных породах одного порядка — 3,0 и только в песчаниках возрастает до 7—7,5. Это указывает на то, что Si и Al в карбонатные породы попадают с глинистыми примесями. Отношение Ca/Mg возрастает от глин к карбонатным породам (и песчаникам), что связано с более интенсивным накоплением в последних кальция биогенным путем. Отношение Fe/Al возрастает от глин к карбонатам (и песчаникам) в связи с дополнительным накоплением железа из растворов в карбонатных породах. Отношение Fe/Mn снижается от песчаников к карбонатным породам, что указывает на бо́льшую миграционную способность марганца в морских водах по сравнению с железом.

Таким образом, отношение пар как обычных, так и малых элементов может дать ценные геохимические сведения об условиях осадкообразования в бассейнах прошлого.

Отношения пар химических элементов позволяют судить об относительной миграционной способности отдельных элементов. В частности, подобные отношения более правильно, чем абсолютные содержания элементов, указывают на роль растворов в миграции последних.

Всесоюзный нефтяной научно-исследовательский геолого-разведочный институт

Литература

1. А. П. Виноградов. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд-во АН СССР, 1950.
2. А. П. Виноградов. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.
3. А. П. Виноградов, А. Б. Ронов. Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонического развития.— Геохимия, 1955, № 6.
4. А. П. Виноградов, А. Б. Ронов. Эволюция химического состава глин Русской платформы.— Геохимия, 1956, № 2.
5. С. М. Катченков. Спектральный анализ горных пород. Гостоптехиздат, 1957.
6. С. М. Катченков. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Гостоптехиздат, 1959.
7. С. М. Катченков, Е. И. Флегонтова. Геологический сборник, 1.— Труды ВНИГРИ, 1955, вып. 88.
8. А. И. Перельман, Е. Н. Борисенко. Очерки геохимии меди в зоне гипергенеза. Вопросы геохимии, III. Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 70.
9. А. Б. Ронов, А. И. Ермишкина. Распределение марганца в осадочных породах.— Геохимия, 1959, № 3.
10. А. Б. Ронов, Д. П. Малюга, А. И. Макарова. Распределение малых количеств никеля, кобальта и меди в глинах Русской платформы.— Докл. АН СССР, 1955, 105, № 1.
11. Н. М. Страхов, Э. С. Залманзон, М. А. Глаголева. Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа.— Труды Геол. ин-та АН СССР, 1959, вып. 23.
12. J. Green. Geochimical table of the elements for 1959.— Bull. geol. Soc. Amer., 1959, 70, N 9.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

К. Г. Веденоль (ФРГ)

ГЕОХИМИЧЕСКОЕ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ «МЕДИСТОГО СЛАНЦА»[1] В СЕВЕРО-ЗАПАДНОЙ ГЕРМАНИИ

(к дискуссии о его генезисе)

Изучение «медистого сланца» верхнепермского возраста, отличающегося необычно высокими концентрациями некоторых элементов, может внести определенный вклад в наши знания относительно образования богатых органическим веществом осадков. Исследование этих пород, не измененных метаморфическими процессами, должно представить некоторые новые данные для решения крайне дискуссионной проблемы: является ли формирование некоторых рудных месторождений, как, например, месторождений Конго-Родезийского Медного пояса, сингенетическим или эпигенетическим. Можно отметить при этом, что автор не сомневается в сингенетическом происхождении необычно высоких концентраций таких элементов, как Pb, Zn, Cu, V и др. в «медистом сланце».

ГЕОЛОГИЯ

Состав этих известковистых сланцев известен по обнажениям и керну буровых скважин в районе развития промышленных месторождений, который занимает менее 1% от всей площади распространения данных отложений на территории Германии (ФРГ и ГДР). Поэтому для исследований было весьма благоприятно вскрытие «медистого сланца» при проведении бурения на нефть в Северо-Западной Германии. Керн некоторых из этих скважин был предоставлен в мое распоряжение. Места их размещения, показанные на рис. 1, перечислены в табл. 1. Скважины, пройденные на территории между Гамбургом и границей с Нидерландами (рис. 1), вскрыли изучаемые отложения на глубине между 2000 и 2500 *м*. К северу от Гамбурга они обнажаются у Линта (Эльмсгорн). Названия мест, где образцы были взяты из обнажений, отмечены в табл. 1 крестиком после порядкового номера. Отложения «медистого сланца» в Кальмоорe, Редене, Линсбурге, Кальберлаге (Эльм и Линт) формировались в центральных частях морского бассейна, остальные — в прибрежной зоне.

В центральных частях бассейна отложения «медистого сланца» имеют цвет от бурого до черного и мощность 15—20 *см*. В прибрежной зоне она возрастает до 50 *см*. В ряде мест наблюдается тонкое переслаивание темных и светлых прослоев. Если судить по скорости осадконакопления в Черном море [37] и принять во внимание последующее уплотнение осадка, то указанные мощности отвечают времени накопления осадков примерно в 10 000 лет. Распределение элементов в вертикальном разрезе было

[1] Автор подчеркивает стратиграфический, а не литологический смысл термина «медистый сланец» (Kupferschifer).

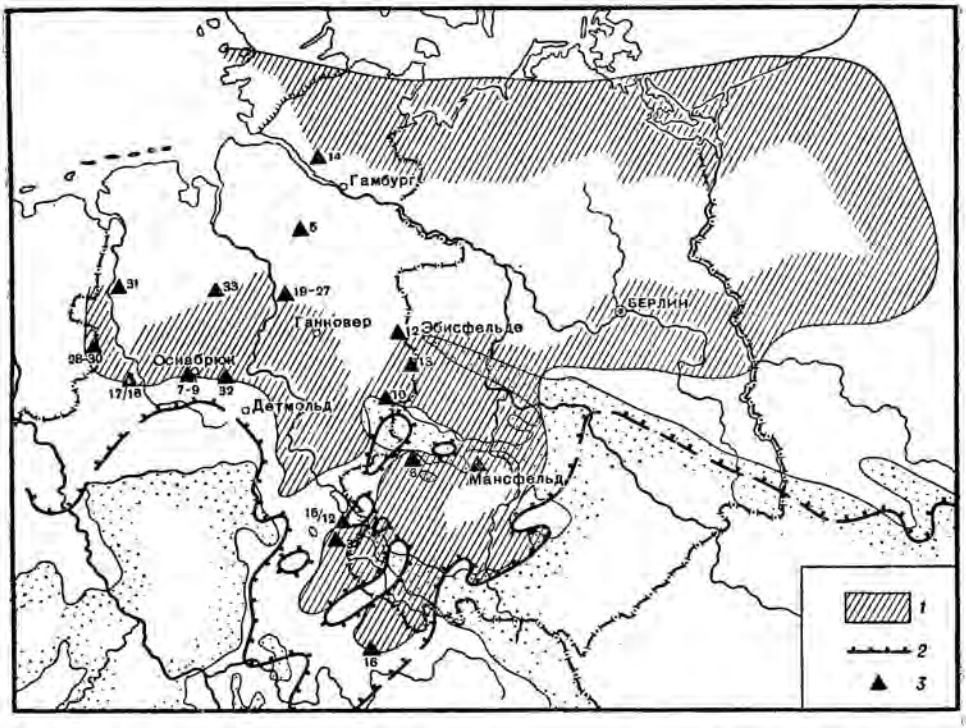


Рис. 1. Площадь распространения медистого сланца в ГДР и ФРГ (в основном по Рихтеру-Бернбургу, 1950)

1 — медистый сланец; *2* — медистый мергель; *3* — образцы № 1 — 33

изучено в четырех районах (табл. 1, № 7—9, 17—18, 19—27, 28—30), расположенных вдали от рудопроявлений.

В большинстве районов «медистый сланец» залегает на конгломерате, образовавшемся во время трансгрессии верхнепермского моря на площадь, покрытую главным образом нижнепермскими осадками, значительную часть которых составляют красные песчаники. Сравнивая палеогеографические карты максимального распространения осадков нижней перми и «медистого сланца», можно обнаружить, что отложения последнего распространяются за древнюю береговую линию лишь в немногих районах (в западной и северной окрестности гор Гарц, в части Тюрингии и особенно в окрестностях Оснабрюк, где они залегают обычно трансгрессивно на породах карбона). В течение нижней перми происходило усыхание бассейна в Северной Германии, в районе Гамбурга. Эти немногие сведения указывают на тип пород, которые, должно быть, были переработаны и перекрыты трансгрессией раннецехштейнового моря, протекавшей в условиях полуаридного климата.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЗМА БИТУМИНОЗНЫХ ОСАДКОВ

Обогащенные органическим веществом осадки характеризуются, естественно, высоким содержанием углерода (от десятых долей почти до 30%). Обычно они содержат более половины процента серы. Существует огромное число работ, в которых рассматриваются результаты определения современными методами малых элементов в богатых органикой осадках различного возраста. На концентрацию таких малых элементов, как V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Ag, Sb, Pb, U, и на содержание

породообразующего компонента — железа — может влиять восстановительная обстановка, существовавшая при образовании осадка. В среднем многие битуминозные осадки обогащены марганцем и железом, по-видимому, в меньшей степени, чем бедные органическим веществом осадки. Отмечается, что обычно не все малые элементы, упомянутые выше, присутствуют в отдельных богатых органическим веществом слоях в повышенных по сравнению с небитуминозными осадками количествах. Поэтому большая обогащенность некоторыми элементами может быть обусловлена различными процессами: уменьшением растворимости при восстановлении (V^{5+} до V^{3+}; U^{6+} до U^{4+} и т. д.), осаждением в виде сульфидов (Cu, Ag, Pb, Zn, Cd и т. д.), адсорбцией на органических остатках (Ag, Cu, Zn, Pb и т. д. [27]). Она может быть обусловлена также специфическим химическим составом пород, послуживших источником обломочного материала. Ниже приводим список литературы, в которой отражены данные по упомянутым выше элементам.

Современные осадки	Мангейм [33], Глаголева [20], Сейболд и др. [47], Лейтвейн [32], Архангельский и др. [1]
Меловые осадки	Тоуртелот [50], Радер и др. [41],
Юрские осадки	Тихомирова [49], Фессер [15], Ле Риш[31], Крейчи-Граф и др. [29], Шнейдерхен и др. [45], Брокамп [7], Веденоль ([54] неопубликованные материалы)
Пермские осадки	Давидсон и др. [11]
Каменноугольные осадки	Давидсон и др. [12], Шнейдерхен и др. [45]
Ордовикские и кембрийские осадки	Ландергрен [30], Мангейм [33], Тихомирова [49], Шнейдерхен и др. [45], Вестергард [55], Сундиус [48]
Докембрийские осадки	Пелтола [40]

Большинство осадков, исследованных при выполнении этих работ, содержат значительно более высокие концентрации Mo, V и U, чем сланцы и глины, бедные органическим веществом. Содержания хрома или кобальта в осадках, образовавшихся в восстановительных условиях, лишь изредка превышают их концентрацию в осадках нейтральных или окислительных сред [51]. Остальные элементы находятся в повышенных количествах как в одних осадках, так и в других, без видимой закономерности. В формации пермского фосфория и в каменноугольных сланцах Северо-Запада США [11, 12], как и в «медистом сланце», большинство элементов, типичных для восстановительных условий, имеют особенно высокие концентрации. Кембро-ордовикские сланцы (главным образом из Скандинавии) содержат необычно высокие количества ванадия (порядка 0,1%) и молибдена (порядка 0,01%). В докембрийских черных сланцах из Финляндии, по-видимому, происходил эпигенетический привнос элементов из вмещающих пород (привнос хрома, кобальта и никеля из серпентинитов).

Осадки с высоким содержанием органики могут обогащаться углеродом и серой в условиях, когда образуется сапропель (восстановительная зона охватывает осадок и придонную воду), либо в условиях образования гиттии (восстановительная зона захватывает только осадок). Однако значительных изменений общего состава осадка при диагенезе в условиях образования гиттии ожидать трудно. Осадки могут обогащаться дополнительными компонентами из столба воды, находящейся над ними, которая содержит H_2S (и в которой существуют восстановительные условия). С другой стороны, в этом случае накапливающийся обломочный материал может обедняться некоторыми компонентами (марганцем, железом) с поверхности осадка.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Минеральный состав «медистого сланца» был определен главным образом с помощью рентгеновской дифрактометрии. Для оценки содержаний кварца и полевого шпата использовались внутренние стандарты; внешние стандарты были использованы для определения содержания глинистых минералов. Количественные данные по распределению карбонатов и сульфидов были подсчитаны благодаря использованию как рентгеновских данных, так и результатов химического анализа. S, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba, а также высокие концентрации свинца определялись количественно методом рентгено-флюоресцентного анализа с использованием внутреннего стандарта. Данные по содержаниям молибдена, ванадия и кобальта и низким концентрациям свинца получены методом эмиссионной дуговой спектроскопии также с использованием внутреннего стандарта. Химически определялись только углерод и CO_2. Стандартное отклонение примененных спектроскопических методов (за исключением бария) составляет 10% и меньше.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ

Содержание карбоната в большинстве образцов колеблется между 8 и 50%; среднее содержание равно 30%. Обычно количество карбоната возрастает от более древних к более молодым слоям. «Медистый сланец» перекрывается цехштейновым известняком. В центральных частях бассейна, за исключением района Линсбург, карбонат представлен кальцитом. В прибрежных отложениях количество доломита обычно превышает содержание кальцита, особенно в нижних слоях. Единственным минералом из других карбонатов является смитсонит, который встречен в 6 образцах в количестве менее 5%.

Наиболее распространенным глинистым минералом является иллит, содержание которого колеблется в некарбонатной части осадка от 17 до 70%. Хлорит встречен только в нескольких образцах в количестве, никогда не превышающем 10%, а содержание каолинита не превышает 5%, за исключением образца из Редена. В 90% всех образцов содержание кварца меньше 16%. В двух образцах сланца из северной части бассейна отмечается значительное количество плагиоклаза (15—25%).

В большинстве случаев сера находится в составе пирита или в галените либо одновременно в обоих минералах; количество сфалерита незначительно. Природу сульфидов меди не удается, однако, выяснить с помощью рентгеновской дифрактометрии. Согласно литературным данным, в полированных шлифах были обнаружены: борнит, халькозин и халькопирит [45, 36].

СОДЕРЖАНИЕ МЕТАЛЛОВ

Результаты химических анализов представлены в табл. 1. Концентрации ванадия, хрома, никеля и, в меньшей степени, молибдена, контролируются содержаниями углерода (рис. 2, 3, 4). Между содержаниями кобальта и углерода в сланце четкой зависимости не наблюдается, однако некоторые из обогащенных углеродом образцов характеризуются высокими концентрациями кобальта.

Содержание марганца контролируется общей концентрацией карбоната в сланце (рис. 5), но не связано с каким-либо определенным карбонатным минералом. На рис. 6 графически представлены величины содержаний меди, свинца и цинка, взятые из табл. 1 и дополненные некоторыми данными по образцам из Мансфельда и из южной части бассейна [53, 19, 25, 43]. Линия, соединяющая точки, которые представляют концентрацию

Результаты химических анализов

№ образца *	Место взятия образца	C, %	CO_2, %	S, %	V, г/т	Cr, г/т
1	Мансфельд (среднее по всему месторождению)	6,85	10,7	1,68	1600	150
2 (+)	Альбунген (Верра) F	12,9	0,64	0,55	5000	310
3	Нентерсхаузен, месторождение Шнепфенб	5,3	16,8	1,33	1500	96
5	Кальмоор, керн с глубины 4800 м	5,08	15,9	1,35	800	150
6 (+)	Валкенрид, Гарц	9,91	15,9	0,50	3500	140
7 (+)	Хюггель—Оснабрюк, 0,2 м от основания	0,52	42,0	0,03	240	12
8 (+)	Хюггель—Оснабрюк, 0,5 м от основания	8,11	15,4	0,40	3000	220
9 (+)	Хюггель—Оснабрюк, 0,8 м от основания	3,7	30,5	0,20	3400	130
10	Гослар, Гарц, керн с глубины 2200 м	6,09	8,9	2,1	1700	180
11	Кальберлаг около Брунсвика, керн с глубины 2080 м	7,4	27,8	1,10	2400	120
13	Эльм 2, керн с глубины 1980 м . .	6,73	4,9	1,43	1500	210
14 (+)	Лиит около Эльмсгорна	7,06	16,4	0,31	1700	160
15 (+)	Альбунген (H) (Верра)	9,0	0,73	0,81	2000	180
16	Раннунген, керн с глубины 879 м	5,6	13,8	1,40	800	150
17	Нейенкирхен 2, керн с глубины 1840 м; взят над обр. № 18 . .	10,0	14,3	3,4	2000	230
18	Нейенкирхен 2, керн с глубины 1857 м	11,6	<0,1	5,20	2650	320
19	Линсбург, керн с глубины 1390 м; наиболее глубокая часть разреза	6,5	6,1	0,14	2500	330
20	Линсбург; взят над обр. № 19 . .	6,2	4,0	Не опр.	1700	330
21	Линсбург; взят над обр. № 20 . .	8,9	9,4	»	2400	220
22	Линсбург; взят над обр. № 21 . .	9,4	3,6	»	2400	230
23	Линсбург; взят над обр. № 22 . .	9,4	3,5	»	2000	290
24	Линсбург; взят над обр. № 23 . .	8,5	8,1	»	2300	190
25	Линсбург; взят над обр. № 24 . .	4,7	12,4	»	1700	160
26	Линсбург; взят над обр. № 25 . .	4,1	14,9	1,57	900	160
27	Линсбург; взят над обр. № 26 . .	1,0	18,9	Не опр.	580	94
28	Иттербек—Галле, керн с глубины 2166 м; наиболее глубокая часть разреза	3,39	16,7	1,95	1050	150
29	Иттербек—Галле; взят над обр. № 28	9,44	19,8	2,25	1700	120
30	Иттербек—Галле; взят над обр. № 29	0,3	24,8	3,1	910	92
31	Оберлангер Тенге (Эмс), керн с глубины 3340 м	3,0	14,5	1,90	410	120
32	Хойель, керн с глубины 1080 м .	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
33	Реден 19, керн с глубины 2090 м	»	»	»	»	»

* Крестиком отмечены образцы, взятые из обнажений, а не из кернов.

меди, показывает, что в 60% мест концентрация свинца превышает содержания меди. Содержания цинка бо́льшие, чем концентрации меди, встречены только в 40% мест. В 30% мест содержания цинка меньше, чем его средняя концентрация в глинах или сланцах (100 г/т).

В литературе, приведенной на стр. 400, отмечено лишь несколько образцов из богатых органикой осадков, которые содержат больше 250 г/т

Таблица 1

пород «медистого сланца»

Mn, г/т	Fe_2O_3 (ΣFe), %	Ni, г/т	Co, г/т	Cu, % или г/т	Zn, % или г/т	Ba, г/т	Mo, г/т	Pb, % или г/т
2300	4,3	320	140	2,4%	1,4%	[100]	290	8400
110	7,0	1200	330	680	24	760	580	250
6000	5,5	400	270	8800	100	[110]	230	200
2500	4,8	200	15	57	16	[92]	340	120
2100	3,7	260	120	1300	1,3%	5400	1500	1,1%
5300	3,2	70	39	100	26	[37]	39	35
2200	5,7	440	180	290	2,9%	[290]	1000	8800
3700	4,0	300	100	200	3,0%	[1000]	450	5000
1200	4,7	270	85	130	1,0%	[140]	210	2800
4200	3,4	340	15	600	3,0%	[86]	1100	2500
850	2,0	470	120	510	4,1%	[290]	190	2,1%
1500	2,2	290	28	140	44	[190]	96	160
600	9,3	430	160	1,7%	10	[360]	550	1500
3500	4,9	290	51	1000	140	[170]	300	1400
2400	8,5	560	100	140	10	[260]	290	300
260	9,8	630	140	180	10	[290]	530	310
1700	2,7	280	86	190	20	Не опр.	62	8000
1300	2,5	350	120	210	22	[130]	26	1,3%
1500	3,5	450	190	5600	20	[180]	31	6900
1400	3,5	520	270	5100	65	[120]	53	1,3%
980	2,6	460	210	810	24	[140]	41	[1,3%]
1300	2,4	660	200	1700	20	[340]	14	[1,3%]
2200	3,2	340	160	1800	20	[200]	150	1,4%
2800	4,5	410	210	4500	15	[240]	570	2,2%
2800	5,3	150	100	840	15	[140]	190	[1,4%]
4200	5,4	120	41	210	4000	[32]	81	1600
3000	5,0	150	14	130	9000	[72]	460	2800
2600	5,3	260	270	100	190	[110]	360	490
1400	4,6	180	31	150	15	Не опр.	56	100
1900	3,2	160	Не опр.	[2000]	220	»	Не опр.	[140]
260	2,6	280	»	[600]	29	»	»	[250]

меди. Насколько известно автору, промышленные концентрации меди в осадках подобного генезиса содержат только «медистый сланец» и докембрийские черные сланцы Уайт Пайн в Мичигане [56]. Содержания цинка в интервале 0,1—1% отмечены в формации пермского фосфория и каменноугольных отложениях США [12], а в нескольких случаях и в кембрийских глиноземистых сланцах [34]. Обычно содержания цинка в битуминозных

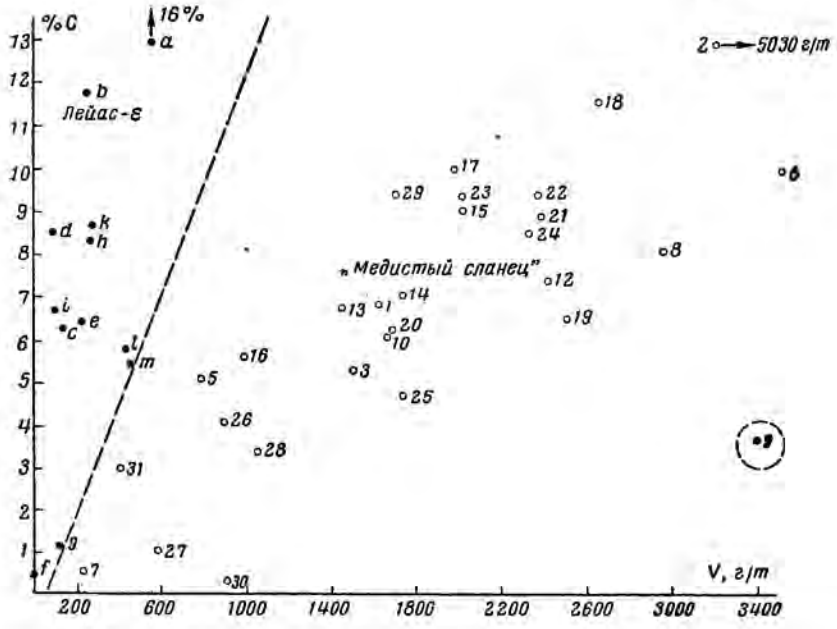


Рис. 2. Зависимость между содержаниями углерода и ванадия в породах «медистого сланца»

1 — Мансфельд; *2* — Альбунген (F); *3* — Нентерсхаузен (Sch); *5*—Кальмоор; *6* — Валкенрид; *7—9* —Оснабрюк (H); 0,2; 0,5; 0,8 *м*; *10* — Гослар; *12* — Кальберлаг; *13* — Эльм; *14* — Лиит; *15* — Альбунген (H); *16* — Раннунген; *17—18* — Нойенкирхен *a*, *b*; *19* — 27 — Линсбург *a* — *i*; *28—30* — Иттербек-Галле; *31* — Оберлангер Тенге *a* — *c*; *32* — Хойель; *33* — Реден

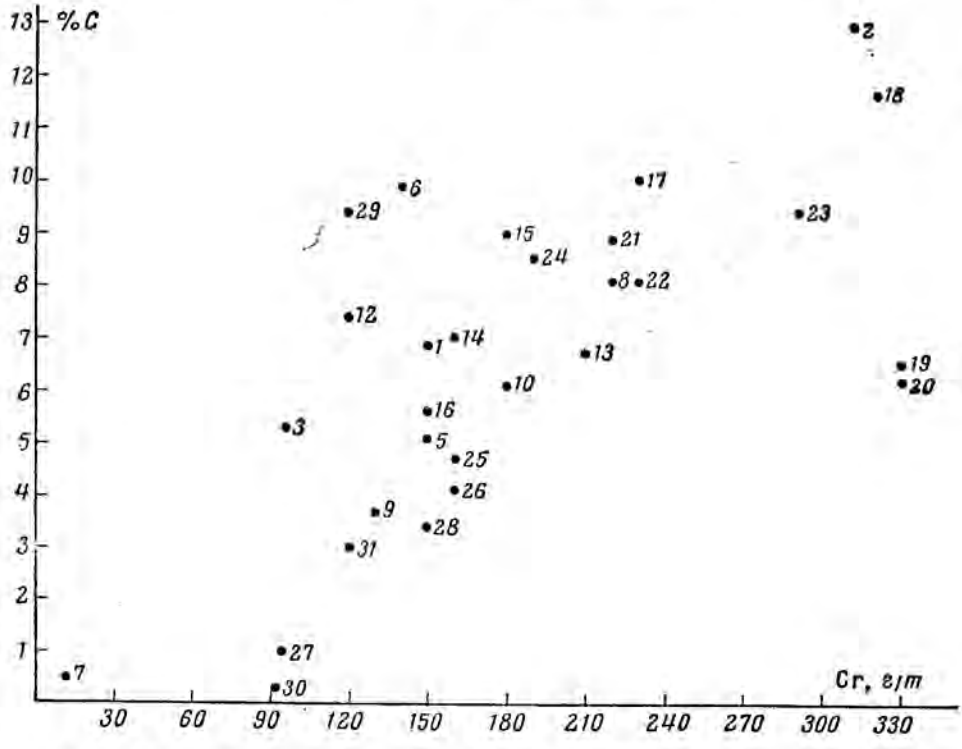


Рис. 3. Зависимость между содержаниями углерода и хрома в породах «медистого сланца». Обозначения те же, что на рис. 2

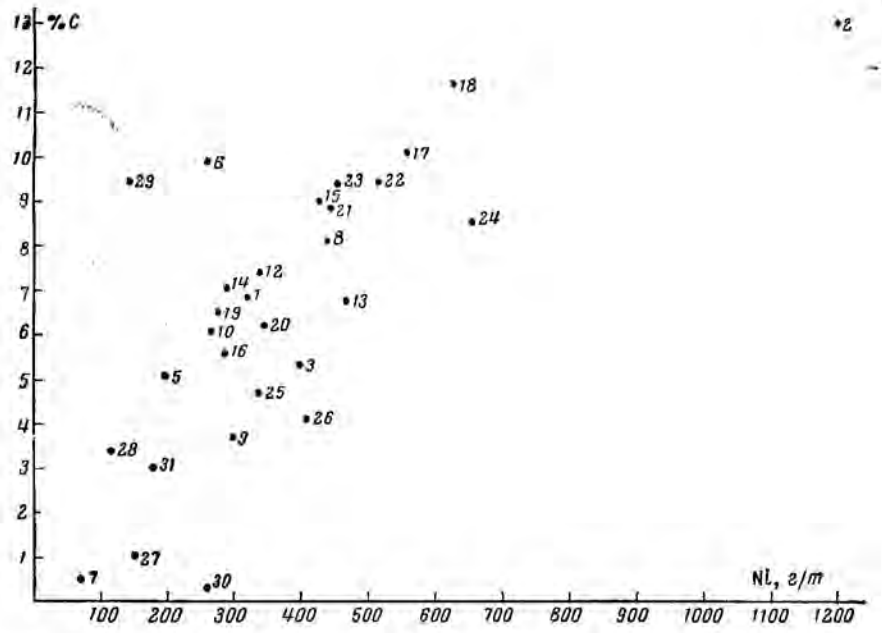


Рис. 4. Зависимость между содержанием углерода и никеля в породах «медистого сланца». Обозначения те же, что на рис. 2

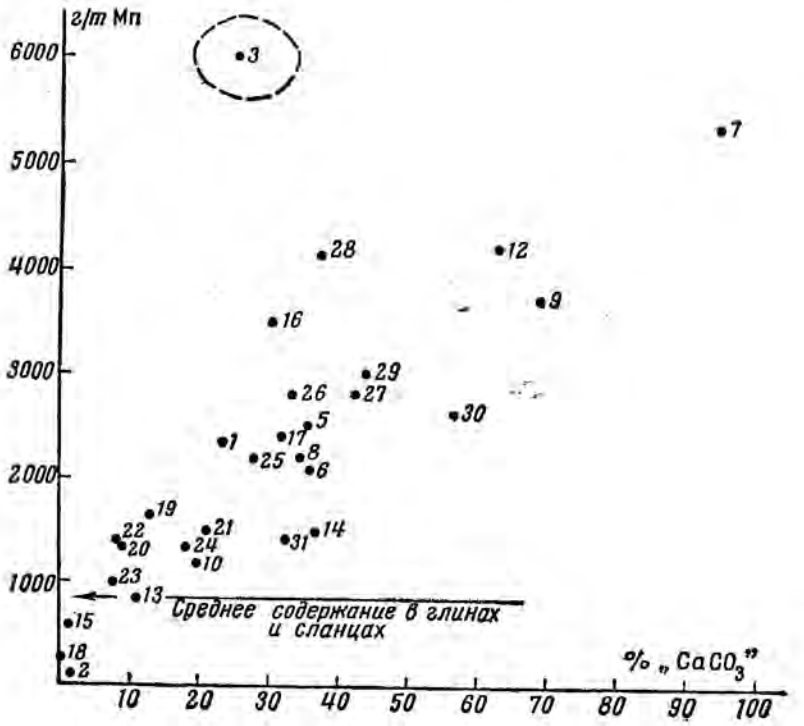


Рис. 5. Зависимость между общим содержанием карбоната и содержанием в породах «медистого сланца». Обозначения те же, что на рис. 2

сланцах и глинах не превышают 250 — 300 *г/т*. Еще более значительным является расхождение между «медистым сланцем» и другими богатыми органическим углеродом осадками в содержании свинца, поскольку концентрации, превышающие 50 *г/т* свинца, наблюдаются в последних очень редко.

Высокие концентрации меди, больше 250 *г/т*, встречаются главным образом в «медистом сланце», отлагавшемся вблизи берега. Образцы с западного побережья, из района р. Эмс, содержат низкие концентрации меди.

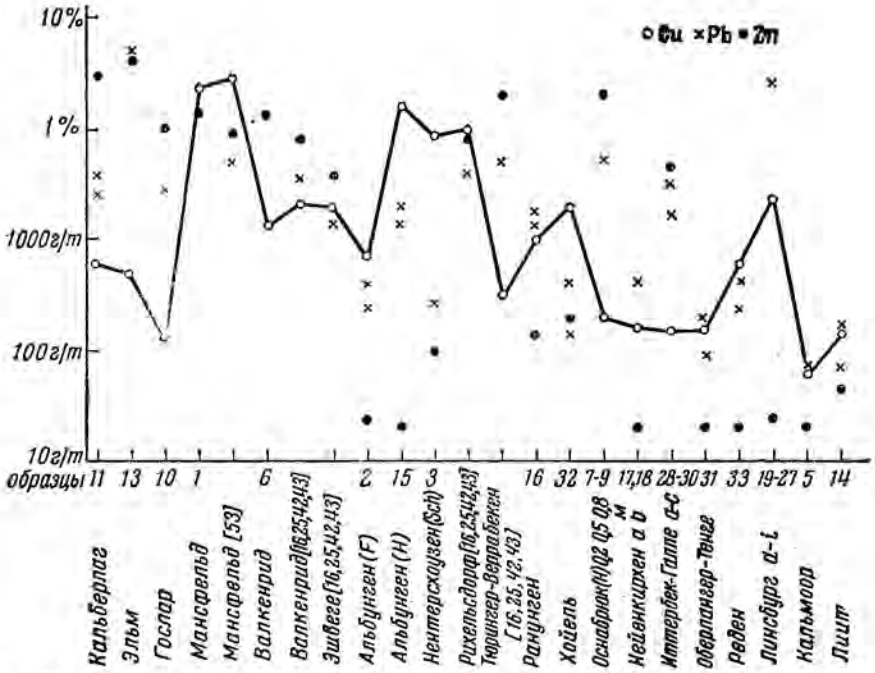


Рис. 6. График содержаний меди, свинца и цинка в различных породах «медистого сланца». Обозначения те же, что на рис. 2

За исключением района Хюггель—Оснабрюк концентрации цинка порядка 1% обнаружены только в местностях вокруг гор Гарц и в бассейне к югу от этой области. Наблюдается общее уменьшение содержаний меди, цинка и свинца в отложениях моря «медистого сланца» от южных частей бассейна к северу, по направлению уменьшения поступлений обломочного материала и увеличения влияния притока океанической воды (Лиит, Кальмоор, Оберлангер, Тенге, Реден).

За исключением взаимосвязи между марганцем и карбонатом не удается обнаружить никакого контроля над распределением отмеченных металлов со стороны основных неорганических минеральных компонентов сланца. Слои «медистого сланца» в Западной Германии составляют около $2 \cdot 10^{11}$ *т* породы и содержат в себе $5 \cdot 10^7$ — $5 \cdot 10^8$ *т* свинца, близкое к этому количество цинка и менее $5 \cdot 10^7$ *т* меди.

Крауме [26] дает следующие цифры содержания свинца и цинка в рудных залежах Раммельсберга (наиболее значительного Zn-Cu-Pb месторождения в Германии): $2 \cdot 10^6$ *т* свинца и $4 \cdot 10^6$ *т* цинка. Эти данные могут быть использованы для сравнения.

Если принять, что содержания металлов в «медистом сланце» обусловлены гидротермальными процессами, то для обеспечения указанных количеств их потребовалось бы 15 источников, каждый из которых равен по мощности раммельсбергскому. Однако кажется невероятным, чтобы на ог-

ромной территории (порядка 10^5 *км*^{2}) одновременно действовали в течение 10^4 лет подобные гидротермальные источники и чтобы их деятельность привела к наблюдаемому распределению металлов.

Тем не менее гидротермальное воздействие или деятельность поверхностных вод могли вызвать некоторые эпигенетические изменения. Можно отметить, что образцы с наиболее высоким содержанием бария либо содержат смитсонит (Валкенрид, Хюгтель), либо, возможно, небольшие количества сидерита (Альбунген). Нельзя даже предполагать, что в отдельных

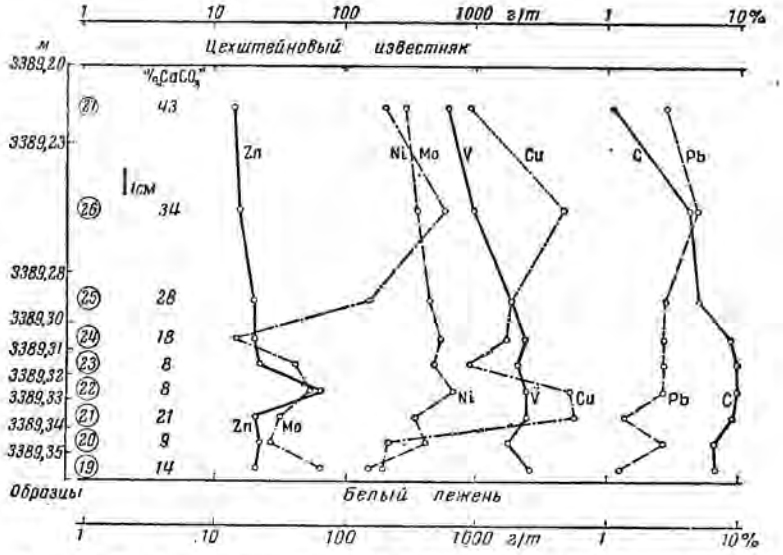


Рис. 7. Профиль к востоку от Нинсбург/Вессер (глубина 3389 *м*)

участках в морской воде могли существовать концентрации цинка порядка 10 *г/т*, которые необходимы для осаждения смитсонита. В районах Хюгтель и Альбунген известны гидротермальные рудные месторождения.

Вертикальное послойное распределение металлов в сланце изучено лишь на нескольких примерах, поскольку отсутствовали образцы большого размера. При сравнении распределения металлов по профилю в Линсбурге (рис. 7) и Иттербеке с послойным их распределением в Рихельсдорфе (которое было опубликовано Мессером [36]) и Мансфельде (опубликовано Цизарцем [9]) наблюдается некоторое сходство в поведении металлов по профилям на значительном расстоянии. Высокие концентрации меди связаны обычно с более глубокими слоями, которые следуют в стратиграфической колонке непосредственно за более молодыми, с максимальными концентрациями цинка и свинца.

СИНГЕНЕТИЧНОЕ ОТЛОЖЕНИЕ НАБЛЮДАЕМЫХ СОДЕРЖАНИЙ МЕТАЛЛОВ

Закономерности вертикального распределения меди, цинка и свинца, наблюдаемые на больших расстояниях, не могут быть объяснены отложением этих металлов из растворов, проникающих в осадок после его накопления. Зона обогащения свинцом и цинком обычно ограничивается прослоями внутри «медистого сланца». Как могли растворы пройти через подстилающие и перекрывающие эту зону слои битуминозных осадков, не отложив основную часть переносимого ими материала на хорошо адсорбирующем (органические остатки и глинистые минералы) и реакционноспособном (сульфиды железа) веществе этих слоев? После детального изучения полированных шлифов Шнейдерхен [44] и Мессер [36] пришли

к выводу, что прорастания рудных минералов представляют первичный парагенезис. Даже смена по разрезу различных медистых минералов происходит в Рихельсдорфе (одна из изученных рудных площадей) внутри более нижних слоев. Они содержат борнит и халькозин (главным образом в основании слоев), которые вверх по разрезу сменяются зоной халькопирита. Лучшим доказательством первичного генезиса руды является фотография в работе Мессера ([36], фото 6, табл. 2). На ней представлен обломок плотного рудосодержащего песчаника из самого нижнего слоя рудного месторождения («рудный песчаник», залегает под «медистым сланцем»), который оказался заключенным в более молодых слоях сланца после механического переноса по склону. Мессер предполагает, что большинство взаимно прорастающих сульфидов, которые мы обнаруживаем сейчас, формировалось из коллоидных осадков.

Гаррелс [18] рассчитал, исходя из термодинамических данных, поля устойчивости рудных минералов в системе Cu — Fe — S — O — H при 25°, 1 *атм* и 10^{-1} и 10^{-4} молярных растворах серы. Он дает диаграммы, в которых парагенезис металлов, окислов и сульфидов при постоянной концентрации серы варьирует с изменением Eh и pH раствора. Интервалы pH и Eh в Черном [4] и Балтийском [33] морях следующие: pH — 7—8; Eh — от + 200 до — 250. При таких условиях pH и Eh и при молярной концентрации серы, равной 10^{-4} — типичной в глубинах Черного моря, на диаграмме Гаррелса присутствуют Cu_2S, Cu_9S_5, Cu_5FeS_4, Cu, FeS_2 и Fe_2O_3. За исключением Cu_9S_5 (и Fe_2O_3) все эти компоненты наблюдаются в нижних слоях Рихельсдорфа. Согласно Гаррелсу, халькопирит может быть устойчивым при Eh даже более низких, чем —300.

Концентрации ванадия, никеля, хрома и (менее четко) молибдена в образцах из «медистого сланца» пропорциональны содержанию в них углерода и немного превышают концентрации этих металлов в сланцах, бедных органическим углеродом. Этот факт следует расценивать как результат накопления этих элементов за счет восстановительного и адсорбционного действия органического вещества в морских условиях. Эта пропорциональность не может быть результатом эпигенетических реакций или адсорбции отмеченных выше элементов во время перемещения их растворами, проходящими через осадок. Подобное же объяснение предлагается для факта концентрации марганца в карбонатной составляющей сланца (рис. 5). Более высокое содержание марганца в этом карбонате по сравнению с другими известняками показывает, что концентрация марганца в морском бассейне «медистого сланца» была, по-видимому, выше обычной.

Возможные источники необычно высоких концентраций некоторых элементов в море «медистого сланца» будут обсуждены в одном из следующих разделов работы.

ОСАЖДЕНИЕ СУЛЬФИДОВ

Не следует думать, что образование сероводорода в результате разложения органического вещества после отложения осадка может в значительной степени изменить валовой состав этого осадка. Внутренние изменения состава вызываются осаждением сульфидов железа из его восстановленных окислов. Возможен особый привнос сульфидов в осадок из толщи морской воды, которая может замещаться извне новыми порциями свежей. Значительный обмен придонной воды вызовет за короткое время уничтожение застойного режима в отдельных ее участках, препятствуя образованию H_2S редуцирующими бактериями. Значительный водообмен, вызываемый морскими течениями, производил бы перемешивающее действие и привносил бы поверхностную воду, содержащую растворенный кислород.

Если образование H_2S происходит на глубине бассейна при застойных условиях, как это имеет место в настоящее время в Черном море, в некото-

рых наиболее глубоких участках Балтийского моря и в Норвежском фиорде, то содержание некоторых металлов в морской воде должно уменьшиться благодаря осаждению сульфидов. Однако существуют некоторые различия между морем «медистого сланца» и Черным морем, в той мере, в какой мы его знаем. Особенно значительны эти различия в отношении средней глубины бассейнов (глубина бассейна «медистого сланца» была оценена по последовательности отложений эвапоритов приблизительно в 300 *м* [6]) и по типу обломочного материала, приносимого реками.

Если содержание H_2S превышает концентрацию 10^{-6} молярного раствора, как это имеет место в Черном море на глубинах более 200 *м* [4], то такие элементы, как Hg, Ag, Cu, Bi, Pb, Cd и Zn будут осаждаться в виде сульфидов, поскольку их содержание даже в нормальной морской воде выше, чем концентрация их в растворе, находящемся в равновесии с сульфидами. Литературные данные по растворимости и средние содержания металлов в морской воде, приведенные по Гольдбергу [21] (за исключением свинца, данные для которого взяты из работы Чоу и др. [8]), помещены в табл. 2. Элементы, помещенные ниже горизонтальной линии, будут осаждаться только в том случае, если их концентрация в морской воде (или в пóровой воде осадков) будет увеличена за счет специального источника. Обычно концентрации перечисленных элементов сходны в нормальной морской и в речной воде [13]. Концентрация некоторых металлов контролируется адсорбцией на глинистых минералах, переносимых в виде суспензии.

Таблица 2

Растворимость и средние концентрации в морской воде некоторых металлов

Элементы	Растворимость сульфидов (pH = 7; 25°) в *г*/100 *г* воды **** = %; по Краускопфу [28]	Концентрация элементов в морской воде в *г*/100 *г* воды **** = %; по Гольдбергу, [21], за исключением концентрации свинца
Hg **	$1{,}3 \cdot 10^{-22}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Ag	$5{,}8 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-8}$
Cu	$1{,}3 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Pb	$3{,}3 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-8}$ ***
Zn	$9{,}0 \cdot 10^{-10}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$
Cd **	$1{,}7 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Cr *	10^{-34} (?) восстанавливается H_2S до $Cr(OH)_3$ (?)	$5 \cdot 10^{-9}$
Mo *	$2 \cdot 10^{-7}$ (?)	$1 \cdot 10^{-6}$
Fe	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$ (FeS)	$1 \cdot 10^{-6}$
Co *	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Ni *	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
V *	$3 \cdot 10^{-6}$ восстанавливается H_2S до $V(OH)_3$ (?)	$2 \cdot 10^{-7}$

* По данным Краускопфа [27]. ** По данным Чаманске [10]. *** По данным Чоу и др. [8]. **** Численно соответствует содержанию в %.

Хейдеманн [23] обнаружил, что при pH-6,8 суспензия 0,01% иллита экстрагирует благодаря адсорбции 80% меди из раствора с концентрацией в $3 \cdot 10^{-5}$ %, т. е. в растворе остается только 60 μ *г*/*л* меди. Никакие специальные анализы речной воды из районов, имеющих состав пород и климат, сходные с теми, которые существовали в нижнепермское время, автору не известны. Однако речные воды такого типа могли, по-видимому, транс-

портировать в 10 или в 100 раз больше растворенных металлов, чем «нормальные» потоки.

Подсчет концентраций сульфидов, осажденных из нормальной морской воды и захваченных глинами во время их накопления, приведен в табл. 3. Указанные скорости осадконакопления и обмена застойной воды являются более вероятными, чем любые иные. Значительный водообмен исключает застойные условия. Полный обмен воды в этих застойных участках должен происходить не скорее, чем за десять лет (т. е. 10 $т/м^2$ в год) (речной сток в Черное море составляет 1,2 $т/м^2$ в год). Осаждающиеся сульфиды будут разбавляться накапливающимися глинами и карбонатным веществом. Это разбавление будет уменьшаться с удалением от берега. Такие большие расстояния от берега, как в центральных частях Атлантического океана в северной его зоне (данные по скорости осадконакопления заимствованы у Шотта [45]), в бассейне «медистого сланца» никогда не достигались. При подсчете скорости седиментации в бассейне «медистого сланца» наиболее удачным будет сравнение с Черным морем, так как оба эти бассейна имели почти одинаковые размеры и, кроме того, для последнего мы располагаем данными Назаркина [37]. Однако рельеф и состав пород, распространенных в области, окружающей бассейн, оказывают некоторое влияние на величину осадконакопления в нем.

Таблица 3

Расчет концентраций сульфидов, осажденных из морской воды, в глинистых осадках (в %)

Элементы	Концентрация в морской воде, γ/л	Осадки, отложенные под 300-метровой толщей воды с застойным режимом; полный водообмен происходит за год *			Осадки, отложенные под 100-метровой толщей воды, с застойным режимом; полный водообмен происходит за 10 лет *			Средняя концентрация в сланцах и глинах, бедных органическим веществом
		в Северной Атлантике	в Черном море	в Каспийском море	в Северной Атлантике	в Черном море	в Каспийском море	
Цинк	10	30	1,0	0,6	1,0	**0,033**	0,02	0,0095
Медь	3	9	0,3	0,18	0,3	**0,01**	0,006	0,0045
Свинец	0,3	0,9	0,03	0,02	0,03	**0,001**	0,0006	0,0020
Серебро	0,3	0,9	0,03	0,02	0,03	**0,001**	0,0006	0,000007

* Скорость осадконакопления за 1000 лет составляет: а) в Северной Атлантике — 0,9 см (1 $мг/см^2$ за год); б) в Черном море — 27 см (30 $мг/см^2$ за год); в) в Каспийском море — 45 см (50 $мг/см^2$ за год).

Колонка жирных цифр в табл. 3 показывает условия, аналогичные существовавшим, по-видимому, в застойных участках бассейна «медистого сланца». Концентрации тяжелых металлов, в особенности концентрации свинца, не достигают тех значений, которые наблюдаются в подавляющем большинстве наших образцов из толщи «медистого сланца». Поэтому, помимо самой морской воды среднего состава, здесь существовал, должно быть, дополнительный эффективный источник.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭЛЕМЕНТОВ, КОТОРЫЕ НАХОДЯТСЯ В «МЕДИСТОМ СЛАНЦЕ» В НЕОБЫЧНО ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

В предыдущем разделе показана невозможность накопления изучаемых элементов из нормальной морской воды. Поскольку даже в самых различных образцах существует пропорциональность между некоторыми

элементами, находящимися в повышенных концентрациях, и содержанием органического углерода или карбоната (рис. 2—5), то эти соотношения должны возникать в результате процесса, протекающего в гомогенных условиях (подобных условиям в толще воды). Содержания марганца и стронция в тех образцах, где они находятся в доломите, должны отличаться от их концентраций в образцах, где они входят в состав кальцита, если только они образовались из поровых растворов в ходе процессов диагенеза. Довольно однообразное распределение в различных карбонатах (около 600 *г/т* Mn) могло быть результатом осаждения в морской воде первичного карбоната (арагонита?). 0,6% марганца в карбонате является необычно высокой концентрацией, поскольку известняки содержат в среднем 700 *г/т* марганца.

Возможность внесения необычных количеств некоторых (физиологически важных) редких элементов вместе с органическим веществом проверялась анализами морских организмов и планктонного материала [39], [24], [52], [5], [2], [38]. Даже если весь органический углерод в «медистом сланце» имел своим источником морские организмы, которые были столь же обогащены цинком, марганцем и ванадием, как и те, которые анализировались в наше время, и если даже потери углерода в процессе осадконакопления не происходило, то количество этих металлов в осадке составило бы, благодаря этому источнику, только 100 *г/т* цинка, 30 *г/т* марганца и 30 *г/т* ванадия. Если ванадий в «медистом сланце», так же как и в лейасе — ε (рис. 2), привнесен из остатков живого вещества, то огромное различие в содержании ванадия в осадках того и другого бассейна (которые содержат сравнимые количества органического углерода) очень трудно объяснить. Концентрации хрома в образцах, богатых органическим углеродом, втрое больше, чем средние его содержания в глинах и сланцах [17]. Однако концентрации хрома в живых организмах крайне малы. На основании всего этого можно заключить, что органические остатки играли роль только восстанавливающего и адсорбирующего вещества (рис. 3).

Весьма вероятно, что нижнепермские и каменноугольные осадки (главным образом красные песчаники и граувакки) привносили значительную часть изучаемых элементов. Пленки окислов железа на зернах кварца и других осадочных минералов содержат эти элементы в заметных количествах. Например, Хартман [22] обнаружил, что содержания ванадия в пермских и триасовых красных песчаниках пропорциональны концентрациям в них железа. Его эксперименты доказали, что в этом случае ванадий, а также марганец извлекались из зерен минералов при восстановлении окислов железа и мобилизации железа с дитионитом (dithionite). Зеленые осветленные пятна в красных песчаниках являются другим доказательством того, что эти элементы мобилизуются в то время, когда железо восстанавливается органическим веществом, поскольку Хартманн обнаружил, что органическое вещество сохраняется в центре осветленного пятна. Осветление пятен обусловлено восстановлением окисного железа. При этом восстановлении V, Pb, Cu, U, Bi, Ag и т. д. мобилизуются из осветленных частей и концентрируются в центре. Содержания ванадия, меди и свинца в сердцевине осветленных пятен, достигающие порядка одного процента, описаны Мемпелем [35] в каменноугольных, пермских и нижнетриасовых (Buntsandstein) отложениях. В большинстве анализированных образцов содержания меди ниже, чем свинца и ванадия. Хартманн вывел следующие предельные коэффициенты обогащения в ядрах осветленных пятен по сравнению с содержаниями в красных пермских песчаниках: для ванадия — 200; для меди — 100; для свинца — 20; для висмута — 1000; для серебра — 4000. В процессе концентрации этих элементов пленка железа и марганца на зернах минералов частично растворяется и мобилизуется (HCO_3)$^{1-}$-содержащими растворами. Локальное обогащение марганцем до нескольких тысяч *г/т* нередко достигается в некоторых красных песчаниках,

обычно же содержание этого элемента в них колеблется в пределах 50—200 *г/т*.

В большом числе неопубликованных анализов триасовых красных песчаников содержание цинка составляет в среднем 15—20 *г/т*. Однако локальные вторичные обогащения железа в виде корок с 20% Fe_2O_3 могут содержать этот элемент в концентрациях порядка 500 *г/т*. Это наблюдение доказывает возможность мобилизации цинка из материала такого типа.

Зеленые и голубые пятна медистых карбонатов можно часто наблюдать на органическом материале (остатки растений и т. д.), заключенном в красных песчаниках, и вокруг него. Залежи медных руд в районе Перми (Урал) связаны главным образом с углистыми слоями в песчаниках [3]. Отложения песчаников, содержащих значительные накопления меди, ванадия и урана, многочисленны и широко распространены на западе США. В некоторых из них концентрируется только один из этих металлов. Месторождения меди встречаются главным образом среди аркозовых песчаников, в то время как отложения, богатые ванадием, залегают в кварцевых песчаниках [16]. Песчаники, вмещающие медистые красноцветные отложения пермского возраста, образовались, по крайней мере в значительной степени, за счет изверженных пород (развитых в питающей области), как это можно было бы продемонстрировать для запада США. Это наблюдение является важным для сопоставления с концентрациями меди в нижнепермских песчаниках Германии, часть исходного материала для которых составили, возможно, переработанные каменноугольные граувакки.

Наблюдения и описания, приведенные в предыдущих разделах, показали, что Mn, V, Pb, Cu, U, Bi и Ag могут быть мобилизованы в значительных количествах из красных песчаников. Восстановление окислов железа, которые присутствуют главным образом в виде пленок на зернах минералов, является важным процессом. Мобилизация по крайней мере некоторых из отмеченных элементов связана с этой реакцией. Эксперименты, опубликованные Краускопфом [27], указывают на поглощение этих элементов путем адсорбции на гидроокислах железа. Разбавленные суспензии этих окислов захватывают от 85 до 95% Cu, Zn, V и Pb из их растворов, имеющих концентрацию порядка *n г/т* и от 90 до 95% Ni или Co, растворы которых имеют концентрацию порядка 0,5 *г/т*. Это означает, что только 50—150 *мк* этих элементов остается в растворе, который находится в равновесии с окислом. Концентрации хрома и молибдена, которые сохраняются в растворе после действия подобного процесса адсорбции, более высокие, но не превышают 500 *мк*. Если некоторая часть окисного железа восстановлена, например, органическим веществом, то адсорбированные элементы будут переведены в раствор на контакте с материалом породы.

Во время трансгрессии моря «медистого сланца» должна была происходить значительная переработка и выщелачивание (обесцвечивание) доцехштейновых осадков. Высокие содержания органического углерода наблюдаются в образцах пород «медистого сланца» главным образом из прибрежно-морских частей бассейна, где действие органического вещества могло бы обусловить обогащение химического состава морской воды посредством восстановления окислов железа. Если бы нормальные концентрации Mn, V, Cu, Pb, Zn и т. д. в морской воде могли возрасти таким образом примерно в 100 раз, то большая часть необычных концентраций металлов в «медистом сланце» могла бы найти объяснение.

Детальные и всесторонние исследования геологической обстановки в районах рудных месторождений в «медистом сланце», как например те работы, которые были опубликованы и цитировались Эйзенхутом и Каутчем [14], нельзя обсудить в короткой статье.

Дополнительные данные и соображения о возможном процессе образования «медистых сланцев» будут представлены в другой публикации. Следует отметить большое число работ, ценных для проводимых нами исследований. Список их будет приведен в указанной статье.

Я хочу поблагодарить профессора К. В. Корренса за детальное обсуждение тех геохимических процессов, которые могли иметь значение для формирования медистого сланца. Я признателен также докторам О. Брейтшу и Г. Фюхтбауэру за обсуждение геологических условий, существовавших в пермское время. Мисс Д. Хелмих и мисс У. Телитц выполнили большую часть аналитической работы, а мисс Хелмих помогала и при оформлении графиков. Автор высоко ценит помощь доктора Р. В. Тейлора в улучшении английского текста данной работы.

Институт минералогии и петрографии
Геттингенского университета

Литература

1. А. Архангельский, Н. М. Страхов. Геологическое строение и история развития Черного моря. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1938.
2. Д. П. Малюга. К геохимии рассеянного никеля. Распространение никеля в организмах и в биосфере.—Труды Лабор. биогеохимии АН СССР, 1939, 5, 91.
3. Ю. А. Нечаев. Свинец и цинк в медистых песчаниках Пермской области.— Геохимия, 1961, № 5, 478.
4. Б. А. Скопинцев. Новые работы по гидрохимии Черного моря.— Океанология, 1961, № 2, 243.
5. W. A. P. Black, R. L. Mitchell. Trace elements in the common brown algae and in seawater.— J. Marine Biol. Assoc., 1952, 30, 575.
6. O. Braitsch. Personal communication. 1962.
7. Brockamp. Zur Paläogeographie und Bitumenführung des Posidonienschiefers im deutschen Lias.— Arch. Lagerstättenforsch., 1944, 77.
8. T. J. Chow, C. C. Patterson. The occurrence and significance of lead isotopes in pelagic sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1962, 26, 263.
9. Cissarz. Die durchschnittliche Zusammensetzung des Mansfelder Kupferschiefers.— Metall und Erz, 1930. 12, 1.
Quantitative spektralanalytische Untersuchung eines Mansfelder Kupferschieferprofils.— Chem. Erde, 1930, 5, 48.
10. G. K. Czamanske. Sulfide solubility in aqueous solutions.— Econ. Geol., 1959, 54, 57.
11. D. F. Davidson, H. W. Lakin. Metal content of some black shales of the Western United States.— U. S. Geol. Surv. Profess. Papers, 1961, 424 C 329.
12. D. F. Davidson, H. W. Lakin. Metal content of some black shales of the Western Conterminous United States.— Pt. 2.— U. S. Geol. Surv. Profess. Papers, 1962, 450 C. 74.
13. W. H. Durum, J. Haffty. Implications of the minor element content of some major streams of the world.— Geochim. et cosmochim. acta, 1963, 27, 1.
14. K. H. Eisenhuth, E. Kautzsch. Handbuch für den Kupferschieferberghau. Fachbuchverlag Leipzig, 1954.
15. H. Fesser. Zur Geochemie des Posidonienschiefers in Nordwestdeutschland. Diss. Clausthal — Zellerfeld, 1958.
16. R. P. Fischer, J. H. Stewart. Copper, vanadium, and uranium deposits in sandstone. Their distribution and geochemical cycles.— Econ. Geol., 1961, 56, 509.
17. F. Fröhlich. Beitrag zur Geochemie des Chroms.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, 20, 215.
18. R. M. Garrels. Mineral equilibria. Harper, N. Y. 1960.
19. G. Gillitzer. Die Geologie der Erzanreicherungen im mitteldeutschen Kupferschiefer.— Jahrb. Hall. Verb. N. F., 1936, 15, 9.
20. M. A. Glagoleva. Regularities in the distribution of chemical elements in modern sediments of the Black Sea.— Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. (Transl.), 1961, 136, 195.
21. E. D. Goldberg. Biogeochemistry of trace metals.— Geol. Soc. America Mem., 1957, 67, 345.
22. M. Hartmann. Einige geochemische Untersuchungen an Sandsteinen arider Sedimentationsgebiete. Diss. Göttingen, 1962.
23. A. Heydemann. Adsorption aus sehr verdünnten Kupferlösungen an reinen Tonmineralen.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, 15, 305.
24. K. Kalle. Der Stoffhaushalt des Meeres. Akad. Verlag. Leipzig, 1943.

25. E. Kautzsch. Untersuchungsergebnisse über die Metallverteilung im Kupferschiefer.— Arch. Lagerstättenforsch., 1942, 74.
26. E. Kraume. Die Erzlager des Rammelsberges bei Goslar. Monogr. Dtsch. Blei-Zink-Erzlagerstätten, Beih.— Geol. Jahrb., 1955, 18, Hann.
27. K. B. Krauskopf. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in seawater.— Geochim. et cosmochim acta, 1936, 9, 1.
28. K. B. Krauskopf. Übersicht über moderne Ansichten zur physikalischen Chemie erzbildender Lösungen.— Naturwissenschaften, 1961, 48, 441.
29. K. Krejci-Graf, F. E. Wickman. Ein geochemisches Profil durch den Lias-alpha.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, 18, 259.
30. S. Landergren, F. Manheim. Über die Schwermetallabhängigkeit von der Fazies. Vortragsreferat, Düsseldorf, 1962.
31. H. H. Le Riche. The distribution of certain trace elements in the Lower Lias of Southern England.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, 16, 101.
32. F. Leutwein. Geochemische Untersuchungen an den Alaun- und Kieselschiefern Thüringens.— Arch. Lagerstättenforsch., 1951, 82.
33. F. Manheim. A geochemical profile in the Baltic Sea.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, 25, 52.
34. F. Manheim. Personal communication. 1962.
35. G. Mempel. Neue Funde von Uran-Vanadium-Kernen mit Entfärbungshöfen.— Geol. Rundschau, 1960, 49, 263.
36. E. Messer. Kupferschiefer, Sanderz und Kobaltrücken im Richelsdorfer Gebirge (Hessen). Hessen Lagerstättenarchiv, 1955, 3, Wiesbaden.
37. L. A. Nazarkin. The role of the sedimentation rate in the accumulation of absolute masses of organic matter in a sediment.— Dokl. Acad. Sci USSR, Earth Sci., 1960, 130, 15 (Transl.).
38. G. D. Nicholls, H. Curl, V. T. Bowen. Spectrographic analyses of marine plankton.— Limnology and Oceanogr., 1959, 4, 472.
39. I. Noddack and W. Noddack. Die Häufigkeiten der Schwermetalle in Meerestieren.— Arkiv zool., 1939, 32 A 4, 35.
40. E. Peltola. On the black schists in the Outokumpu region in Eastern Finland.— Bull. Commiss. geol. Finlande, 1960, 192, 1.
41. L. F. Rader, F. S. Grimaldi. Chemical analyses for selected minor elements in Pierre shale.— U. S. Geol. Surv. Profess. Paper, 1961, 391 A.
42. G. Richter. Geologische Gesetzmäßigkeiten in der Metallführung des Kupferschiefers.— Arch — Lagerstättenforsch., 1941, 75.
43. G. Richter, Palaeogeographische Eigentümlichkeiten im Metallgehalt des Kupferschiefers zwischen Kyffhäuser und Harz.— Z. prakt. Geol., 1941, 49, 113.
44. H. Schneiderhöhn. Chalkographische Untersuchung des Mansfelder Kupferschiefers.— Jahrb. Mineral., B, 1923, 47, 1.
45. H. Schneiderhöhn. u. Mitarbeiter. Das Vorkommen von Titan, Vanadium, Chrom, Molybdän, Nickel und einigen anderen Spurenmetallen in deutschen Sedimentgesteinen.— Neues Jahrb. Mineral. A, 50, 1949.
46. W. Schott. Über die Sedimentationsgeschwindigkeit rezenter Tiefseesedimente.— Geol. Rundschau, 1938, 29, 322.
47. E. Seibold, G. Müller, H. Fesser. Chemische Untersuchung eines Sapropels aus der mittleren Adria.— Erdöl und Kohle, 1958, 11, 296.
48. N. Sundius. Oljeskiffrar och skifferoljeindustri.— Sver. Geol. undersökn, Årsbok. Ser. C 441, 1941, 35, 4, 1.
49. Y. S. Tikhomirova. The problem of the geochemical mobility of elements during formation of sulphide concretions in shale bearing deposits of the Volga and Baltic basins.— Dokl. Acad. Sci. USSR, Earth Sci. (Transl.), 1960, 135, 1098.
50. H. A. Tourtelot. Preliminary investigation of the geologic setting and chemical composition of the Pierre shale Great Plains region — U. S. Geol. Surv. Profess. Paper, 1962, 390.
51. K. K. Turekian, K. H. Wedepohl. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.— Bull. Geol. Soc. America, 1961, 72, 175.
52. A. P. Vinogradov. The elementary chemical composition of marine organisms.— Mem. Sears Foundat. Marine Res., 1953, 2, New Haven.
53. K. Wagenmann. Einige Grundlagen und wesentliche Gesichtspunkte zur Frage einer günstigeren Verarbeitung Mansfeldscher Minern unter besonderer Berücksichtigung eines Aufbereitsprozesses.— Metall und Erz, 1926, 24, 149.
54. K. H. Wedepohl. Untersuchungen zur Geochemie des Bleis.— Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 10, 69.
55. A. H. Westergard, Borringar genom Skånes alunskiffer 1941—42. — Sver. Geol. undersökn, Årsbok, Ser. C 459, 1944, 38, 13; C 463, 38, 6.
56. W. S. White, J. C. Wright. The White Pine copper deposit, Ontonagon County, Michigan.— Econ. Geol., 1954, 49, 675.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

А. И. Осипова

О КАТАГЕННЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ НЕФТЕНОСНЫХ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

(на примере отложений палеогена Средней Азии)

«Раствор, которым является природная вода, меняет и природные газы, и все твердое вещество земной коры, и живые существа».

В. И. Вернадский

Карбонатные породы палеогена Ферганской и Таджикской депрессий сравнительно хорошо изучены. Вещественный состав их и условия образования освещены в работах В. Б. Татарского [33], А. М. Габриельяна [11, 12], А. И. Осиповой [21], В. Н. Холодова, Г. В. Комаровой, И. А. Кондратьевой [41] и других авторов. Явления раздоломичивания в отложениях палеогена Таджикской депрессии были описаны В. Б. Татарским [33, 35, 36].

При литологическом изучении отложений палеогена Ферганской депрессии, проведенном в Палеонтологическом институте АН СССР с целью восстановления среды обитания фауны, мною и Т. Н. Бельской были описаны многочисленные типы карбонатных пород [13]. Среди них особый интерес представляют доломиты и доломитизированные известняки, образовавшиеся в заливе, принимавшем много речных вод, богатых карбонатами и солями магния [21]. Но среди карбонатных пород палеогена Ферганской депрессии имеются и сильноизмененные известняки, в которых после доломитизации происходила кальцитизация, а иногда, кроме того, выделение кремнезема и целестина. Эти сильноизмененные породы всегда связаны с горизонтами, содержащими нефть.

Весьма наглядно изменения такого типа выражены в отложениях алайского яруса разреза Чангырташ, находящегося в северо-восточной части Ферганской депрессии, на правом берегу р. Кара-Дарьи, близ поселка Чангырташ, в Кара-Дарьинской антиклинальной складке [1]. В основании алайского яруса здесь лежат зеленоватые мергели и глины с прослоями устричников, в которых лишь местами отмечено прокрашивание нефтью; изменение пород ограничивается только доломитизацией основной массы. Выше залегают карбонатные породы, почти не содержащие примеси терригенного материала (горизонт «l» Калицкого, или VII пласт нефтяников). Внизу они представлены известняками — желтоватыми, тонкозернистыми, детритусовыми и устричными, сильнодоломитизированными, с сахаровидным блеском и зернистым наощупь изломом (рис. 1, слои 47—57, пачка $A1^1_2$).

[1] Описание всего этого разреза опубликовано в работе Р. Ф. Геккера, А. И. Осиповой, Т. Н. Бельской [13].

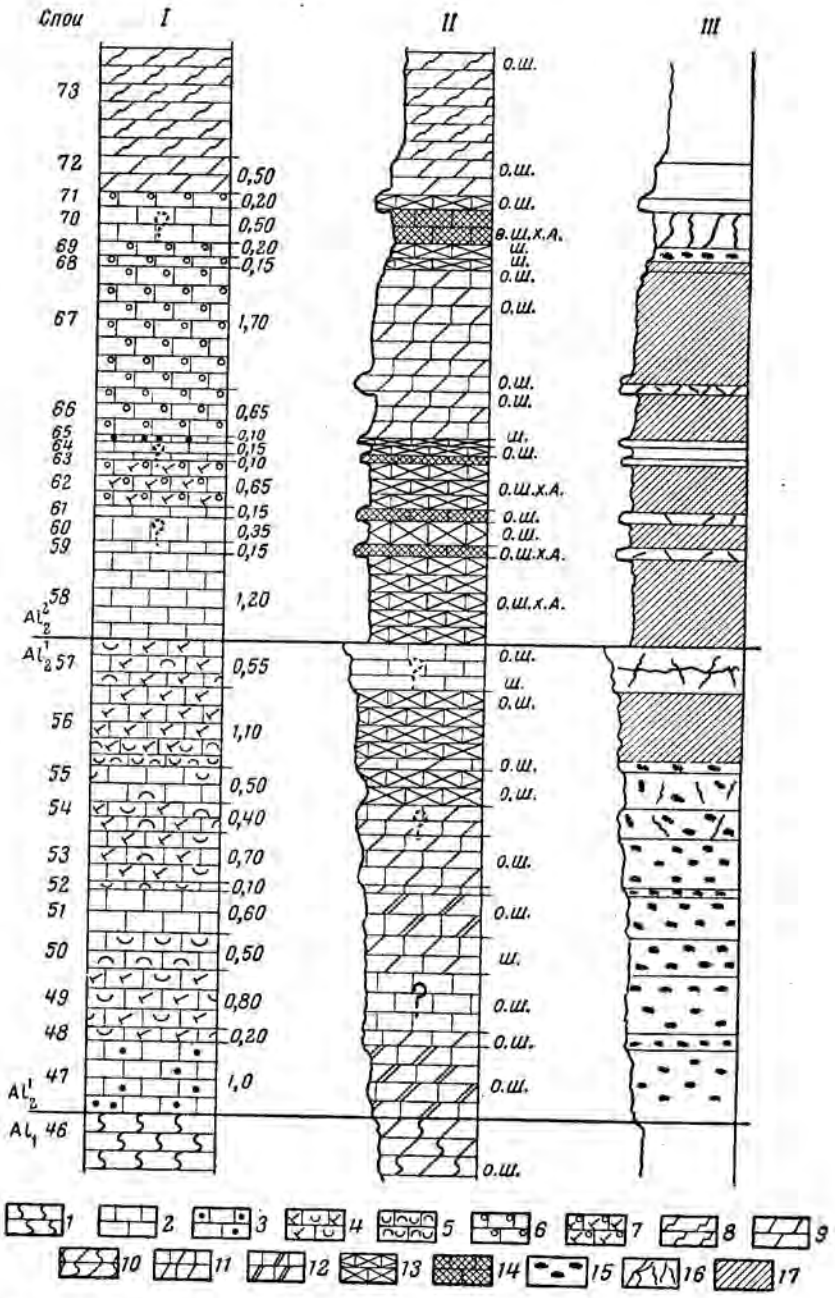


Рис. 1. Первичный литологический состав карбонатных пород (I), их изменения (II) и характер нефтепроявлений (III) в нижней части горизонта «l» Чангырташа

Неизмененные породы (*1—9*): *1* — мергель известковый; *2* — известняк тонкозернистый; *3* — известняк тонкозернистый с примесью песка; *4* — известняк детритусовый; *5* — известняк-устричник; *6* — известняк оолитовый; *7* — известняк оолитово-детритусовый; *8* — доломитовый мергель; *9* — доломит раннедиагенетический

Измененные породы (*10—14*): *10* — доломитизированный мергель; *11* — доломитизированный; известняк; *12* — доломит замещения; *13* — доломитизированный и кальцитизированный известняк; *14* — «вторичный» известняк

Нефтепроявления (*15—17*): *15* — пятнистое окрашивание и слабая закированность пористых участков; *16* — окрашивание по плоскостям трещин; *17* — почти сплошное пропитывание породы нефтью

В колонке II обозначено: О — образец; *Ш* — шлиф; *Х.А.* — химический анализ

Слой 56 интенсивно пропитан загустевшей нефтью, в других слоях имеется пятнистое окрашивание нефтью или проникновение ее по тонким коротким трещинам (рис. 1, слои 54, 55). Иногда нефть проникает внутрь створок устриц в мелкие пустоты между пластинчатым кальцитом. Микроскопическое изучение показало, что почти все эти известняки в разной степени доломитизированы: у одних основная масса лишь частично замещена ромбоэдрами доломита величиною 0,04—0,06 *мм*, другие доломитизированы почти нацело (слои 47,51). В слоях 55 и 56 после доломитизации происходила частичная кальцитизация.

Еще более ярко изменения пород выражены выше (рис. 1, пачка Al_2^2), где переслаиваются разности, густо-коричневые от пропитывающей их нефти, образующие ниши в стенках обнажения (рис. 1, слои 58, 60, 62, 66), и светло-серые плотные крепкие известняки, иногда с мраморовидным блеском на изломе, которые выступают карнизами (слои 59, 61, 63, 70); в этих известняках окрашивание нефтью идет лишь по трещинам и плоскостям границ слоев.

Известняки, сильно пропитанные нефтью, мелкопористы и легки. В них имеются пустоты до 4 *см* в диаметре, стенки которых покрыты кристаллами кальцита, а середина заполнена нефтью (слой 58). На фоне мелкопористой коричневой массы породы выделяются участки светлой плотной карбонатной породы, которые распределяются прихотливо, неправильной сетью. При осмотре обнажения эти участки казались нам остаточными, неизмененными пятнами первоначальной породы, но микроскопическое изучение показало, что это, наоборот, наиболее измененные участки, сцементированные поздним кальцитом. Под микроскопом в породах, пропитанных нефтью, различаются три морфологические разности карбоната: 1) остаточные участки тонкозернистого кальцита; 2) мелкие ромбоэдры или округло-ромбоэдрические зерна доломита (0,04—0,06 *мм*); 3) прозрачный средне- и крупнозернистый кальцит (до 0,8 *мм*). Распределение этих разностей очень неравномерное: в одних участках шлифа преобладает доломит с пятнами остаточного кальцита, в других — поздний кальцит, что отражается и химическими анализами, взятыми из разных частей одного слоя (таблица, ан. 1 и 2; слой 58). Зерна доломита имеют разное строение: у одних в середине находится тонкозернистый кальцит, другие однородны и прозрачны, некоторые же имеют внутри полость или заключают нефть (рис. 2, 3). Она имеет густой красновато-коричневый цвет, примерно одинаковый в проходящем и в отраженном свете; легко размазывается при изготовлении шлифов [1]. Нахождение нефти внутри ромбоэдров доломита показывает, что центром кристаллизации доломита служили микрокапельки нефти. Местами хорошо сохранилась реликтовая оолитово-детритусовая структура: кристаллы доломита с включениями нефти группируются в цепочки, которые следуют округлым контурам растворенных оолитов и очертаниям растворенных же обломков раковин моллюсков (рис. 4). Крупнозернистый кальцит является наиболее поздним образованием в этих глубокоизмененных породах: он цементирует зерна доломита, причем нередко можно видеть, что цементации предшествовало растворение зерен доломита, от которых сохраняется лишь часть прозрачной каймы ромбоэдра.

Плотные, светло-серые известняки, перемежающиеся с коричневыми кавернозными, представляют разности, в которых процесс поздней кальцитизации проявился еще сильнее: порода почти нацело слагается разнозернистым (0,3—1,0 *мм*) кальцитом; форма зерен неправильная, очертания

---

[1] Такие детали строения нефтеносных карбонатных пород мне удалось видеть лишь в шлифах, изготовленных большим мастером своего дела М. И. Сорокиной, которая не допускала сильного нагрева шлифа и применяла очень тонкий шлифовальный порошок.

извилистые. Местами сохраняются мелкие пятна тонкозернистого кальцита и остатки растворенных мелких (0,02—0,04 *мм*) зерен доломита в виде истонченных каемок. Остатки зерен доломита иногда густо испещряют одновременно угасающее крупное зерно позднего кальцита, причем центральная часть ромбоэдров нередко остается пустой (рис. 5, 6). Пересчет химических анализов показывает, что в этих породах кальцит резко преобладает (71—83%), а доломит составляет 11—23% (таблица, ан. 4,5;

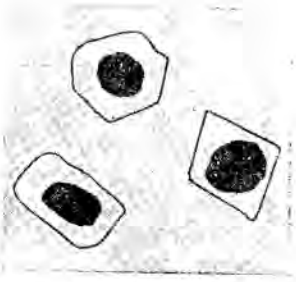


Рис. 2. Зерна доломита, заключающие нефть. Чангырташ, алайский ярус. Шлиф 54/62а, увел. 200

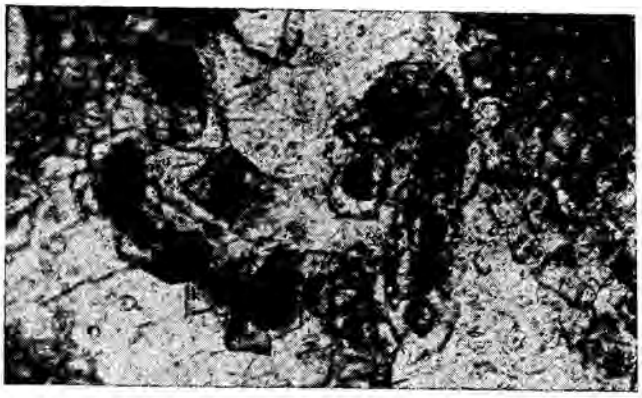


Рис. 3. Доломитизированный и кальцитизированный известняк. Зерна доломита заключают нефть (черное). Чангырташ, алайский ярус. Шлиф 54/62а, увел. 150, ник. ||

слои 59 и 70). Химический состав доломитизированных, но менее кальцитизированных пород (коричневые кавернозные известняки; слои 58 и 62) характеризуется анализами 1—3 (таблица).

Среди сильнодоломитизированных и затем кальцитизированных пород этой части разреза имеются сравнительно слабоизмененные оолитовые известняки (слои 66, 67), в которых тонкозернистый кальцит, соединяющий оолиты, лишь частично замещен ромбоэдрами доломита. В слое 66 внутри таких зерен доломита величиною до 0,04 *мм* иногда заключена нефть. В слое 67 нефть находится в мелких порах (0,02—0,30 *мм*) неправильной формы между зернами доломита, а также в тончайших трещинах, рассекающих оолиты и карбонат основной массы пород. В слое

Химический состав карбонатных пород

Номер анализа	Порода	Содержание					
		потеря при прокаливании	нерастворимый остаток	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	R_2O_3
1	Доломитизированный и кальцитизированный известняк	45,46	—	1,10	0,20	1,40	—
2	То же	43,54	—	1,76	0,03	0,16	—
3	То же	44,97	1,12	—	—	—	0,20
4	Доломитизированный и сильнокальцитизированный известняк . . .	43,84	—	0,80	0,20	1,40	—
5	То же	43,60	—	0,70	0,15	1,25	—

68 оолиты уже доломитизированы, а в слое 69 — почти полностью растворены.

Выше слоя 71 лежат весьма тонкозернистые и однородные доломиты и доломитовые мергели, в которых не наблюдается ни нефтепроявлений, ни каких-либо изменений состава и структуры. Эти доломитовые породы, не содержащие фауны, я отношу к раннедиагентическим образованиям и рассматриваю их как наиболее глубоководные из серии карбонатных

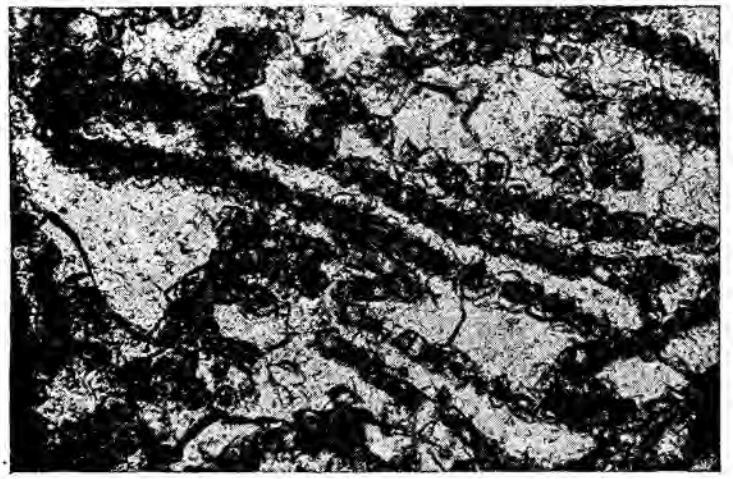


Рис. 4. Доломитизированный и кальцитизированный известняк с реликтовой детритусовой структурой. Цепочки кристаллов доломита очерчивают контуры удлиненных обломков раковин моллюсков. В центре зерен остаточный кальцит (серый) или нефть (черная). Цемент — прозрачный крупнозернистый кальцит с одновременным угасанием. Чангырташ, алайский ярус. Шлиф 54/62а, увел. 70, ник. ||

осадков Ферганского залива [21]. Видимая мощность их 2,5 *м*; выше, под осыпью мощностью 2 *м*, скрыты, вероятно, также доломитовые, но более глинистые породы. Выше переслаиваются пористые раковинно-детритусовые и оолитовые известняки с примесью песка, устричники, ракушники и тонкозернистые доломиты. Общая мощность этой пачки, слагающей самые верхи алайского яруса,— 12 *м*. При изучении шлифов

Таблица

алайского яруса в разрезе Чангырташ

компонентов, %										
CaO	MgO	SO_3	Сумма	$H_2O_{гигр.}$	CO_2	$C_{орг.}$	Cl	Кальцит	Доломит	Степень доломитности
40,93	9,73	1,10	99,92	0,30	42,51	1,43	0,04	47,51	44,46	48
35,90	16,07	0,34	97,80	0,28	—	—	—	22,77	73,43	76
42,78	10,15	0,38	99,60	—	—	—	—	50,75	46,38	47
47,21	5,03	0,54	99,02	0,21	41,10	0,12	0,07	71,06	22,98	24
50,59	2,43	0,54	99,30	0,23	41,10	0,23	0,01	83,59	11,11	11

из пород этой пачки не обнаружено даже следов изменений, подобных наблюдавшимся в нижней половине разреза алайского яруса. Исключение представляет только слой, залегающий на 1 *м* ниже кровли и имеющий мощность 1,5 *м*. Этот песчанистый и косослоистый известняк местами прокрашен нефтью. Именно в этих участках он сильно доломитизирован, слегка кальцитизирован, имеет много мелких пор, иногда заполненных нефтью. Таким образом, здесь, как и в более низкой части разреза, изменения минералогического состава карбонатных пород связаны с нефтепроявлениями.

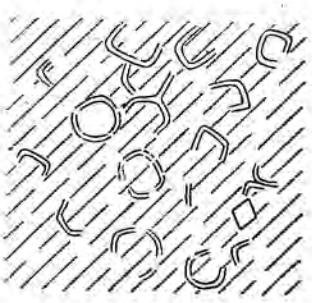


Рис. 5. Остатки растворенных зерен доломита, заключенные в крупнокристаллическом, одновременно угасающем кальците. Чангырташ, алайский ярус. Шлиф 54/70, увел. 200

На рис. 1 видно, что интенсивность изменений как доломитизации, так и кальцитизации часто стоит в прямой зависимости от интенсивности нефтепроявлений: в слоях 47—55, где нефтепроявления выражены слабее, соответственно слабее изменены породы; выше и нефтеносность и измененность проявляется значительно сильнее [1].

Как известно, многие исследователи считают возможным судить о первичности или вторичности битумов по формам их нахождения в породе [33, 46, 1]. С этой точки зрения найденные нами микрокапельки нефти внутри зерен доломита можно было бы принять за органику, сингенетичную осадку. Именно так рассматриваются подобные образования В. Б. Татарским [33]. В качестве одного из примеров он приводит данные Штуцера по триасовым отложениям ГДР, где в битуминозной доломитовой породе кристаллы доломита иногда расположены радиально вокруг капли битума, как бы росли на ней. В отложениях бухарского яруса Таджикской депрессии В. Б. Татарским [34] также было отмечено нахождение битума внутри зерен карбоната.

Рассматривая вопрос о первичности и вторичности битумов в карбонатных породах палеогена Ферганы, В. Н. Холодов [40] показал, что петрографические критерии, предлагаемые В. Б. Татарским [34], всегда нуждаются в проверке другими методами исследования. Ряд методов был удачно применен В. Н. Холодовым для решения вопроса о времени образования битума, заключенного между концентрами оолитов.

В рассматриваемом нами случае более твердые основания для суждения о первичности или вторичности органического вещества, заключенного в карбонатных породах, дает экологическое изучение находящихся там остатков фауны.

Как известно, в современных водоемах аккумуляция органического вещества сопровождается развитием огромных масс бактерий, продукты обмена которых токсичны для животных и снижают их численность [24, 42]; интенсивная бактериальная деятельность является причиной большого расхода активного кислорода. Следовательно, разложение органического вещества бактериями есть важный экологический фактор, который определяется продукцией токсических веществ и истощением активного кислорода.

Проведенное нами комплексное изучение осадков и фауны Ферганского залива показало, что по отношению к кислороду среди донного населения Ферганского залива намечаются четыре группировки : 1) наиболее стенооксибионтные организмы; 2) менее требовательные к кислороду

[1] Вопросительным знаком отмечены на рис. 1 те слои, в которых измененность не позволяет определить первичный характер породы (колонка I) или слои, для которых степень изменения породы неясна (колонка II).

организмы, населявшие участки с умеренной подвижностью воды; 3) организмы, выносившие значительное понижение содержания кислорода, обитавшие в тихих, относительно глубоких водах; 4) организмы, существовавшие при малом содержании кислорода и при обогащении придонных вод углекислотой (тихие участки мелководной зоны и литорали; относительно глубоководная зона) [13].

Остатки фауны, обнаруженные в нефтесодержащих карбонатных породах чангырташского разреза, принадлежат к двум первым группировкам (устрицы и другие пелециподы, гастроподы, морские ежи, известковые фораминиферы). Существовавшие здесь поселения нередко были очень



Рис. 6. Доломитизированный и сильнокальцитизированный известняк. На фоне позднего кальцита видны периферические каймы зерен доломита. Чангырташ, алайский ярус. Шлиф 54/61, увел. 140, ник. ||

густыми (устричники, ракушники); при значительном накоплении органического вещества в донных осадках этого не могло бы быть.

Кроме приведенных выше данных, о проникновении нефти после отложения осадков свидетельствует также и то, что нефтепроявления и связанные с ними изменения минералогического состава вмещающих пород распределяются локально и вне связи с фациальными разностями осадков. Так, они прослеживались нами в крыле Кара-Дарьинской антиклинали на протяжении около 700 *м*, но отсутствуют в одновозрастных слоях в разрезе Кызыл-Яра, находящемся в 8 *км* к северо-востоку, хотя здесь развиты такие же детритусовые, оолитовые, устричные и тонкозернистые известняки, как и в Чангырташе (рис. 1, I). Содержание доломита в этих типах известняков не превышает 5% [21].

Остановимся теперь на рассмотрении вопросов о том, откуда мигрировала нефть и в какую стадию постседиментационного существования осадков она в них проникла. В описываемом разрезе слои алайского яруса отделены от лежащего ниже датско-палеоценового горизонта с нефтепроявлениями толщей морских и лагунных осадков, по большей части пестроокрашенных. Как нам приходилось наблюдать при изучении других разрезов Ферганы, в таких породах проникновение нефти по трещинам сопровождается изменением окраски вдоль трещин, что очень облегчает их прослеживание. В рассматриваемой толще такие явления

отсутствуют; это дает основание считать, что миграция снизу не происходила.

Указанием на то, что углеводороды не проникали сверху, из глинистых отложений туркестанского яруса, служит почти полное отсутствие нефтепроявлений в карбонатных породах, слагающих верхнюю часть разреза алайского яруса. Остается предположить, что углеводороды перемещались в процессе боковой миграции, двигаясь из центральной части депрессии, где в зоне отложения тонких глинисто-доломитовых осадков происходило накопление и преобразование органического вещества.

Исследователи, занимавшиеся вопросом о времени миграции углеводородов, пришли к заключению, что она может начинаться еще в иловую стадию [50, 14], и допускают, что основная часть нефти переходит в коллектор задолго до достижения последних стадий уплотнения [38]. Образование залежей завершается в катагенезе, когда осадки уже превращаются в породы [4]. В рассматриваемом нами случае нефть в большом количестве проникла в известковые осадки тогда, когда они были настолько литифицированы, что при растворении скелетных остатков и оолитов уже не происходило перемещения осадка и заполнения им образующихся пустот, а оставались поры, очертания которых точно повторяют контуры оолитов, форму растворенных раковин и их обломков. В чангырташском разрезе в слоях с сильными нефтепроявлениями растворены все скелетные остатки и оолиты; имеются и каверны до 4 *см* величиною. Следовательно, местами растворялись значительные участки породы (раковинный материал и цементирующий их карбонат).

Такие ярко выраженные явления растворения чрезвычайно характерны как для описываемых слоев, так и для других нефтеносных горизонтов Ферганской депрессии, причем растворению подвергаются не только раковины большинства пелеципод и гастропод, состоявшие из арагонита (этот процесс начинается еще в диагенезе), но и кальцитовые раковины крупных устриц, толщина створок которых достигает 1,5 *см* [13].

Возникает вопрос, чем же было обусловлено такое растворение? Как известно, образование пор и каверн в карбонатных коллекторах связывают преимущественно с фильтрацией поверхностных вод, содержащих углекислоту и органические кислоты. Породы с пористостью такого происхождения залегают обычно ниже поверхности несогласия и эрозии. По данным некоторых авторов, известняки, приуроченные к древним эрозионным поверхностям, составляют около 95% всех известных карбонатных коллекторов [45]. К рассматриваемому разрезу такое объяснение применить нельзя, так как осадки отлагались без сколько-нибудь значительных перерывов. Кроме того, в работах других исследователей приводятся убедительные данные в пользу того, что растворение карбонатных пород в зоне аэрации протекает значительно слабее, чем в зоне, где циркулируют гидрокарбонатные подземные воды [26]. На очень сильное растворяющее действие подземных вод, богатых углекислотой, указывал еще В. И. Вернадский [7], который писал, что такая вода приобретает свойства кислоты, разлагающей силикаты и алюмосиликаты.

Постоянная связь растворения с нефтепроявлениями и то, что процессы растворения не распространялись по всему горизонту, а были локализованы (возможно приурочены к определенным тектоническим структурам), позволяют предполагать, что растворение было связано с воздействием на породу нефтяных вод. Как известно, именно эти воды содержат большое количество углекислоты, в связи с чем В. И. Вернадский относил их к классу углекислоуглеродных вод; часто они имеют и высокую температуру. При проникновении в карбонатный коллектор такие воды должны оказывать силь-

нейшее агрессивное действие, расширяя и соединяя поры, существовавшие в органогенных и оолитовых известняках.

Из приведенных выше описаний шлифов можно видеть, что происходили не только растворение, но и доломитизация известняков: пустоты, образовавшиеся при растворении оолитов и раковин, окаймлены кристаллами доломита; доломитизированы и большие участки цемента. Внутри некоторых кристаллов доломита сохраняются остаточные участки тонкозернистого кальцита, что указывает на образование доломита метасоматическим путем. Но многие из зерен доломита, окаймляющих пустоты, росли на микрокапельках нефти; следовательно, они образовались не ранее проникновения нефти, может быть еще в небольших количествах (первые порции).

Таким образом, для этой стадии существования породы характерна совокупность растворения, замещения и осаждения. Такое сочетание, казалось бы, разнонаправленных процессов, как известно, имеет место при метасоматозе вообще [19, 16] и, в частности, при доломитизации известняков [26, 47]. Но для доломитизации необходимо было поступление магния, причем в рассматриваемом нами случае оно должно было быть таким, чтобы в осадках, содержавших первично не более 5% доломита, содержание его в некоторых участках слоев возросло до 73% (таблица, ан. 2).

Вопрос об источнике магния для постдиагенетической доломитизации — один из труднейших. Многие исследователи (см. сводку [44]) считают, что магний мог заимствоваться из скелетных остатков животных и из водорослевых образований, в которых содержание $MgCO_3$ достигает 36% [8, 43]. Другие исследователи допускают, что магний поступал в грунтовые воды при выщелачивании доломитов (более древних или залегающих в той же толще, что и известняки, подвергающиеся поздней доломитизации), при раздоломичивании лежащих выше доломитов [20] или при разложении минералов изверженных и эффузивных пород [2]. В оценке масштаба доломитизации мнения резко расходятся: одни авторы утверждают, что за счет таких источников магния возникают лишь прожилки доломита, небольшие пятна и заполнения пор [28, 29], другие считают, что образуются крупные гнездообразные и линзообразные тела. Размер их колеблется от нескольких метров до нескольких сот метров, реже до нескольких километров [47, 10].

Обсуждая возможные пути осуществления метасоматической доломитизации при малом содержании магния в подземных водах, С. Г. Вишняков [10] высказал предположение, что на реагирующей поверхности происходит повышение концентрации магниевых соединений и, вследствие обменно-адсорбционных реакций, магний поглощается кальцитом, а в раствор поступает кальций.

Как известно, обменным реакциям отводится большая роль в формировании некоторых типов подземных вод, в частности нефтяных [31, 27, 32]. Экспериментально наиболее изучены обменные реакции с глинами, при которых происходит вытеснение кальция и магния из поглощенного комплекса пород. Казалось бы, в результате таких явлений в нефтяных водах должны накапливаться эти элементы, но если в отношении кальция это осуществляется, то некоторые нефтяные воды, как подчеркнул В. И. Вернадский, очень бедны магнием. Рассматривая эту особенность, Г. И. Бушинский [3] высказал предположение, что за счет магния этих вод в стадию позднего диагенеза формируются отдельные кристаллы и сростки доломита или анкерита. Однако есть основания думать, что это явление значительно большего масштаба. В пользу того, что обменные реакции охватывают и карбонатные породы, косвенно свидетельствуют известные опыты Ривьера [48], иллюстрирующие процесс, происходящий между кальцитовым осадком и магнием морской воды. Анализируя данные

Ривьера, Н. В. Тагеева [32] отмечает, что обменный процесс должен быть наиболее выражен в сравнительно замкнутой среде: порода — раствор, где наиболее ярко выступают явления, связанные с поверхностями, а раствор имеет повышенную минерализацию.

Сейчас мы еще далеки от выяснения всего процесса изменения карбонатных пород под воздействием такого сложного и насыщенного газами раствора, каким являются нефтяные воды. Однако приведенные выше данные о метасоматической доломитизации известняков, связанной по времени с проникновением вод и нефти в карбонатный коллектор, подтверждают реальность такого процесса и показывают, что доломитизацией могут быть охвачены слои мощностью до 12 *м*, протягивающиеся на сотни метров. Таким образом, проявления доломитизации такого типа локальны, но довольно значительны. По мощности они соизмеримы с мощностью продуктивных слоев в нефтеносных горизонтах Ферганской депрессии [25].

Следует отметить, однако, что среди нефтяных вод имеются и такие, в которых содержание магния повышено [18]. В Фергане в водах рассматриваемого нами горизонта (VII пласт) в закрытых структурах содержание магния часто составляет 2,40 — 3,65 *г/л*, т. е. в 1,8—2,8 раза больше, чем в морской воде. Для вод этого пласта отмечается превышение содержания магния над кальцием, что объясняют выщелачиванием доломита, почти всегда содержащегося в составе VII пласта [25]. Кроме того, в отложениях палеогена Ферганской депрессии значительное распространение имеют также мергели и глины, которые слагаются в основном силикатами типа палыгорскита, сепиолита и монтмориллонита [23]. Нефтяные воды с их сильным растворяющим и обменным действием способны, по-видимому, извлекать из пород с таким минеральным комплексом большое количество магния, лишь часть которого расходуется на доломитизацию пористых известковых пород.

Необходимо подчеркнуть, что в рассматриваемом случае нефтяные воды воздействовали на карбонатные породы в сравнительно раннюю стадию их существования, о чем свидетельствует отсутствие доломитизации по трещинам, которая столь характерна для процессов очень поздней доломитизации, описанных З. А. Богдановой [2], С. Г. Вишняковым [10] и другими исследователями.

При рассмотрении этих явлений возникает мысль, что постдиагенетическая доломитизация должна была более интенсивно протекать в послепалеозойское время, когда произошло резкое сокращение доломитообразования в морских и лагунных водоемах [9,29]. Магний, который ранее расходовался на доломитообразование, должен был накапливаться в морской воде и, следовательно, в больших количествах поступать в подземные воды. Возможно, что усилилось и накопление магния в организмах.

Обратимся теперь к рассмотрению другого этапа изменения пород — кальцитизации, которая, как было установлено выше, происходит после доломитизации нефтеносных карбонатных пород. По микростроению сильнокальцитизированные разности наиболее сходны с вторичными известняками из казанского яруса Поволжья [17] и некоторыми разностями дедоломитов бухарского яруса Таджикской депрессии [36], а также с дедоломитизированными породами, описанными [49] из юрских отложений Франции. Менее кальцитизированные разности пород палеогена Ферганы в шлифах имеют сходство с породами, названными И. В. Хворовой [39] кальцитизированными доломитами с пойкилитовой структурой (верхний карбон Русской платформы), и с кальцитизированными доломитами алайского яруса Таджикской депрессии [15]. При описании шлифов из всех этих местонахождений отмечается, что очертания зерен доломита неправильны, изрезаны, в них заливообразно входит кальцит, кристаллизующийся значительно более крупными зернами. Иногда от кри-

сталлов доломита остаются лишь тонкие периферические каемки (рис. 3) или темные пятнышки бывших ядер доломитовых зерен [36]. Таким образом, в этих породах отчетливо запечатлелось растворение доломита и отложение новообразованного кальцита.

Этот процесс все исследователи считают протекающим в зоне поверхностного выветривания, где воды, несущие сульфат кальция, действуют на доломит, извлекая из него магний и оставляя кальцит (по обратной реакции Гайдингера [1] $CaCO_3 \cdot MgCO_3 + CaSO_4 = 2CaCO_3 + MgSO_4$). Частое залегание раздоломиченных пород в виде жил, секущих пачки значительной мощности [35], и присутствие в некоторых местах налетов сернокислого магния на поверхности раздоломиченных пород служит подтверждением тому, что процесс происходил после образования трещин и осуществляется сейчас.

Для изученных мною месторождений характерна другая форма залегания (слои или крупные линзы), и кальцитизация проявляется только в известняках, ранее претерпевших доломитизацию и заключавших нефть. Таким образом, получается, что сильнокальцитизированные породы ферганского палеогена по микроструктурным особенностям сходны с раздоломиченными породами, возникшими в результате поверхностных процессов, но отличаются от них как по форме залегания, так и генетически.

То обстоятельство, что раздоломичивание и кальцитизация закономерно следуют за доломитизацией первично известковых пород, заставляет рассматривать эти явления во взаимосвязи. Они представляют разные этапы воздействия на породы нефтяных вод, меняющих во времени свой состав в зависимости от протекающих реакций, разного давления газов, степени сообщения с дневной поверхностью и другими факторами.

Мы не можем сейчас установить, какие именно реакции обусловили изменения рассматриваемых нами пород, но последовательность этих изменений и противоположная направленность фиксируются вполне определенно. Первый этап, связанный с проникновением в пористый известняк воды и нефти, характеризуется растворением кальцита раковин [2], а местами и основной массы породы (развитием пористости) и доломитовым метасоматозом. Второй этап характеризуется частичным растворением доломита, выделением кальцита и уменьшением пористости.

Если изменения первого этапа происходили на глубине, в условиях закрытых структур, то изменения второго этапа связаны, по-видимому, с тем временем, когда возникло сообщение с дневной поверхностью и начали удаляться углекислота и другие газы. Нарушение равновесия привело к отложению значительного количества кальцита. Пока остается неясно, какая часть кальцита, слагающего «вторичные известняки», образовалась за счет этого процесса и какая часть за счет разложения доломита; это предстоит выяснить в будущем.

Таким образом, мы приходим к выводу, что описанные выше изменения минералогического состава нефтеносных карбонатных пород протекали в основном тогда, когда осадки были уже в значительной степени литифицированы, но еще не разбиты системой трещин. По своему характеру и времени проявления эти изменения отвечают стадии катагенеза (в понимании Н. Б. Вассоевича [4] и Н. М. Страхова [30]), когда преобразование породы происходит под влиянием возрастающей температуры, давления и изменения химического состава флюидов в результате взаимодействия различных смежных пластов.

---

[1] В работах иностранных авторов [44, 49] эта же реакция приводится под названием реакции Морло (Morlot).

[2] Как указывалось ранее, растворение арагонитовых составляющих (раковин, оолитов) происходило еще в диагенезе.

Измененные породы в пределах Ферганской депрессии обнаружены нами в отложениях сузакского, алайского и туркестанского ярусов [13]. Эти породы закономерно приурочены к карбонатным или терригенно-карбонатным нефтеносным горизонтам (IX, VII, VI и V пласты по терминологии нефтяников), и их больше на участках, удаленных от древней береговой линии. Имеющийся фактический материал показывает, что интенсивность изменений подвержена резким колебаниям. Это, как отметил А. И. Перельман [22], характерная особенность катагенеза.

Изложенные фактические данные служат реальным подтверждением, представлений В. И. Вернадского [5] и А. С. Уклонского [37] о том, что нефтяным водам, вследствие их специфических особенностей, присуща химическая работа определенного типа, результаты которой могут быть аналогичны результатам работы ювенильных термальных вод, но будут порождать определенный парагенезис минералов.

Карбонатные породы не являются инертными вместилищами нефти и нефтяных вод, поскольку за время своего бытия в зависимости от состава растворов, насыщенности их газами и термодинамических условий они неоднократно изменяют состав карбонатных минералов и физические свойства (пористость, проницаемость, крепость) и обогащаются вновь образующимися минералами.

Палеонтологический институт АН СССР

Литература

1. М. Г. Барковская. Литология и фации нефтеносных свит пермского возраста Бугурусланского месторождения нефти и соседних к северу районов Татарской АССР.— Труды сессии ученого совета Нефт. ин-та, 1947, сб. 1.
2. З. А. Богданова. О значении отдельных литологических факторов для качественной характеристики месторождений известняков и доломитов.— «Литологический сборник памяти проф. С. Ф. Малявкина», вып. 1, Госгеолиздат, 1940.
3. Г. И. Бушинский. Геохимия осадочного процесса.— В кн.: «Спутник полевого геолога-нефтяника», т. I. Гостоптехиздат, 1954.
4. Н. Б. Вассоевич. Стадии развития нефтематеринских отложений терригенного типа.— В кн.: «Происхождение нефти». Гостоптехиздат, 1955.
5. В. И. Вернадский. История минералов земной коры, т. 2. История природных вод, ч. I, вып. 1. Госхимтехиздат, 1933.
6. В. И. Вернадский. История минералов земной коры, т. 2. История природных вод, ч. I, вып. 2. ОНТИ — Химтеорет, 1934.
7. В. И. Вернадский. История минералов земной коры, т. 2. История природных вод, ч. I, вып. 3. Химтеорет, 1936.
8. А. П. Виноградов. Химический элементарный состав организмов моря.— Труды Биогеохим. лабор. АН СССР, ч. I, т. 3; ч. II, т. 4; ч. III, т. 6, 1935—1944.
9. А. П. Виноградов, А. Б. Ронов, В. М. Ратынский. Эволюция химического состава карбонатных пород.— В кн.: «Совещание по осадочным породам», вып. I, 1952.
10. С. Г. Вишняков. Генетические типы доломитовых пород северо-западной окраины Русской платформы.— Труды Геол. ин-та АН СССР, 1956, вып. 4.
11. А. М. Габрильян. Химические карбонатные фации верхнего мела и палеогена Ферганской, Приташкентской и Южнотаджикской депрессий.— Записки Узб. отд. Всесоюзн. минер. об-ва, 1952, вып. 1.
12. А. М. Габрильян. Литология, палеогеография и вопросы нефтеносности верхнего мела и палеогена Ферганской депрессии. Изд. АН Узб.ССР, 1957.
13. Р. Ф. Геккер, А. И. Осипова, Т. Н. Бельская. Ферганский залив палеогенового моря Средней Азии, его история, осадки, фауна, флора, условия их обитания и развитие. Кн. 1 и 2. Изд-во АН СССР, 1962.
14. А. И. Горская. Изучение органического вещества современных морских осадков.— В кн.: «Накопление и преобразование органического вещества в современных осадках». Гостоптехиздат, 1956.
15. О. И. Зеленова. Литология, фации и геохимические особенности отложений алайского яруса Таджикской депрессии.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1961, вып. 53.
16. Д. С. Коржинский. Очерк метасоматических процессов.— В кн.: «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд-во АН СССР, 1953.
17. Б. П. Кротов. Доломиты, их образование, условия устойчивости в земной коре и изменения в связи с изучением доломитов верхних горизонтов казанского

яруса в окрестностях г. Казани.— Труды Об-ва естеств. при Казанском гос. ун-те, 1925, т. 50, вып. 6.
18. А. И. Леворсен. Геология нефти. Гостоптехиздат, 1958.
19. В. Линдгрен. Минеральные месторождения, вып. 3. ОНТИ, 1935.
20. М. Э. Ноинский. Самарская Лука.— Труды Об-ва естеств. при Казанском ун-те, 1913, т. 45, вып. 4—6.
21. А. И. Осипова. Условия образования доломитов в Ферганском заливе палеогенового моря.— В кн.: «Типы доломитовых пород и их генезис». Труды ГИН АН СССР, 1956, вып. 4.
22. А. И. Перельман. Катагенез.— Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 8.
23. М. А. Ратеев, А. И. Осипова. Глинистые минералы в отложениях аридной зоны палеогена Ферганы.— Докл. АН СССР, 1958, 123, № 1.
24. А. Г. Родина. Роль бактерий и дрожжевых грибков в питании Gladocera (Daphnia magna).— Труды Зоол. ин-та АН СССР, 1948, т. 8, вып. 3.
25. С. Н. Симаков, В. Г. Клейнберг, А. А. Воробьев, М. А. Запрудская и др. Геологическое строение и нефтеносность Ферганы.— Труды ВНИГРИ, 1957, вып. 10.
26. Д. С. Соколов. Формирование пористости и кавернозности растворимых пород.— Изв. Высш. учебн. завед. геол. и разв., 1958, № 1.
27. Г. Л. Стадников. Глинистые породы. Изд-во АН СССР, 1957.
28. Н. М. Страхов. К вопросу о распространении и генезисе доломитовых пород верхнего карбона Самарской Луки.— Труды Геол. ин-та АН СССР, 1956, вып. 4.
29. Н. М. Страхов. Факты и гипотезы в вопросе об образовании доломитовых пород.— Изв. АН СССР, серия геол., 1958, № 6.
30. Н. М. Страхов. Основы теории литогенеза, т. 1 и 2. Изд-во АН СССР, 1960.
31. В. А. Сулин. Гидрогеология нефтяных месторождений. Гостоптехиздат, 1948.
32. Н. В. Тагеева. Экспериментальные исследования по изучению происхождения пластовых хлоридных щелочноземельно-натриевых рассолов.— В кн.: «Вопросы изучения подземных вод и инженерно-геологических процессов». Изд-во АН СССР, 1955.
33. В. Б. Татарский. Литология нефтеносных карбонатных пород Средней Азии и происхождение нефтеносных доломитов.— Труды Нефт. геол.-разв. ин-та. серия А, 1939, вып. 112.
34. В. Б. Татарский. О формах залегания битумов в карбонатных породах по данным микроскопии.— Записки Всесоюзн. минер. об-ва, 1948, 77, № 3.
35. В. Б. Татарский. О распространенности раздоломиченных пород.— Докл. АН СССР, 1949, 69, № 6.
36. В. Б. Татарский. Раздоломичивание и связанные с ним вопросы.— Вестн. ЛГУ, 1953, № 1.
37. А. С. Уклонский. Парагенезис серы и нефти. Изд. Узб. фил. АН СССР, 1940.
38. С. А. Фозергилл. Цементация нефтеносных песков и ее происхождение. IV Межд. нефт. конгресс, т. 1. Гостоптехиздат, 1956.
39. И. В. Хворова. Атлас карбонатных пород среднего и верхнего карбона Русской платформы. Изд-во АН СССР, 1958.
40. В. Н. Холодов. О некоторых критериях первичности или вторичности битумов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 4.
41. В. Н. Холодов, Г. В. Комарова, И. А. Кондратьева. О влиянии конседиментационной складчатости на процесс карбонатообразования. Статья 1.— Изв. АН СССР, серия геол., 1956, № 11.
42. R. G. Bader. The role of organic matter in determining the distribution of pelecypods in marine sediments.— J. Marine Res., 1954, 13, N 1.
43. K. E. Chave. Aspects of the biochemistry of magnesium.— J. Geol., 1954, 62, N 3, pt 1.
44. R. W. Fairbridge. The dolomite question. Regional aspects of carbonate deposition. A symposium with discussions.— Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists, spec. publ., 1957, N 5.
45. W. V. Howard. A classification of limestone reservoirs.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1928, 12, N 12.
46. W. V. Howard. Lithification processes and early oil formation in sediments.— Oil and Gas J., 1943, June 17.
47. K. K. Landes. Porosity through dolomitization.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1946, 30, N 3.
48. A. Riviere. Sur la dolomitisation des sediments calcaires.— C. r. Acad. sci., 1939, 209, N 19.
49. D. I. Shearman, I. Knouri, S. Taha. On the replacement of dolomite by calcite in some mesozoic limestones from the French Jura.— Proc. Geol. Assoc., 1961, 72, pt 1.
50. P. V. Smith. Studies on the origin of petroleum: occurrence of hydrocarbons in recent sediment.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1954, 38, N 3.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

А. Салаи (Венгрия)

РОЛЬ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ В ГЕОХИМИИ УРАНА И ИХ ВОЗМОЖНАЯ РОЛЬ В ГЕОХИМИИ ДРУГИХ КАТИОНОВ

В 1950 г. мною совместно с Аладаром Фельдвари было установлено, что обогащение лейасовых и миоценовых углей Венгрии ураном в 15—25 раз превышает его кларк [25]. Это, в то время неожиданное, наблюдение возбудило во мне интерес к процессам обогащения углей ураном. К концу 1951 г. мои лабораторные исследования позволили сделать вывод, что уран из циркулирующих вод почвы связывается гумусовыми кислотами, возникающими в процессе превращения растительных остатков в торф [26, 27]. Дальнейшие лабораторные исследования сорбции дали возможность уточнить характер связывания урана. Удалось охарактеризовать данный препарат торфа двумя числовыми константами, которые могут быть определены лабораторным путем и показывают способность препарата связывать уран [28, 29, 30]. Одна из этих постоянных может быть названа «фактором геохимического обогащения». Эти результаты, возможно из-за их необычности, вызвали живой спор и несколько контраргументов, что показало необходимость получения полной цепи экспериментальных доказательств, описывающих процесс от извлечения урана из минералов и миграции его в естественных водах до обогащения в гумусовых кислотах.

Эти исследования, а также наблюдения геологов в поле полностью подтверждают, что геохимическое связывание урана обусловлено гумусовыми кислотами. Тот факт, что гумусовые кислоты имеют значительный фактор обогащения не только для уранила, но и для других многовалентных катионов, также кажется естественным. Нам также представляется, что гумусовые кислоты имеют более общее значение в геохимии и в общем являются решающим фактором в биогеохимии.

ВВЕДЕНИЕ

Познать геохимическое значение гуминовых кислот стало возможным в результате общего развития естественных наук. В этом развитии в области биогеохимии неоценимую роль играл В. И. Вернадский. Цитирую слова В. И. Вернадского, великого пионера биогеохимии: «...die Anreicherung von Uran durch organische Substanz ist in der Geochemie dieses Elements von allergrösstem Einfluss. Denn alle anderen uns bekannten Prozesse begünstigen sein Auftreten in disperser Form»[1] [36]. Значение органических веществ, образующихся при распаде живых организмов, было определено Хессом [12].

[1] «...накопление урана органическим веществом имеет огромное значение в геохимии этого элемента. Ибо все другие известные нам процессы способствуют его существованию в дисперсной форме».

Наши знания о гуминовых кислотах достигли большого развития со времени Ахарда (1786), Шпренгеля (1826) и Берцелиуса (1839), которыми была определена кислотность и связь с катионами почвы, а также исследована растворимость гуминовых кислот. В этой области исследования Фишера и Шрадера являются решающими [9]. Они указали на то, что лигнин растений устойчив по отношению к действию бактерий и грибов, в то время как другие вещества (целлюлоза, гемицеллюлозы и т. д.) быстро разлагаются и возвращаются в кругооборот веществ; возникающие из лигнина гуминовые кислоты во всяком случае в неокисляющей среде сохраняются без изменения, превращаются в ископаемое и составляют значительную часть массы углей. Формы превращения растительных веществ (торф — лигнит — бурый уголь — каменный уголь — антрацит) являются формами превращения лигнина в ископаемом состоянии и построены главным образом из гуминовых кислот. Необходимо отметить, что под гумусом в этой работе понимаются гуминовые кислоты с катионообменными свойствами, развитие и значимость которых были поняты Фишером и Шрадером. В отличие от этого понятия в почвоведении под гумусом понимают все распадающееся и изменяющееся органическое вещество почвы, а не только формы превращения лигнина.

Пока большая часть остального органического вещества быстро разлагается и возвращается в кругооборот органического углерода, гуминовые кислоты из-за их большой химической стабильности выходят из этого кругооборота и в большом количестве накапливаются в природных образованиях (угольные залежи, почва лесов и плодородных земель, осадки морей и т. п.). Ваксман в книге «Гумус» [38] оценил количество гумуса в природе. По его мнению, количество углерода, органически связанного в гумусе, далеко превышает количество углерода, связанного в живых организмах. Если сравнить эти данные с новой оценкой «промышленных» запасов угля, сделанной Путнамом [18], то окажется, что количество биолитов, происходящих из гуминовых кислот, намного больше этих запасов. Отсюда следует, что большая часть органического вещества биосферы состоит из гуминовых кислот: можно оценить содержание углерода с органической (—C—C—) связью в биосфере:

в гуминовых кислотах	$\sim 60 \cdot 10^{11}\ m$
в живых организмах	$\sim 7 \cdot 10^{11}\ m$

Мы не относим к органическому углероду биосферы CO_2, содержащуюся в атмосфере, бикарбонатный запас морей и карбонатные минералы, так как они не имеют связанных друг с другом атомов углерода. Вернадский считал содержание углерода в живом веществе более высоким, и, по его мнению, оно не превышает $n \cdot 10^{13} - n \cdot 10^{14}\ m$ [36,1].

Весьма способствовало установлению представлений о природе гуминовой кислоты значительное развитие наших знаний относительно ионного обмена, которые начали накапливаться еще с середины прошлого века, когда Уай [39] и Томпсон [35] сделали свои открытия относительно плодородия почв. Борроумен [7] уже в 1931 г. использовал гуминообразные вещества для ионного обмена. Метод ионного обмена за последние десятилетия получил общую известность, он применяется и в лабораториях, и в промышленности. Это стало возможным благодаря установлению, хотя и приближенному, законов ионного обмена после получения синтетических ионообменивающих нерастворимых веществ, имеющих строго определенные свойства.

Ассоциация гуминовых кислот с катионами установлена уже давно (Ахард, Шпренгель, Берцелиус и т. д.), но несмотря на большое количество исследований, которые раскрыли «буферное» действие гумуса плодородной почвы по отношению к катионам (см. Ваксман [38, стр. 307—331],

а также Шеффер и Ульрих [20]), правильная интерпретация этого явления все же запоздала (Стадников, Коршев [22]).

Многочисленные исследования проводились для определения емкости ионообменной способности почвы по отношению компонентов, важных для растений (K, Na, Ca, NH_4 и т. д.). Противоречивость результатов объясняется либо неопределенностью состава используемого «гумуса» или почвы, либо различием в методе исследований и в интерпретации обнаруженных явлений. В частности, многие авторы не используют понятие фактора геохимического обогащения и не определяют его величину. Из физико-химических теорий связывания получают широкое распространение те, которые подтвердились для синтетических ионнообменных смол. Во всяком случае химикам-почвоведам хорошо известно сорбционное свойство гумуса по отношению ко многим катионам (см. [20], стр. 70—81).

Как известно, В. М. Гольдшмидт выполнил много спектральных определений для установления содержания следов элементов в углях и удивился большому числу элементов, для которых были найдены значительные по сравнению с кларком величины коэффициентов обогащения. Эти элементы относились к различным группам периодической системы, и из-за этого он не смог дать общего объяснения. Уран он не нашел, вероятно, из-за нечувствительности спектрального метода по отношению к этому элементу.

Если учесть все сказанное выше и правильно оценить значение этих фактов, то уже не будет казаться удивительным предположение о значительной роли гуминовых кислот в геохимическом обогащении некоторых многовалентных катионов. В литературе уже давно отмечены многочисленные случаи значительного обогащения катионами в природе, в частности, в органических веществах, содержащих гуминовую кислоту. Но знание этих ассоциаций осталось весьма неполным, особенно в отношении природы связи и ее численной характеристики (фактор геохимического обогащения и т. д.).

Гуминовые кислоты имеют решающее значение в биогеохимии для обогащения многовалентных катионов как из-за их распространенности и достаточно больших количеств, так и из-за их ионообменных свойств. Более полное определение этого значения требует расширенных исследовательских работ. Исследования, проделанные нами, можно считать только скромными первыми шагами по этому пути.

I. НОВЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА РОЛИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ОБОГАЩЕНИИ УРАНА

Мне хочется кратко суммировать результаты наших уже опубликованных исследований относительно накопления урана в торфах и в углях, дополняя их новыми, без сомнения доказывающими роль гумуса в этом процессе.

Еще в 1951 г. вслед за Хессом [12] и В. И. Вернадским [36] автор предположил, что связывание урана в углях Венгрии обусловлено теми же причинами, что и связывание урана в ископаемой древесине в прослоях колорадских песчаников, в шведских докембрийских сланцах, в сланцах кольма.

Представление Гольдшмидта [10] о накоплении элементов в микроколичествах живыми растениями и осаждении в них в виде нерастворимых соединений может быть правильным для многих элементов, но для урана оно кажется неправдоподобным (да и сам Гольдшмидт не предполагал этого). Казалось более вероятным связывание урана каким-нибудь органическим соединением в процессе углефикации растительного вещества.

Мои первые простые лабораторные опыты по сорбции показали способность торфа и лигнина связывать почти полностью катион уранила из водного раствора весьма слабой концентрации. Вначале я предположил, что в этом процессе играют роль какие-то особые соединения (например, таннинные или другие циклические соединения) и начал с ними экспериментировать. Однако после знакомства с работой Фишера и Шрадера [9] мое внимание привлекли гумусовые кислоты, составляющие большую часть торфа и лигнита. Оказалось, что после растворения в слабом

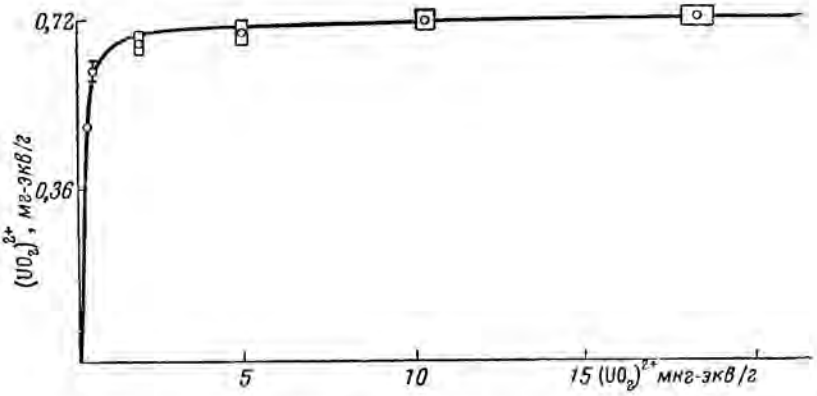


Рис. 1. Адсорбционная изотерма уранила на препарате гуминовой кислоты, выделенной из торфа. По осям абсцисс и ординат отложены, соответственно, концентрации катионов уранила в водной фазе и в гуминовых кислотах после установления равновесия

водном растворе NaOH гумусовых кислот из торфа или лигнита остаток теряет сорбционную емкость по урану, а гумусовые кислоты, осажденные кислотой из раствора гумата натрия, снова сорбируют катионы уранила. Отсюда следовало, что у нас нет оснований для того, чтобы придавать большое значение другим органическим веществам, присутствующим в торфе в большом числе, но в малых количествах.

Первые опыты, дающие качественное доказательство связывания катионов уранила на торфяных гумусовых кислотах, я проделал в 1951 г. [26, 27]. В 1952 и 1953 гг. лабораторные опыты по сорбции были переведены на количественную основу [28, 29, 30].

Обработкой бензолом и спиртом были удалены из торфа и лигнита битуминозные, смолистые и восковые вещества, также легко растворяющие фракции гуминовых кислот с низким молекулярным весом. Сорбированные катионы удалялись обработкой соляной кислотой.

Были определены изотермы сорбции, показывающие сорбционное равновесие урановых концентраций в смеси воды и торфа (рис. 1). По оси абсцисс отложена равновесная концентрация урана в воде, по оси ординат — она же в торфе. Целесообразнее всего определить изотерму при pH = 5, так как при pH $<$ 3 сорбция сильно понижается, а при pH $>$ 7 начинается растворение гуминовых кислот, особенно при наличии катионов щелочных металлов, и получается хорошо известная в природе коричневая вода с гуминовыми кислотами.

На сорбционной изотерме можно наблюдать две очень важные особенности: предел насыщения и крутой подъем начала кривой. Насыщение UO_2 биолитов с различным содержанием гуминовых кислот различно. В случае сухого торфа это — 2, лигнита — 0,5—0,7 *мг-экв/г* UO_2. Эти результаты находятся в хорошем согласии со значениями обменной емкости для гуминовых кислот других катионов, которые были установлены почвоведами. Удивительна большая начальная крутизна изотермы, которая

является, по сути дела, причиной огромного геохимического значения процесса. Начальная крутизна примерно 10 000 : 1, и в дальнейшем это отношение мы будем называть фактором геохимического обогащения. Замечательно, что такой фактор обогащения наблюдается даже при очень малых концентрациях урана, не в пример химическим процессам осаждения, в которых ниже определенного предела не получается осадок и продукты реакции остаются в растворе до тех пор, пока концентрация не превысит значения полной растворимости. В случае гуминовых кислот имеем характерный процесс ионного обмена: полимеризованная гуминовая кислота с высоким молекулярным весом нерастворима и до, и после сорбции урана из воды. Фиксация катионов уранила на этой нерастворимой основе делает возможным 10 000-кратное обогащение.

Феноменологическое описание сорбционных явлений хорошо удается на основе предположений Лангмюра о природе адсорбции. Следующая формула, как показали графическая и расчетная проверки, хорошо описывает экспериментальные результаты [28].

$$N = N_\infty \frac{ac}{1 - ac}, \qquad (1)$$

где N_∞ — емкость данного торфа при насыщении, *мг-экв/г*;
c — равновесная концентрация ионов уранила в воде, *мг-экв/г*;
N — равновесная концентрация ионов уранила в торфе;
a — постоянный коэффициент, характеризующий торф.

Как видно, торф может быть охарактеризован двумя числами. Одно из них — N_∞, соответствует сорбционной емкости, установленной почвоведами, другое — a, но вместо него целесообразно в геохимии использовать $N_\infty \cdot a$ и называть его «фактором геохимического обогащения». Это вытекает из следующих соображений.

Торф с обменной емкостью 2 *мг-экв/г* в случае насыщения может связывать 20% урана. Концентрация урана в естественных водах и в биолитах весьма низкая (порядка 0,01%). В природе сорбция всегда приурочена к начальной крутой части изотермы; это означает, что с точки зрения геохимии имеет значение только фактор обогащения, а не сорбционная емкость. Формула (1) в случае низких концентраций ($ac \ll 1$) переходит в другую формулу:

$$N = C \cdot N_\infty \cdot a, \text{ если } ac \ll 1.$$

Фактором геохимического обогащения называется отношение концентраций урана в торфе и в воде в случае равновесия.

$$\text{Фактор геохимического обогащения} = \frac{N}{c} = N_\infty \cdot a \qquad (2)$$

Эта формула весьма удобна для описания явлений. Разумеется, они могут описываться и другими формулами, используемыми для характеристики процессов с катионообменными смолами. Если считать реакцию между гуминовой кислотой (H-гумат) и катионом уранила обратимой, то можно написать следующее уравнение закона действующих масс:

$$H_2^{1+} = \text{гумат} + (UO_2)^{2+} \rightleftarrows (UO_2)^{2+} = \text{гумат} + 2H^{1+}.$$

Условием равновесия является равенство скоростей реакции в обоих направлениях:

$$(h) \cdot c = \text{const} \cdot N \cdot (H^{1+})^2,$$

где (h) и (H^{1+}) обозначают соответственно молекулярную концентрацию гуминовых кислот и водорода, значения N и c не изменились. Отсюда:

$$\frac{N \cdot (H^{1+})^2}{c\,(h)} = \text{const}. \qquad (3)$$

Фактор геохимического обогащения для весьма малых концентраций может быть получен и из химического равновесия. В этом случае $(h)=\text{const}$, так как количество гуминовых кислот, связанное $(UO_2)^{2+}$, пренебрежимо мало по отношению к общему количеству гуминовых кислот. Точно так же $(H^{1+}) = \text{const}$, так как она определена pH воды (количеством углекислоты и т. д.), а освобождаемое ураном из гуминовых кислот количество H^{1+} не изменяет его заметно.

При этих условиях N/c в (3) является постоянным (и для данной гуминовой кислоты характеризует сорбцию $(UO_2)^{2+}$) и равным фактору геохимического обогащения, определенному по (2).

Во всяком случае используемое мною уравнение изотермы Лангмюра хорошо описывает процесс до насыщения. Из этого можно сделать следующий вывод: 1) сорбционная емкость является конечной и имеет насыщение (это хорошо известно для других катионов из почвоведения); 2) сорбционный процесс является обратимым.

В последнем мы убедились экспериментально, используя метод радиоактивных индикаторов. Сорбированные катионы уранила могут быть заменены другими катионами. Имея короткоживущие радиоактивные индикаторы ториевого ряда (например, UX_1), мы могли установить динамичность сорбционного равновесия экспериментальным путем. Сорбированные катионы находятся в постоянном обмене с неадсорбированными катионами, находящимися в воде. Катион Th^{4+} сорбируется сильнее катиона $(UO_2)^{2+}$.

Приведенное феноменологическое описание и определение фактора геохимического обогащения не содержит теоретических представлений о форме химической связи катиона уранила с гумусом. В принципе она может быть гетерополярной обменной ионной связью между катионом и отрицательным ионным зарядом большой нерастворимой молекулы гуминовой кислоты. Можно также представить органическую комплексную связь [2] обратимой и обменной. Изложенные выше рассуждения и эмпирические наблюдения, а также вытекающие геохимические выводы остаются в силе независимо от характера связи. При исследовании физико-химической проблемы связи целесообразнее рассмотреть также сорбцию других катионов на гуминовых кислотах.

Успехи исследований химической структуры гуминовых кислот в последние десятилетия дают возможность характеризовать их следующим образом [9, 38, 20].

Гуминовые кислоты возникают из лигнита и соответственно имеют полициклический остов. Это обеспечивает им большую химическую стабильность, так как этот остов в бедной кислородом среде (под водой, под почвой) не разлагается бактериями и грибками, обычно быстро разлагающими другие растительные остатки. С этим остовом связаны простые полярные группы, среди которых в первую очередь карбоксильные и гидроксильные группы имеют кислый характер. Карбоксильные группы диссоциируют примерно в той же области pH ($\sim$ 5), в которой происходит и сорбция урана. В отличие от этого гидроксильные группы диссоциируют только при более высоких pH ($\sim$ 9—10), когда гуминовые кислоты уже пептизируются, переходят в раствор под влиянием щелочных катионов.

Катионообменные свойства гуминовых кислот весьма подобны свойствам синтетических катионообменных смол карбоксильного типа. Только необходимо учитывать следующие количественные и качественные преимущества синтетических смол.

1. Синтетические смолы растворимы в более узких пределах значения pH, чем гуминовые кислоты.

2. Они диссоциируют в той же области pH, где и гуминовые кислоты, но коэффициент диссоциации смол более определен, так как на коэффи-

циент диссоциации гуминовых кислот влияют, более или менее, и различные соседние полярные группы (—OH, —CH_3 и т. д.).

3. Синтетические смолы имеют несколько бóльшую емкость.

Нами было проделано большое количество опытов элюции на ионообменных колонках гуминовых кислот методами, принятыми при работе с синтетическими смолами. Результаты получились такие же, как и с синтетическими смолами.

Построение геохимической теории на основании опытов может казаться чуждым и необоснованным полевому геологу или минералогу, привыкшему наблюдать вещество в его естественном состоянии. Могут сказать, что условия обогащения ураном в природе во многом отличаются от условий лабораторных опытов по сорбции с малыми количествами относительно чистых препаратов гумусовых кислот. В самом деле, такая аргументация может часто оказаться справедливой. Лабораторное осуществление процессов, самопроизвольно происходящих в природе, в общем случае имеет большие препятствия. Самое большое из них — медленность геохимических процессов в природе, их длительность во времени. Нельзя ставить лабораторные опыты, протекающие за тысячи или миллионы лет. К счастью, сорбция катионов на гуминовых кислотах не такой медленный процесс. Она происходит за секунды и минуты, что делает возможным экспериментальное наблюдение и численное определение фактора геохимического обогащения. Поэтому лабораторное исследование этого процесса обосновано.

В последние годы наши опыты были дополнены наблюдениями и экспериментами, проделанными в природных условиях. Нам хотелось изучить концентрации урана в естественных поверхностных водах области, где нет промышленных обогащений урана и даже безнадежной с этой точки зрения.

В связи с этим мы изучили при помощи флюоресценции перла из сплава NaF [31] содержание ионов уранила примерно в 800 источниках и колодцах в области площадью около 15 000 $км^2$, включающей горы Земплен и их подножие (паннонские залежи) в северо-восточной части Венгрии. Статистическое распределение по сути дела дает тот «фон», который получается при поисках урана гидрогеологическими методами. Такие исследования в большом числе проводятся во всем мире [16, 17], например, в Советском Союзе Сауковым [19]. Наше внимание не было сосредоточено на ореолах урана и местных аномалиях; нами были отобраны пробы с большой территории (15 000 $км^2$). Статистическое распределение содержаний урана в воде варьирует от нуля примерно до 100 $мг/т$. Такая высокая концентрация встречалась относительно редко (несколько раз из 800). Максимум кривой распределения находится около концентрации 1—10 $мг/т$, которые встречались чаще всего.

Большие отличия содержаний урана в близко расположенных, на вид одинаковых паннонских слоях, где скрытые подземные концентрации урана исключены, нам казались непонятными. Мы предполагали, что размеры зерен или удельная поверхность почвы является решающим [32, 21], но полностью это не подтвердилось.

К сожалению, в этой области нет торфяных залежей, соприкасающихся с водами, содержащими большие концентрации урана, которые позволяли бы наблюдать обогащение урана в природных условиях. Поэтому был проделан следующий опыт: моя сотрудница Ева Хорват [13] поместила 2 $г$ торфа в сетчатом мешочке из нейлона на несколько недель в воду колодца с содержанием урана почти 100 $мг/т$. В результате опыта было обнаружено обогащение ураном в 3000 раз, хотя часть гуминовых кислот была растворена из мешочка, так как pH воды был 7. Возможно, что эти опыты были излишни, потому что в США нашли залежи торфа, через которые протекают воды, содержащие уран, и в настоящее

время происходит обогащение торфа ураном [37]. Отсутствие радиоактивного равновесия между ураном и его продуктами распада и незначительность гамма-излучения указывает на свежесть обогащения. (Количество урана в торфе необходимо определять прямым химическим анализом, так как радиометрические измерения в этом случае не дают верных значений. По таким же причинам новое обогащение урана может быть не замечено исследователями, использующими радиометрический метод.) Подобные обогащения урана были установлены также Армандсом [6] на севере Швеции. Воды нескольких источников протекают вначале через толстый слой аркозового моренного песка, а потом через торфяные залежи около Масугнсбина (в 100 *км* к юго-востоку от Кируна). Эти наблюдения весьма интересны для обоснования теории гуминовых кислот. По анализам Армандса концентрация урана в этих источниках ~ 100 *мг/т*, в торфе 900 *г/т*, т. е. наблюдается обогащение примерно в 9000 раз, что находится в согласии с моими лабораторными опытами. В некоторых частях торфа концентрация урана достигает 3%. Только из одного источника торфяные залежи сорбируют 6 *кг* урана за год.

Из 226 источников, исследованных Армандсом, концентрация урана в воде 4 источников была 730 *мг/т*, в 32—15—100 *мг/т*, в воде 190 источников — 6 *мг/т*. Армандс проделал также опыты по выделению урана из дробленого гранита и других местных пород бикарбонатной водой. Результаты этих опытов хорошо согласуются с активностями, найденными в источниках, а также с нашими опытами по выделению урана (см. ниже).

Весьма интересные геохимические наблюдения Армандса находятся в наилучшем соответствии с лабораторными опытами по сорбции на гумусовых кислотах и наблюдением природных процессов и подтверждают предположение о роли гуминовых кислот в концентрации урана. В последние годы стали известны и многие другие геологические доказательства и опыты по сорбции. Здесь напомним только отличную обзорную работу Вайна [37], посвященную этим проблемам.

Нас еще занимает вопрос переноса и растворения урана. Очевидно, что причиной незначительности сорбции является низкое содержание урана в естественных водах (т. е. медленность выделения урана из минералов), так как гуминовые кислоты — самые распространенные вещества в биосфере и благоприятное pH также возникает в водах, пропитывающих торфяные залежи.

Под моим руководством Ева Хорват [14] провела экспериментальное исследование растворения урана из главных магматических минералов, являющихся исходным веществом также и кластических отложений. Приготовлялись искусственные протолочки различных пород — гранита, андезита и риолита. Протолочки имели разный размер зерен. Полученная

Таблица

Растворение урана в слабом растворе бикарбоната натрия (2 *г/л*) из магматических пород различной зернистости за 3 часа

Порода	U, *г/т*	Размер зерна, *мм*	Содержание урана в воде, *мг* UO_2/m
Гранит	3,9	5—10	22,0
		<0,2	64,0
Андезит	1,8	5—10	0,58
		<0,2	1,10
Риолит	2,7	5—10	12,0
		<0,2	31,0

дробленая проба в течение трех часов перемешивалась с водой, содержащей немного бикарбоната, при комнатной температуре и обильном аэрировании. Следы растворенного урана определялись методом флюоресценции перла из сплава NaF. Не излагая результаты более подробно, можно сделать следующие выводы:

а) растворение урана из разных пород сильно отличается; например, концентрация урана в воде с гранитной пробой в 50 раз превышала концентрацию урана в воде с андезитом;

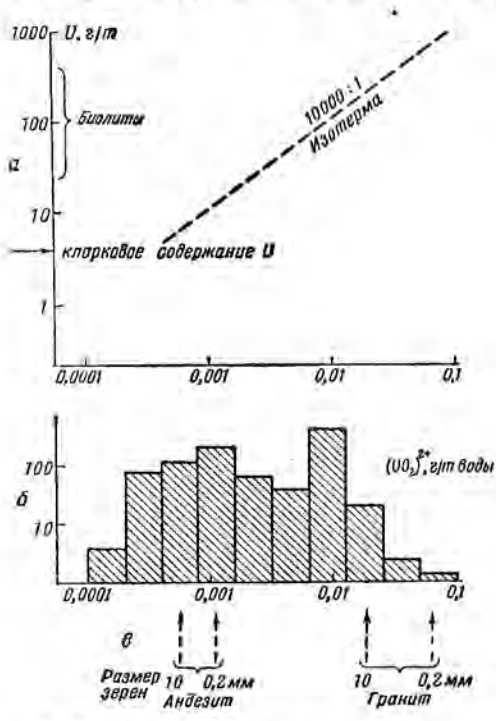


Рис. 2. Результаты трех опытов по выяснению причин различного содержания урана в биолитах

а — изотерма сорбции $(UO_2)^{2+}$ на гуминовых кислотах лигнита показывает зависимость содержания урана в биолитах(по оси ординат) от меньшей в 10 000 раз концентрации урана в естественных водах (по оси абсцисс); *б* — статистическое распределение содержания $(UO_2)^{2+}$ в естественных водах северо-восточной части Венгрии (были проанализированы 800 источников на территории 15 000 км²); *в* — концентрация $(UO_2)^{2+}$, полученная при извлечении его в течение 3 час. из дробленых проб андезита и гранита (для случаев с максимальным размером зерен 10 и 0,2 мм) водой с концентрацией $NaHCO_3$ 2 г/л (измерение Е. Хорват)

б) повышение концентрации бикарбоната способствует растворению;

в) растворение урана возрастает при увеличении удельной поверхности материала, т. е. при уменьшении средних размеров зерен, но медленнее значения, рассчитанного Шерфом и Салаи [32];

г) концентрация урана в воде с андезитом соответствует его концентрации в природных водах с наименьшим содержанием урана, а в воде с гранитом — более высоким содержаниям урана. Эти данные приведены в таблице.

Видно, что из кислых магматических пород выделяется примерно в 50 раз бóльшее количество урана, чем из андезита, несмотря на то, что отношение содержания урана в материнских породах всего 2 : 1. В естественных условиях концентрация урана 100 *мг/т* получается при прохождении воды через мелкозернистый детритус, образованный косвенно или непосредственно из кислых магматических пород. Причину такого различия в растворении урана из гранита и андезита мы не знаем. Она заключается не в различии концентраций урана в этих породах, а, по-видимому, в способе связи урана в кристаллической решетке.

Основные этапы геохимического переноса, приводящего к естественному обогащению урана в биолитах, в настоящее время в основных чертах представляются известными. На рис. 2 приведены концентрации урана, установленные в лабораторных опытах по сорбции, в биолитах, а также найденные в естественных водах. Также изображена начальная часть изотермы, соответствующей 10 000-кратному обогащению. В природе обогащение ураном не происходит полностью — оно всегда приурочено к начальной части изотермы, так как сорбированное количество урана составляет только малую долю от того его количества, которое может

быть сорбировано (например, торф может сорбировать 10—30% урана при полном насыщении сорбционного объема). Причиной незначительного обогащения является не большее или меньшее содержание гуминовых кислот в биолитах, а всегда медленность процесса растворения урана из минералов. Внизу рис. 2 показаны результаты опытов по искусственному растворению урана из магматических минералов. Изотерма образует как бы фазовую диаграмму равновесного содержания урана в воде и в торфе.

Рис. 3 представляет собою схематическое, весьма упрощенное изображение основных фаз геохимического переноса урана, а также дает их количественную характеристику. Конечно, мы должны отдать себе отчет в том, что процесс в природе проявляется не при таких простых, чистых условиях, а всегда в своем разнообразии, но, несмотря на это, порядок чисел, характеризующих обогащение, правилен. Примерно 10 000-кратный фактор обогащения достаточен при концентрациях урана в водах 30—100 *мг/т* для возникновения обогащений, найденных в природе в биолитах. Для возникновения найденного обогащения через 1 *т* торфа должно протечь примерно 1000—10 000 *т* воды. В геологических масштабах это произойдет за весьма короткий срок,— за десятилетия или столетия. Одновременно в торфе осаждаются и другие минералы, над ним располагаются покрывающие слои. За тысячи лет углефикации в определенных физико-химических условиях возникнет вторичная урановая минерализация. Итоги лабораторного моделирования вторичной минерализации сомнительны из-за невозможности продолжать эксперимент столь длительное время. Поэтому приходится опираться на наблюдения минералогов.

Было также исследовано влияние окислительных и восстановительных условий на связывание урана гуминовыми кислотами. Из исследований моего сотрудника Э. Брюхера [8] следует, что после обычного восстановления катиона $(UO_2)^{2+}$ до U^{4+} уран значительно прочнее связывается гуминовыми кислотами. По всей вероятности, фактор обогащения U^{4+} подобен фактору для иона Th^{4+}, но он пока численно не определен. Далее, связанный на гуминовых кислотах U^{4+} освобождается с минеральными кислотами (HCl) в виде U^{4+}, т. е. сорбционная связь не превращает его в $(UO_2)^{2+}$. Примененные нами препараты гумусовых кислот, приготовленные из торфа, не производят даже в следах восстановительное действие на катионы $(UO_2)^{2+}$. Во всяком случае эти исследования показывают, что гумусовые кислоты связывают уран даже в сильно восстановительных условиях.

II. ВОЗМОЖНАЯ ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В СОРБЦИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТИОНОВ

Давно известно из почвоведения, что гуминовые кислоты могут связывать различные катионы (Na, K, NH_4 и т. д.) [38, 20]. Первыми нашими опытами также была показана возможность связывания, кроме $(UO_2)^{2+}$ и Th^{4+}, многих других катионов [28]. Давно известно также коллоидальное взаимодействие растворимых водой гуминовых кислот с $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$. Кавамура уже в 1930 г. получил кривые для бария, подобные изотермам, но он не ввел понятие «фактор геохимическог о обогащения» [15]. Доппле-рит, содержащий главным образом кальций и магний, но, кроме них, также железо и другие металлы, образуется при взаимодействии растворенных в воде гуминовых кислот (с низким молекулярным весом) с кальцием и другими ионами. Тухолит является гуматом в основном редкоземельных и часто радиоактивных элементов: только в этом случае не гуминовые кислоты собирают катионы, а, наоборот, растворенные гуминовые кислоты выделяются на минералах. В литературе отмечалось много примеров точно не объясненных ассоциаций катионов с торфом и углями. Большинство

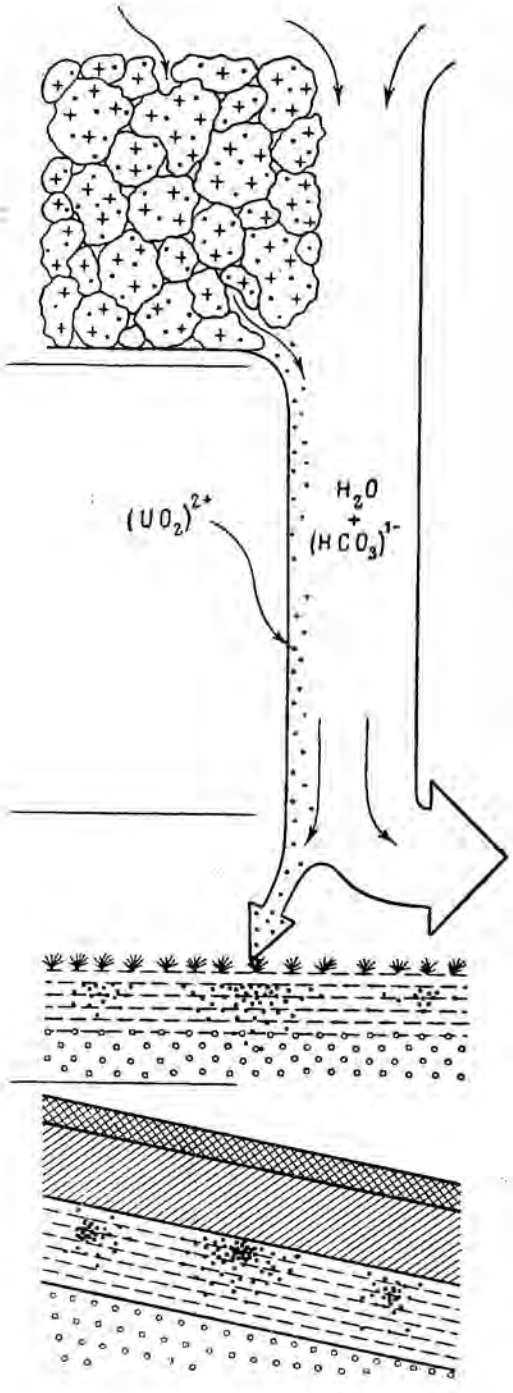


Рис. 3. Схематическое изображение основных фаз обогащения урана на гуминовых кислотах

I фаза. Растворение, мобилизация. Мелкозернистый песок или детрит гранита, риолита, туфового риолита и т. д. в состоянии химического разложения, $C_{уран} > 4$ *г/т*. Уран растворяется $(HCO_3)^{1-}$ воды в виде $(UO_2)^{2+}$

2 фаза. Миграция. Одна тонна воды переносит 100 *мг* катиона $(UO_2)^{2+}$ к торфяным залежам, содержащим гуминовые кислоты

3 фаза. Сорбционное связывание, обогащение. Гуминовые кислоты сорбируют катионы $(UO_2)^{2+}$ из воды в соответствии с фактором обогащения 10 000 : 1 (гумат уранила). Содержание $(UO_2)^{2+}$ в органическом веществе повышается до 100—1000 *г/т*

4 фаза. Вторичная минерализация. Богатый гуминовыми кислотами слой торфа покрывается другими слоями. Обугливание, превращение торфа в ископаемое. Местные миграции и местные обогащения. Вторичная минерализация

микроэлементов, найденных Гольдшмидтом в углях [11], являются катионами, хотя, без сомнения, имеются и анионы, для которых обогащение никоим образом не может быть достигнуто при катионообменном процессе (B, Si и т. д.). Недавно Манская и др. [3] показали, что германий также активно связывается на гумусе [1], по их мнению, по типу комплексной связи. Еще не выяснено, каким образом, германий переносится, имеется ли комплексное его соединение, способное к миграции в естественных водах. По нашим опытам анионы не связываются гуминовыми кислотами даже в следах.

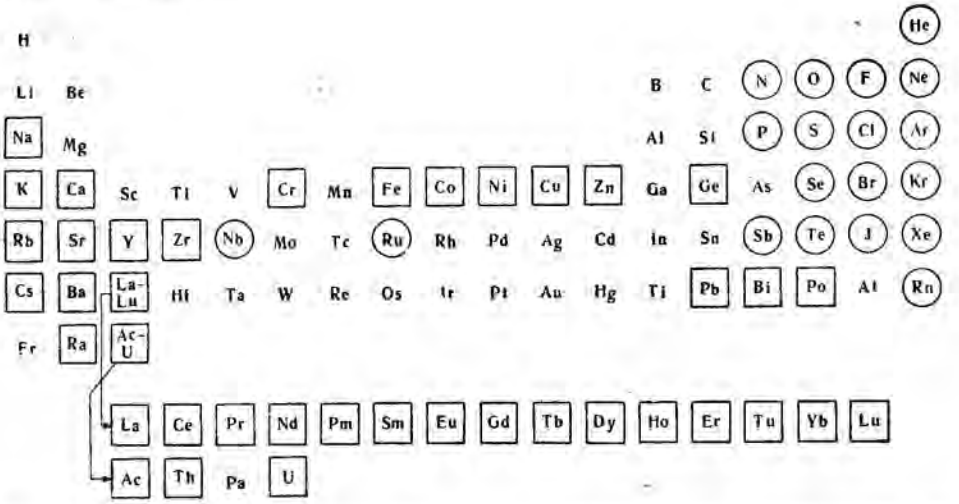


Рис. 4. Расположение элементов, показывающих обогащение на гуминовых кислотах, в периодической системе. Элементы в квадратах сорбируются, в кружочках не сорбируются, остальные не исследовались

Последовательность элюции ряда катионов на гуминовых кислотах была установлена еще в 1953 г. Ковачем [28] хроматографическим методом. Сабо [24] сняла сорбционные изотермы для нескольких катионов (Ni^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Fe^{3+}, Th^{4+}) и определила для них приближенные значения факторов геохимического обогащения. Факторы обогащения Th^{+4} и La^{+3} в два раза больше, чем для иона (UO_2^{2+}). Это позволило мне понять, почему нерастворимые большие молекулы гуминовых кислот или соответствующим образом подготовленные торфы очень хорошо связывают продукты деления урана из сбросных вод ядерной промышленности и в природе также играют подобную роль. В самом деле, наши исследования с М. Силади [33, 34] показали, что большинство продуктов деления урана и среди них биологически особенно опасные Sr^{90} и Cs^{137} с большими периодами полураспада связываются гуминовыми кислотами. Не связываются продукты деления с анионным характером, среди них J^{1-}, Nb^{+5}, Ru, Te, Se и т. д., которые могут регистрироваться радиологическими методами даже в следах. Эти исследования пока не окончены, поскольку существует большое число продуктов деления.

В последнее время сорбция редкоземельных элементов гуминовыми кислотами была рассмотрена Чувелевой, Назаровым и Чмутовым [4, 5]. Сорбция ими считается селективно-комплексной.

На рис. 4 в виде периодической системы обобщены наши результаты и результаты других авторов.

[1] В работе указанных авторов [3] речь идет об активном связывании германия органическим веществом торфа.— *Прим. ред.*

Ниже приведена полученная нами приближенная последовательность сорбции; отметим, что она точно так же, как и у синтетических ионообменных смол, зависит от концентрации ионов и pH раствора

$$Fe^{+2} < Cu^{+2} < (UO_2)^{+2} < Fe^{+3} < Y^{+3} < La^{+3} < Th^{+4} < Zr^{+4};$$
$$Li < Na < K < Rb < Cs;$$
$$Ga < Sr < Ba < Ra.$$

Такая последовательность обмена верна для очень слабых растворов HCl и малых значений сорбции. Это дает также примерную последовательность значений геохимического фактора обогащения.

Исследования физико-химической природы сорбции проводятся в настоящее время. Судя по всем нашим опытам, сорбция обусловлена катионным обменом и зависит от степени гидратации катиона. Гидратированные катионы, конкурирующие с H^{1+} и другими катионами, связываются нерастворимыми, труднодиссоциирующими гуминовыми кислотами (обладающими большим молекулярным весом) как анионом. Возникающие между ними связи — в первую очередь гетерополярные электростатические.

То, что связывание различных элементов гуминовыми кислотами очень распространено, заставляет нас признать геохимическое значение этого процесса. С другой стороны, возникает вопрос, почему не находили до сих пор в природе минералы, имеющие гуматный характер, т. е. связанные с сорбцией на гуминовых кислотах, в большем числе и разнообразии. Они наверняка существуют. Эти представления показывают, что гуминовые кислоты могут иметь большое значение при обогащении ионами положительных двух-, трех-, четырехвалентных элементов, и это должно быть учтено при геохимических исследованиях. Гольдшмидт еще в 1937 г. указал, что в русских и немецких битуминозных медистых сланцах имеются те же ассоциации элементов, что и в углях и гумусовых почвах [10, стр. 671]. По всей вероятности, возникновение некоторых органических, богатых гуминовыми кислотами минералов имеет такое же объяснение. Точно так же присутствие в углях микроэлементов в двух — четырехвалентных формах, способных к переносу, обусловлено сорбцией их катионов на гуминовых кислотах.

Хорошим примером трудности возникновения в природе подобных осадочных минералов, богатых в лабораторных опытах хорошо сорбируемыми катионами, могут служить минералы урана и тория. Как указывалось выше, основной причиной этого является трудность выделения из первичных минералов, а не отсутствие гуминовых кислот. Если естественные воды содержали бы различные катионы, даже редких элементов и металлов, в бо́льших концентрациях, тогда любая торфяная залежь являлась бы весьма интересной и разнообразной коллекцией как с научной, так и с практической точки зрения. К сожалению, распространенность большинства элементов (их кларки) мала, и, кроме этого, они прочно связаны в кристаллической структуре минералов и извлекаются оттуда естественными водами весьма медленно. Характерно в связи с этим геохимическое поведение Th^{4+}, (содержащегося в материнских минералах в изоморфной смеси с U^{4+}), кларк которого в три-пять раз выше, чем кларк урана и который имеет больший фактор обогащения ($\sim 20\,000$), чем у катионов уранила. Несмотря на все это, торий почти не встречается в биолитах, так как имеет весьма низкую подвижность в естественных водах: в этом и заключается причина меньшего, чем у урана, обогащения. Пока U^{4+} на поверхности минералов под влиянием воды и кислорода окисляется в катион U^{6+}, который в виде $(UO_2)^{2+}$ хорошо растворяется и имеет большую подвижность при различных pH воды, Th^{4+} не окисляется и подобно U^{4+} имеет маленькую подвижность в природе.

Очевидно, что фактор геохимического обогащения также весьма мал для некоторых элементов, например, для щелочных металлов. Прежде всего необходимо определить фактор геохимического обогащения всех катионов в лабораторных опытах, потом необходимо рассмотреть формы и концентрационные пределы переноса данного катиона в естественных водах. Перемножением максимальной концентрации в естественных водах на фактор геохимического обогащения получаем максимальную концентрацию, ожидаемую в торфах. По новым аспектам еще понадобятся обширные исследования, на основании которых мы сможем определять только фактор обогащения.

Рассматривая будущее немного оптимистически, хочется верить, что биогеохимия, важность и перспективу которой Вернадский познал одним из первых, возможно, разовьется в новом направлении. Материя живого растения действует в великой лаборатории природы и после его смерти, потому что часть мертвого растительного вещества в виде гуминовых кислот создает дальнейшие обогащения. По пути познания этого сделаны первые шаги.

Институт ядерных исследований Венгерской Академии наук, Дебрецен

Литература

1. В. И. Вернадский. Избр. соч., т. 1. Изд-во АН СССР, 1954, 189 и 210.
2. С. М. Манская, Т. В. Дроздова, М. Р. Емельянова.— Геохимия, 1956, № 4.
3. С. М. Манская, Т. В. Дроздова, Р. П. Кравцова, К. И. Тобелко. К биогеохимии германия.— Геохимия, 1961, № 5.
4. Е. А. Чувелева, П. П. Назаров, К. В. Чмутов. Изучение ионообменной сорбции радиоэлементов почвами. 1. Сорбция радиоцерия черноземом.— Ж. физ. хим., 1962, 36, 825.
5. Е. А. Чувелева, П. П. Назаров, К. В. Чмутов. Ж. физ. хим., 1962, 36, 1378.
6. G. Armands. Geochemical prospecting of a uraniferous bog deposit at Masugnsbyn, Northern Sweden. Publ. N AE-36, AB Atomenergi Stockholm, 1961.
7. G. Borrowman. U. S. Patent, Feb. 24, 1931, 1, 793, 670.
8. E. Brücher. ATOMKI Közlemények, 1961, 3, N 1, 11.
9. F. Fischer, H. Schrader. Brennstoff-Chem., 1921, 2, 37.
10. V. M. Goldschmidt. J. Chem. Soc., 1937, 1, pt 1, p. 655—678.
11. V. M. Goldschmidt. Rare elements in coal aches.— Industr. Engng. Chem., 1935, 27, 1100.
12. F. Hess. Econ. Geol., 1914, 9, 686.
13. E. Horváth. ATOMKI Közlemények, 1960, 2, N 2, p. 177—183.
14. E. Horváth. Диссертация ATOMKI Közlemények (в печати).
15. K. Kawamura. Adsorption by humic acid.— J. Phys. Chem., 1930, 30, 1364—1388.
16. Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy. 1955, v. 6, Geneva, U. N.
17. Proc. Sec. U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, 1958, v. 2, Geneva. U. N.
18. P. Putnam. Energy in the future. D. Van Nostand, N. Y., 1953, p. 126, 133, 260.
19. A. A. Saukoff. Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, 1958, v. 2, Geneva., U. N. P/626, p. 756—759.
20. F. Scheffer, B. Ulrich. Humus und Humusdüngung Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde, T. III, Bd. 1, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1960.
21. E. Scherf, Gy Meszéna. ATOMKI Közlemények, 1960, 2, N 2, p. 109—144.
22. G. Stadnikoff, P. Korschew. Zur Kenntnis der Huminsäuren.— Kolloid.-Z., 1929, 47, 136—141.
23. G. Stadnikoff, P. Korschew — Kolloid-Z., 1935, 71, 206—214.
24. I. Szabó. Kationok adszorpciójá humusz preparátumon. Magyar tud. akad. Mat. és Fiz. oszt. Közl., 1958, VIII/3, 393.
25. A. Szalay, A. Földvári. Közetek radiológiai vizsgálata.— Magyar tud. akad. Mat. és Term. tud. oszt. közl., 1951, I. köt. 1.60—72. old.
26. A. Szalay. Hazai köszenek radiológiai vizsgálata.— Magyar tud. akad. Müsz. oszt. közl., 1952, 5. köt., N 3.

27. A. Szalay, The enrichment of uranium in some brown coals in Hungary.— Acta geol. hung., 1954, 2, p. 299—311.
28. A. Szalay. Vizsgálatok nagy atomsulyu kationok adszorpciójára humusz kolloidokon.— Magyar tud. akad. Mat. és Fiz. oszt. Közl., 1954, 4. köt., p. 327—342.
29. A. Szalay. The role of humus in the geological enrichment of U in coal and other bioliths.— Acta phys. Acad. scient. hung., 1957, 8, Fasc. 1—2, p. 25—36.
30. A. Szalay. The significance of humus in the geochemical enrichment of uranium. 2nd U. N. Geneva Conf. P/1731, v. 2, p. 182—186. U. N. Genevam., 1958.
31. A. Szalay. Vizsgálatok Keletmagyarország vizeinek radioaktivitásáról.— Acta Univ. debrecen., 1961, 7/2, p. 45—51.
32. A. Szalay, E. Sherf. ATOMKI Közlemények, 1960, 2, N 2, p. 71—107.
33. A. Szalay, M. Szilágyi. Vizsgálatok egyes uránhasadási termékek adszorpciójára humusz preparátumon.— Magyar tud. akad. Mat. és Fiz. oszt. Közl., 1961, 11/1. 47.
34. A. Szalay, M. Szilágyi. Investigations concerning the retention of fission products on humic acids.— Acta phys. hung., 1961, 13/4, 421.
35. H. S. Thompson. J. Roy. Agric. Soc. Eng., 1850, 11, 68.
36. V. I. Vernadsky. Geochemie in ausgewählten Kapiteln. Acad. Verlagsges., Leipzig, 1930, S. 267.
37. J. D. Vine. Geology of uranium in coal carbonaceous rocks.— Geol. Surv. Profess. Paper 356— D. U. S. 1962.
38. S. A. Waksman. Humus, p. XII. The Williams and Wilkins Company, Baltimore, USA, 1938.
39. J. T. Way. J. Roy. Agric. Soc. Eng., 1850, 11, 313.
40. J. T. Way. J. Roy. Agric. Soc. Eng., 1852, 13, 123.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина

О МИГРАЦИИ ГАЛОГЕНОВ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

«История химических элементов в земной коре может быть всегда сведена к их разнообразнейшим движениям, перемещениям, которые мы в геологии будем называть миграциями».

В. И. Вернадский, 1934 г.

Галогены — фтор, хлор, бром и йод, 9, 17, 35 и 53 элементы седьмой группы периодической системы Д. И. Менделеева — типичные элементы осадочной толщи земной коры. Они всегда встречаются во всех типах осадочных пород, в водах морей, озер и рек, в атмосфере и атмосферных осадках.

А. Е. Ферсман считает наиболее обоснованными следующие весовые кларки для четырех галогенов [11] в земной коре: F — 0,08; Cl — 0,2%; Br — 0,001%; J — $1{,}10^{-4}$%. Однако Ферсман указывает, что для фтора, брома и иода у различных авторов имеются очень большие разногласия в цифровых данных, и приведенные значения кларков требуют уточнений. При этом отметим, что кларки Ферсмана относятся к земной коре в целом, а не к толще осадочных пород, на которые цифровые значения кларков для земной коры не могут быть перенесены механически.

Так, В. В. Данилова [7] приводит для фтора в осадочных породах кларк $2 \cdot 10^{-2}$%, а Бене [12] для хлора и брома в магматических и осадочных породах указывает содержания:

	Cl, %	Br, %
Эруптивные породы . .	0,0150	0,00031
Осадочные породы . . .	0,0154	0,00039

Таким образом, кларки для галогенов в осадочных породах нельзя считать окончательно установленными. Однако можно с достаточной обоснованностью принять следующий порядок содержания галогенов в земной коре и в осадочных породах: $Cl \geqslant F > Br > J$, причем наименее ясно соотношение хлора и фтора.

При накоплении и миграции галогенов в толще осадочных пород основное значение имеют следующие их свойства: 1) очень хорошая растворимость хлоридов, бромидов и иодидов щелочных и щелочноземельных металлов и гораздо более низкая растворимость фторидов; 2) ярко выраженное состояние рассеяния для иода и тесная связь иода (и брома) с живым веществом, которое является главным переносчиком иода в процессах его миграции, как на это указывал еще академик В. И. Вернадский. Важная роль живого вещества в процессах накопления иода (и брома) подтверждается и работами последних десятилетий [3, 4, 9]. Отсюда следует, что в биосфере содержание иода и брома может отклоняться от кларков для земной коры, так же как и соотношения между хлором, иодом и бромом.

Как известно, существует огромная разница в концентрациях хлора, брома и иода в морской воде и в пресных водах поверхности. Она особенно велика для концентраций хлора и брома, которые в морской воде на три порядка выше, чем в пресной. Разница в концентрациях иода несколько сглажена за счет энергичного потребления иода организмами. Еще выше концентрации галогенов в подземных пластовых водах, формирующихся на значительных глубинах, в условиях изоляции от земной поверхности. В этих водах концентрации хлора нередко достигают 14%, брома — $n \cdot 10^{-1}$% и иода — $n \cdot 10^{-3}$%. Примечательно, что в этих рассолах очень часто отношение Cl/Br близко, но несколько ниже, чем в морской воде: в морской воде оно равно 293, в подземных рассолах оно обычно понижено до 200—260 и иногда и еще ниже. Отклонение дают воды, образующиеся при размывании отложений каменной соли: в таких водах отношение Cl/Br обычно резко повышено.

Из сказанного следует, что условия осадкообразования (морские — пресноводные) могут оказать весьма существенное влияние на содержание галогенов в осадочных породах. Но не менее важны и последующие фазы существования осадочной породы. В одних случаях толща пород позднейшими тектоническими процессами может быть выведена на земную поверхность и подвергаться промыванию и выщелачиванию поверхностными пресными водами. В других случаях породы остаются погребенными на значительных глубинах и приходят в соприкосновение с формирующимися в осадочных толщах подземными высокоминерализованными рассолами. В этих двух крайних случаях, очевидно, можно ожидать различий в масштабах миграции и в направлении передвижения галогенов. Поэтому при изучении миграции галогенов в осадочных породах необходимо учитывать не только условия осадкообразования, но и современные условия бытия пород: глубины залегания, климат, наличие и состав пластовых вод, их гидродинамику.

Для изучения миграции галогенов в толще осадочных пород было выбрано три зоны: 1) Ононская и Боргойская впадины Забайкалья и Зея-Буреинская впадина Дальнего Востока, в которых изучались отложения нижнего мела — юры; 2) Бухаро-Хивинская область, где изучались отложения верхнего и нижнего мела, и 3) Волгоградская область, где изучались отложения среднего и нижнего карбона.

Все три зоны отличаются друг от друга как по генезису осадочных толщ, так и по современным условиям залегания изучаемых осадочных пород и по климатическим уловиям.

Мезозойские отложения Ононской и Боргойской впадин (нерасчлененная толща нижний мел — юра), по геологическим данным, относятся к пресноводным или, может быть, лишь к слабосолоноватоводным отложениям. Они вскрыты скважинами до глубины около 200—260 *м* и представлены серыми и темно-серыми, иногда почти черными углистыми алевролитами и аргиллитами и серыми песчаниками.

В Ононской впадине в разрезе часто встречаются среди серых глин и алевролитов прослои серых галечников и конгломератов, пропитанных черным битумом.

По Зея-Буреинской впадине изучалась белогорская свита нижнего мела, представленная толщей песчано-глинистых осадков континентального генезиса. Изучаемые отложения залегают на глубинах до 1000 *м*.

Как в Забайкальских, так и в Зея-Буреинской впадинах нижнемеловые отложения лежат в зоне свободного водообмена. Проникновение вод земной поверхности в глубь толщи вполне возможно, так как по бортам впадин имеются многочисленные выходы мезозойских пород. Сведения о составе глубинных вод отсутствуют. Лишь по Зея-Буреинской впадине имеется указание на наличие на глубине 800 *м* пластовых пресных вод. Климат в настоящее время континентальный, с более влажным летним

периодом в Ононской и Зея-Буреинской впадинах и более сухим — в Боргойской. В юрскую эпоху климат также был гумидный, на что указывает широкое распространение углей в юрских отложениях Забайкалья и Дальнего Востока.

В Бухаро-Хивинской области образцы пород верхнего и нижнего мела получены из ряда структур Бухаро-Хивинской области.

Породы представлены главным образом песчано-глинистыми отложениями, преимущественно морского генезиса. Континентальные отложения имеют развитие в низах неоком-апта, где они представлены красноцветными глинами, алевролитами и песчаниками. Выше они сменяются морскими сероцветными терригенными породами, иногда с прослоями известняков и лагунных отложений. На значительной части территории Бухаро-Хивинской области неоком-аптские отложения ложатся на лагунно-морские фации верхней юры.

Вся толща меловых отложений располагается в зоне свободного водообмена, на что указывает состав пластовых вод, заполняющих проницаемые пласты. Воды этой толщи в верхней части разреза слабосоленые, иногда почти пресные, различных типов — преимущественно сульфатно-натрового. Их минерализация постепенно повышается с глубиной до 200—800 *мг-экв/л*. Более высокая минерализация вод констатируется в отложениях неоком-апта газлинской структуры (до 1400 *мг-экв/л*). Климат в настоящее время аридный.

Нижний и средний карбон Волгоградского Поволжья представлен по преимуществу морскими отложениями. Дискуссионным является лишь генезис осадков бобриковского горизонта, которые одними исследователями рассматриваются как отложения речных долин, другими — как отложения прибрежно-морские или прибрежных заболоченных низин, периодически заливаемых морем. Климат был гумидный.

Среди отложений нижнего и среднего карбона имеются как карбонатные, так и терригенные глинистые, с прослоями песчаников, толщи. Глубины залегания значительны — от 600 до 2700 *м*. Породы залегают в гидрогеологически закрытой зоне. Пластовые воды высокоминерализованы (рассолы), относятся к хлор-кальциевому типу, их минерализация повышается по мере погружения пласта, достигая в нижнем карбоне 6000—8000 *мг-экв/л*. В настоящее время климат резко континентальный.

Методы исследования. В породах определялось содержание фтора, хлора, брома и иода [1].

Фтор определялся по методу, разработанному в ВИМСе в 1957 г.

Для определения хлора применялся метод Фольгарда. В зависимости от засоленности пород бралась навеска от 5 до 15 *г*. Чувствительность метода — 0,0005 %.

Бром и иод определялись двумя методами. При малом содержании органического углерода — до 0,5 % $C_{орг}$ — применялся метод Селиванова [9]. При более высоких содержаниях $C_{орг}$ использовался метод разложения пород с едким калием в стальных микробомбочках, что гарантировало от потерь летучих органических бром-(иод)-производных при разложении органических веществ [4]. Определение заканчивалось, по Селиванову, иодометрическим титрованием, после окисления иодидов и бромидов гипохлоритом натрия до иодатов и броматов. Чувствительность метода — $5 \cdot 10^{-5}$ % иода и $3 \cdot 10^{-5}$ % брома.

Необходимо отметить, что в ряде случаев содержания брома были так низки, что их удавалось констатировать лишь в виде «следов». В этих случаях содержание брома условно принималось равным $2 \cdot 10^{-5}$ %.

---

[1] В выполнении анализов принимали участие мл. научн. сотрудники В. Н. Лыгалова, Е. А. Парфенская, ст. лаборант Т. А. Ковалева и И. А. Захарова и лаборант И. П. Котова.

МЕЗОЗОЙСКИЕ ОТЛОЖЕНИЯ ЗАБАЙКАЛЬСКИХ И ЗЕЯ-БУРЕИНСКОЙ ВПАДИН

Результаты определения фтора, хлора и иода в мезозойских отложениях Забайкальских и Зея-Буреинской впадин приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание фтора, хлора, брома и иода в мезозойских отложениях Забайкальских и Зея-Буреинской впадин

Местоположение и тип породы	Геологический возраст	Число образцов	$C_{орг.}$, %	F, %	Cl, %	Br, 10^{-3}%	J, 10^{-3}%	Cl/F	Cl/Br	Br/J
Ононская впадина										
Аргиллиты . . .	Юра — мел	5	2,36	0,078	0,001	0,06	0,28	0,013	16	0,21
Алевролиты . .	»	8	5,37	0,111	0,002	0,05	0,11	0,018	40	0,45
Боргойская впадина										
Аргиллиты . .	Юра — мел	8	6,94	0,080	0,0006	~0,04	0,29	0,008	15	0,14
Алевролиты и песчаники . . .	»	5	4,84	0,085	0,0009	0,05	0,26	0,01	18	0,2
Зея-Буреинская впадина										
Аргиллиты . . .	Нижний мел	12	1,99	0,023	0,00075	0,23	0,15	0,03	3,3	1,5
Алевролиты и песчаники . .	» »	18	1,62	0,031	0,0017	0,43	0,12	0,055	3,9	3,6

Как видно, содержание фтора в изучаемых отложениях колеблется в значительных пределах. Оно довольно высоко в Забайкальских впадинах — 0,08—0,111 % и значительно ниже в породах Зея-Буреинской впадины — 0,02 — 0,03%. Отмечается несколько повышенное содержание фтора в более грубозернистых осадках, в песчаниках и алевролитах. Найденное содержание фтора во всяком случае не ниже кларков его для земной коры [1].

Содержания хлора во всех изученных породах крайне низки. Они не превышают одной-двух тысячных долей процента. Такое низкое содержание хлора вполне объяснимо. Оно связано с условиями осадконакопления (пресноводные отложения) и условиями залегания (зона свободного водообмена, гумидный климат).

Содержания брома также крайне низки, они часто находятся на пределе чувствительности метода. В породах Забайкальских впадин содержание брома не превышает $0{,}06 \cdot 10^{-3}$%. В породах Зея-Буреинского разреза оно несколько выше и достигает $0{,}23—0{,}43 \cdot 10^{-3}$%, но и эти содержания не являются высокими. Нельзя уловить различий между содержанием брома в аргиллитах и алевролитах, что, возможно, связано с недостаточной точностью определения столь малых концентраций брома.

Содержание иода несколько более высокое. В породах Забайкальских впадин оно колеблется от 0,11 до $0{,}29 \cdot 10^{-3}$%. В Зея-Буреинском разрезе

[1] Повышенные содержания фтора в породах Забайкальских впадин связаны с региональной фторопосностью Забайкалья, где известны многочисленные месторождения плавикового шпата.

оно несколько ниже — 0,15 — 0,12 · 10^{-3}%. Но и в Забайкалье и в Зея-Буреинской впадине содержания иода невысоки.

Обращаясь к соотношениям галогенов в исследованных породах, нужно прежде всего отметить, что рассмотренный ранее ряд их кларковых содержаний в земной коре оказывается нарушенным и устанавливаются следующие ряды:

для пород Забайкалья

$$Fe > Cl > J > Br;$$

для пород Зея-Буреинской впадины

$$F > Cl > Br > J.$$

Выдвижение фтора на первое место связано с низкой растворимостью фтористых соединений и с его способностью входить в решетку устойчивых минералов (слюды и др.). Поэтому и в условиях интенсивного промывания толщи пресными водами содержание фтора сохраняется на уровне кларкового. Содержание же хлора снизилось, по сравнению с кларком А. Е. Ферсмана (и В. И. Вернадского) , на два порядка, содержание брома — более чем на один или на полпорядка. В наименьшей степени сдвинуто содержание иода, которое остается на уровне приблизительно 1—2·10^{-4}%.

Таким образом, наименее подвижным оказался фтор. По возрастанию подвижности остальные три галогена следуют в порядке — иод, бром, хлор.

Соотношения между галогенами хорошо выражаются величинами коэффициентов Cl/F, Cl/Br и Br/J. Исходя из кларков А. Е. Ферсмана, мы должны были бы получить отношение Cl/F — около 2, Cl/Br — около 200, Br/J — около 10. Как видно из данных табл. 1, в изученных отложениях коэффициент Cl/F измеряется сотыми долями, Cl/Br колеблется от 3,3 до 40, а Br/J всегда ниже 1 в Забайкальских отложениях и колеблется от 1,5 до 3,6 в Зея-Буреинских.

Столь низкая величина коэффициента Cl/F в мезозойских отложениях Забайкалья является крайним выражением «промытости» пород и их континентального пресноводного происхождения, а постоянное преобладание иода над бромом объясняется прочностью связи иода с углистым веществом, которым богаты эти отложения (до 6% $C_{орг}$).

ОТЛОЖЕНИЯ МЕЛА БУХАРО-ХИВИНСКОЙ ОБЛАСТИ

Эти отложения изучались по кернам, полученным при бурении на двух группах структур: Каганской и Газлинской. Исследовались главным образом глинистые породы (аргиллиты и глины).

По Каганской группе структур изучались породы сеномана, альба и апт-неокома. Эти отложения залегают на довольно значительных глубинах — от 500 до более 1000 *м*.

В табл. 2 даны средние содержания галогенов в глинах сеномана, альба и апт-неокома по Каганским структурам.

Содержание фтора 0,027—0,051% лежит в пределах кларковых величин. Содержание хлора невысоко, оно колеблется от 0,01 до 0,02 %, причем в породах неоком-апта оно вдвое ниже, чем в альбе и сеномане. Содержание брома и иода колеблется в пределах $n \cdot 10^{-4}$%, причем содержание иода превышает содержание брома.

Соотношение содержаний галогенов в этих породах: $F > Cl > J > Br$, т. е. здесь, как и в Забайкалье, отмечается малая подвижность фтора, усиленный вынос хлора и брома, замедленный вынос иода. Этот ход миграционного процесса отражается и коэффициентами Cl/Br, Br/J, Cl/F: бром-иодный коэффициент всюду ниже 1, хлор-фторный — также

Таблица 2

Среднее содержание фтора, хлора, брома и иода по горизонтам

Ярус	F, %	Cl, %	Br, 10^{-3}%	J, 10^{-3}%	Br/J	Cl/Br	Cl/F	$C_{орг.}$, %	Количество образцов
Каганская группа									
Сеноман	0,027	0,016	0,16	0,24	0,67	100	0,59	0,42	5
Альб	0,051	0,019	0,24	0,33	0,73	79	0,37	0,24	14
Неоком-апт	Не опр.	0,009	0,30	0,47	0,64	30	—	—	10
Газлинская группа									
Турон	—	0,011	0,05	<0,05	~1,2	220	—	0,34	1
Сеноман	0,043	0,014	0,12	0,25	0,48	117	0,33	0,27	7
Альб	0,05	0,04	0,15	0,18	0,83	266	0,80	0,49	3
Неоком	0,037	0,247	0,30	0,17	1,77	433	3,5	0,06	6

ниже 1 и колеблется от 0,59 до 0,37, а хлор-бромный коэффициент довольно высок: он достигает 100 в породах сеномана и падает до 30 в породах неоком-апта.

По содержанию и соотношениям галогенов морские «промытые» отложения сеномана и альба заметно отличаются от пресноводных отложений мела-юры Забайкальских и Зея-Буреинской впадин.

В отложениях сеномана и альба Каганских структур содержание хлора, а также и содержание брома на порядок выше. Хлор-фторный коэффициент повышен в 10—50 раз, хлор-бромный коэффициент — в 2—30 раз.

Неоком-аптские отложения по величинам отношения Br/J, Cl/Br очень близки к мезозойским отложениям Забайкалья, что согласуется с геологическими данными о наличии континентальных фаций в неокоме.

В табл. 2 даны содержания и соотношения галогенов в породах мела Газлинской группы структур. В породах верхнего мела и альба порядок величин содержаний тот же, что и в породах Каганской группы, но хлор-бромный коэффициент в альбе заметно повышен. В неоком-апте Газлинской структуры резко повышено содержание хлора, и это ведет к возрастанию хлор-бромного коэффициента до 433. Причины этого будут рассмотрены ниже.

Усиленное вымывание из пород хлора и брома (и замедленная миграция иода) должно повести к относительному накоплению в водах первых двух элементов и сдвигу соотношений Cl/Br и Br/J: в водах эти коэффициенты должны быть выше, чем в породах, с которыми воды взаимодействуют. Для подтверждения этого предположения мы произвели сопоставление[1] этих коэффициентов в породах и в соответствующих пластовых водах. Как уже указывалось, в толще меловых отложений Бухаро-Хивинской области циркулируют соленые и слабосоленые воды различных типов. Состав их непостоянен и изменяется по площади на небольших расстояниях. Для анализа выбирались те образцы вод, для которых уже были известны содержание брома и иода. По возможности брались анализы из тех же скважин, из которых отбирался керн, но это не всегда удавалось осуществить.

[1] Анализы вод, использованные нами для сопоставлений, выполнены главным образом во ВНИИГАЗ и в тресте «Узбекнефтегазразведка» и были любезно предоставлены нам В. Н. Корценштейном.

По одной из скважин Акджарской структуры нами было произведено детальное сопоставление содержаний хлора в породах и в пластовых водах по скв. № 1 Акджарской площади [6]. Была определена общая пористость пород (глин) и вычислено содержание в породах хлора в предположении, что все поры пород заполнены залегающими в данном пласте водами. Оказалось, что вычисленные величины для пород мела очень близки к фактически найденным концентрациям хлора, что и является доказательством «промытости» пород, т. е. равновесного состояния их с циркулирующими в пластах водами. Это равновесие нарушается в юрских отложениях, где концентрации хлора сильно повышаются и в породах и в пластовых водах, но в породах они оказываются значительно ниже концентраций, вычисленных по пластовой воде.

В табл. 3 приведены данные по содержанию галогенов в меловых отложениях по различным площадям и отношения Cl/Br и Br/J в водах соответствующих горизонтов. Действительно, по всем горизонтам Каганской группы структур, по которым имелись анализы вод, оказалось, что хлор-бромный и бром-иодный коэффициенты в водах всегда выше, чем в породах, что и указывает на относительно больший вынос из пород хлора по сравнению с бромом и брома по сравнению с иодом. Очевидно, какая-то часть брома и иода в породах находится не в виде раствора, а входит в состав либо минерального, либо органического комплекса пород и достаточно прочно связана с ним. Такое же сопоставление хлор-бромного и бром-иодного коэффициентов проведено и в породах, и в водах по группе Газлинских структур (табл. 3). Здесь в верхнемеловых и альбских отложениях особенно заметно относительное преобладание брома над иодом в водах по сравнению с породами.

Другие соотношения наблюдаются для хлор-бромного коэффициента, особенно в неоком-апте, породы которого, как указывалось, оказались гораздо богаче хлором, чем породы других горизонтов мела. Между тем разрез неоком-апта здесь на значительную мощность сложен такими же красноцветными песчаниками, глинами и алевролитами, как и в Каганской группе структур, где не обнаружено признаков засоления. Но в Каганских структурах пластовые воды неоком-апта слабо минерализованы (200—800 *мг-экв/л*), на Газлинской же структуре в песчаных пластах неоком-апта залегает довольно высоко минерализованная вода, минерализация которой доходит до 1400 *мг-экв/л*.

Сопоставление хлор-бромного коэффициента для пластовой воды и для пород неоком-апта обнаруживает, что в породах этот коэффициент гораздо выше (433), чем в воде (~300). Происходит как бы дополнительное поступление хлора в породу. Можно допустить, что происходит диффузия хлор-иона из соленых вод, заполнивших пористые песчаные пласты неоком-аптских отложений, в глинистые породы. Если это так, то повышенный по сравнению с водами хлор-бромный коэффициент в породах свидетельствует о вторичном, эпигенетическом засолении пород неокома. Вообще вопрос о признаках вторичного засоления пород пластовыми водами и о том, в какой мере породы сохраняют геохимические признаки своего образования, является весьма трудным и требующим дальнейшей разработки.

ОТЛОЖЕНИЯ КАРБОНА ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ

Резко отличаются по условиям залегания от рассмотренных выше мезозойских отложений отложения карбона Волго-Уральской области. Они залегают в гидрогеологически закрытых зонах, пластовые воды этих толщ относятся обычно к хлор-кальциевому типу. Их минерализация, как правило, повышается с глубиной.

В Волгоградской области, по данным Киссельгоф и др. [8], уже в среднем карбоне в Каширском горизонте минерализация пластовых вод

Среднее содержание галогенов в глинах по площадям Таблица 3

Скважина	Число образцов	$C_{орг}$, %	F, %	Cl, %	Br, 10^{-3}%	J, 10^{-3}%	Br/J	Cl/Br	Cl/F	Пластовая вода	
										Cl/Br	Br/J
Каганская группа											
Сеноман											
Акджар, скв. 1	2	0,37	0,027	0,038	0,25	0,23	1,1	152	1,4	198—216	—
Кара-Чухур, скв. 2	3	0,46	—	0,001	0,10	0,24	0,42	10	—	—	—
Среднее		0,42	0,027	0,016	0,16	0,24	0,67	100	0,59	—	—
Альб											
Акджар, скв. 1	1	1,29	0,04	0,044	0,49	0,34	1,44	90	1,10	173—307	1,2—32
Кара-Чухур, скв. 2	2	0,42	—	0,005	0,12	0,6	0,2	42	—	—	—
Сарыташ, скв. 9	5	0,14	—	0,012	0,37	0,39	0,95	32	—	108	4
Мама-Джургата, скв. 1	2	0,59	0,054	0,015	0,08	0,14	0,57	187	0,28	—	—
Джаркак, скв. 10	4	0,11	0,051	0,03	0,17	0,21	0,81	176	0,59	984	3,1
Джаркак, скв. 9	1	0,11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Среднее		0,24	0,051	0,019	0,24	0,33	0,73	79	0,37	—	—
Неоком + апт											
Кара-Чухур, скв. 2	3	0,8	—	0,014	0,11	0,36	0,31	127	—	—	—
Сарыташ, скв. 8	6	0,29	—	0,003	0,34	0,49	0,69	8,8	—	200	2,5—28
Джаркак, скв. 9	1	0,18	—	0,031	0,67	0,66	1,01	46	—	183—384	—
Среднее		0,44	—	0,009	0,30	0,47	0,64	30	—	—	—
Газлинская группа											
Турон, гор. VIII											
Рометан, скв. 2	1	0,34	—	0,011	0,05	$<0,05$	$\sim 1,2$	220	—	—	—
Сеноман											
Курбан-Али, скв. 3	2	0,03	0,038	0,034	0,03	0,17	0,18	1133	0,89	224	2
Таш-Кудук, скв. 11	5	0,37	0,045	0,006	0,16	0,28	0,57	38	0,13	—	—
Среднее		0,273	0,043	0,014	0,12	0,25	0,48	117	0,33	—	—
Альб											
Ат-Бакор, скв. 2	1	—	0,06	0,019	0,15	0,11	1,36	126,6	0,31	334	17
Курбан-Али, скв. 3	1	0,16	0,04	0,060	0,17	0,20	0,85	353	1,5	66—282	32—50
Рометан, скв. 2	1	1,14	—	0,005	0,12	0,23	0,52	42	—	257	47
Среднее		0,49	0,05	0,040	0,15	0,18	0,83	266	0,8	—	—
Неоком + апт											
Газли, скв. 111	6	0,063	0,037	0,130	0,30	0,17	1,77	433	3,5	~ 280	~ 30

на глубинах 800—900 *м* достигает 1330—2680 *мг-экв/л*, т. е. в 1,5—2,5 раза превосходит минерализацию морской воды. В нижнем карбоне минерализация пластовых вод становится еще больше, а в зонах погружения пластов на значительные глубины (до 3000 *м*, Качалино) она достигает 8000—8700 *мг-экв/л*, т. е. в 8 раз превосходит минерализацию морской воды. Очевидно, что минерализация этих вод есть результат процессов, протекавших в толще пород в течение геологического времени, и свидетельствует о крайней затрудненности водообмена между земной поверхностью и глубокими зонами и о медленном движении подземных вод.

Как уже указывалось, отложения нижнего и среднего карбона — это в подавляющей своей части морские осадки. Спорными являются только отложения бобриковского горизонта нижнего визе. Они представлены глинами и аргиллитами с прослоями углистых сланцев, и некоторые геологи относят их к отложениям русел древних огромных рек.

Отложения подстилающих бобриковский горизонт малиновских слоев и покрывающих их отложений тульского и алексинского горизонтов близки по литологическому составу, однако наличие в них морской фауны и прослоев известняков доказывает их морской генезис.

В табл. 4 приведены данные о содержании галогенов в породах среднего и нижнего карбона Волгоградской области.

Таблица 4

Среднее содержание фтора, хлора, брома и иода в глинах по горизонтам Волгоградского района

Горизонт	F, %	Cl, %	Br, 10^{-2}%	J, 10^{-2}%	Br/J	Cl/Br	Cl/F	$C_{орг.}$, %	Количество образцов
Каширский	0,061	0,377	1,26	0,52	2,42	299	6,1	1,11	8
Верейский	0,034	0,395	1,55	0,36	4,3	255	11,0	0,99	14
Алексинский	—	—	0,94	0,24	4,4	—	—	—	2
Тульский	0,038	0,203	0,82	0,46	1,85	247	5,3	1,87	7
Бобриковский	0,043	0,14	0,83	0,47	1,7	168	3,2	5,02	13
Малиновский	0,037	0,264	1,28	0,58	2,2	205	6,6	5,6	5

Как видно, содержания фтора в этих породах находятся в тех же пределах, в каких он встречается и в пресноводных, и в промытых морских отложениях — от 0,03 до 0,06 %. Три другие галогена находятся в совершенно других количествах и соотношениях.

Содержание хлора колеблется в среднем от 0,377 до 0,14%, причем минимальное содержание падает на бобриковский горизонт. Содержание брома достигает 0,8—1,5 · 10^{-3}%, иода 0,24—0,58 n · 10^{-3}%.

Соотношение Br/J всюду больше 1, отношение Cl/Br очень высоко и колеблется от 168 до 299, а отношение Cl/F всегда выше 1 и колеблется от 3,2 до 11,0.

Абсолютные содержания фтора, не отличающиеся от его содержания в «промытых» зонах и в пресноводных отложениях, ясно указывают на устойчивость соединений фтора и малую зависимость его содержаний от условий седиментации (морской бассейн или внутриконтинентальный пресноводный водоем) или от современных гидрогеологических условий залегания (гидрогеологически раскрытые и закрытые зоны). Остальные же три элемента обнаруживают явную зависимость от этих факторов. Так, содержание хлора на целый порядок выше в глинистых породах морского карбона Волгоградской области, чем в морских «промытых»

породах мела Узбекистана, и на 2 порядка выше, чем в континентальных (пресноводных) отложениях Забайкалья и Дальнего Востока.

Содержание брома и иода также гораздо выше в карбоне, чем в других исследованных отложениях: содержание брома выше в 3—5 раз, иода — в 2—3 раза. В связи с этим изменяются и коэффициенты Cl/Br, Cl/F и Br/J. Хлор-бромный коэффициент измеряется сотнями единиц. Он приближается к коэффициенту Cl/Br морской воды (300), но чаще ниже его и колеблется от 168 до 299. Он оказался равным в среднем 299 только в отложениях каширского горизонта — самого молодого из исследованных нами геологических образований карбона. Бром-иодный коэффициент всегда выше 1 и колеблется от 1,7 до 4,4; хлор-фторный коэффициент также выше 1 и достигает 3—11.

Отложения нижнего карбона — малиновский, бобриковский, тульский и алексинский горизонты — сильно, но неравномерно обогащены органическим веществом. Чтобы выяснить роль органического материала

Таблица 5

Галогены в отложениях нижнего карбона, богатых и бедных органическим веществом

Горизонты	Количество образцов	C, %	F, %	Cl, %	Br, 10^{-2}%	J, 10^{-2}%	Cl/F	Cl/Br	Br/J
Тульский, бобриковский, малиновский	7	10,47	0,047	0,176	1,37	0,78	3,7	128	1,75
То же	18	1,84	0,036	0,164	0,74	0,32	4,5	221	2,3

Сводная таблица содержания

Условия образования и залегания	Район	F, %
I. Континентальные и субаквальные пресноводные отложения гумидного климата	Забайкалье	0,09
Современная зона свободного водообмена, континентальный климат с более или менее влажным летним периодом	Зея-Буреинская впадина	0,027
II. Преимущественно морские отложения, за исключением неоком-аптской толщи, где имеются континентальные отложения	Узбекистан	
	Меловые отложения (без неоком-аптских отложений месторождения Газли)	0,045
Современная зона свободного водообмена, аридный климат	Неоком-аптские отложения месторождения Газли	0,037
III. В подавляющей части — морские отложения	Волгоградская область	
	Бедные $C_{орг}$	0,036
Современная зона весьма затрудненного водообмена. Резко континентальный засушливый климат	Богатые $C_{орг}$	0,047

ири накоплении брома и иода, приведем данные по содержанию брома и иода в глинах и сланцах нижнего карбона, содержащих менее 5% $C_{орг}$ и более 5% $C_{орг}$ (табл. 5).

По ним отчетливо видно, что содержания хлора и фтора очень мало меняются в богатых и бедных органическим веществом породах, в то время как содержание брома возрастает в богатых $C_{орг}$ породах в 1,8 раза, а иода — в 2,3 раза. Здесь, таким образом, ясно проявляется влияние органического вещества на накопление брома и иода и отсутствие такого влияния на накопление фтора.

Как известно, подземные рассолы палеозоя Волго-Уральской области характеризуются высокими концентрациями брома и иода. Уже упоминалось, что в подземных водах Волгоградского Поволжья, по данным Киссельгоф с сотрудниками [8], констатируются весьма высокие концентрации брома — до 1400 *мг/л* и иода — до 20 *мг/л*. К сожалению, Киссельгоф, указывая эти цифры, не приводит полных анализов вод, а потому по ее данным нет возможности вычислить соотношения Cl/Br и Br/J в водах.

По более старым анализам, приводимым в отчетах Нижневолжского Института геологии и геофизики (Саратов, А. С. Зингер), хлор-бромный коэффициент в пластовых водах карбона Волгоградского Поволжья колеблется от 200 до 275, а бром-иодный — от 50 до 90. По этим анализам содержание брома в водах колеблется от 400 до 600 *мг/л*. Данные о столь высоком содержании брома, о каких пишет Киссельгоф (1400 *мг/л*), отсутствуют и при расчетах нами не учитывались.

Высокие концентрации брома и иода в породах и в подземных рассолах палеозоя Волгоградской области свидетельствуют о том, что в этой «застойной» зоне не происходит выноса галогенов из осадочной толщи, а происходит лишь перераспределение хлора, брома и иода между твердой и жидкой фазой.

Таблица 6

галогенов в различных зонах

Cl, %	Br, 10^{-3}%	J, 10^{-3}%	Br/J	Cl/Br	Cl/F	$C_{орг}$, %	Количество образцов
0,0012	0,05	0,23	0,22	24	0,013	5,17	26
0,0013	0,35	0,13	2,7	3,7	0,05	1,83	30
0,018	0,21	0,32	0,65	85,7	0,4	0,38	40
0,247	0,30	0,17	1,8	823	6,6	0,06	6
0,164	0,74	0,32	2,3	221	4,5	1,84	18
0,176	1,37	0,78	1,75	128	3,7	10,47	7

Иод обнаруживает бóльшую прочность связи с твердой фазой породы, нежели бром: коэффициент Br/J в породах — 2,6, в водах — 50—90. Но в то же время очевидно, что огромные массы иода перешли в воды. Отношение Br/J в морской воде равно 1300, т. е. в пластовых водах это соотношение понижено в десятки раз. Как показал А. П. Виноградов [2], морские илы могут накапливать очень большие количества иода — до $n \cdot 10^{-2}$ %. Бóльшая часть этого иода переходит затем в иловый раствор и в пластовые воды. Именно этим процессом миграции, грандиозным по своим масштабам, можно объяснить накопление иода в пластовых водах.

Поступление иода (и брома) в иловые воды начинается, по-видимому, уже на довольно ранних стадиях диагенеза. Недавно Н. В. Тагеева [10] показала, что в иловых растворах, отжатых из новокаспийских осадков Каспийского моря, уже констатируется понижение хлор-бромного коэффициента до 316 против 538 в воде Каспийского моря.

Судя по небольшим количествам иода и брома, которые устанавливаются в морских древних породах, главная часть брома и иода удаляется из них вместе с выжимающимся при уплотнении илов иловым раствором. В остающейся же их части иод оказывается более прочно связанным с породой, чем бром, и более стойко сопротивляется воздействию «промывающих» вод.

* * *

В табл. 6 даются сводные данные по содержанию галогенов в породах всех трех рассмотренных нами зон. В эту таблицу не введены данные по содержанию галогенов в неоком-аптских отложениях ввиду немногочисленности исследованных образцов. Сложность и разнообразие современных гидрогеологических условий в различных зонах изучаемой нами Бухаро-Хивинской области (зона свободного водообмена и «промывание» отложений неоком-апта в Каганской группе структур; зона затрудненного водообмена и, может быть, вторичное засоление пород в Газлах) не позволяет на основании лишь небольшого числа данных сделать обобщающее заключение.

Из приведенных данных видно, что:

1. Содержание фтора не зависит от современных условий залегания осадочных пород; оно главным образом связано с его содержанием в породах, являющихся источником сноса терригенного материала.

2. Содержание хлора, брома и иода минимально в пресноводных отложениях (юра — мел Забайкальских впадин; нижний мел Зея-Буреинской впадины), подвергающихся в настоящее время промыванию пресными водами. Для пород, богатых углистым веществом, наблюдается порядок $F > Cl > J > Br$; для пород, не обогащенных органическим веществом, порядок несколько иной: $F > Cl > Br > J$. Характерна крайне низкая величина $Cl/F \sim 0{,}01$, свидетельствующая об интенсивном выносе хлора.

3. В морских породах (сеноман и альб Бухаро-Хивинской области), залегающих в зоне свободного водообмена, порядок распределения галогенов тот же — $F > Cl > J > Br$, но содержание всех галогенов выше, чем в пресноводных.

Хлор-фторный коэффициент ниже 1, но он на порядок выше, чем в пресноводных отложениях, а бром-иодный коэффициент более близок к 1.

4. В морских отложениях гидрогеологически закрытой «застойной» зоны (средний и нижний карбон Волгоградской области) порядок распределения галогенов отвечает порядку кларков для земной коры: $Cl > F > Br > J$. Концентрации фтора в этих породах не отличаются от его содержаний в породах других рассмотренных зон. Концентрации же хлора,

брома и иода заметно повышены, а их соотношения совершенно иные, чем в зонах активного водообмена: все коэффициенты больше 1, причем хлор-фторный коэффициент равен 5—4, бром-иодный — 2—6, а хлор-бромный — 240.

Найденные различия в содержании и соотношении галогенов в отложениях различного генезиса и различных условий залегания весьма существенны. Дальнейшие проводимые нами исследования должны показать, насколько широко приложимы найденные закономерности, учет которых, очевидно, необходим при вычислении кларков галогенов в толще осадочных пород.

Институт геологии и разработки горючих ископаемых

Литература

1. В. И. Вернадский. Очерки геохимии. Гос. научно-техн. горно-геол.-нефт. изд-во, 1934.
2. А. П. Виноградов. Иод в морских илах.— Труды биохим. лабор. АН СССР, 1939, V.
3. А. П. Виноградов. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд-во АН СССР, 1957.
4. Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина. Галогены и ванадий, никель и медь в углях.— Геохимия, 1962, № 4.
5. Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина. Новый метод определения иода и брома в осадочных породах.— В сб.: «Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений». Изд-во АН СССР,1963.
6. Л. А. Гуляева, И. Ф. Лосицкая. Хлор в меловых и юрских отложениях Газлинской и Каганской групп структур Западного Узбекистана.— В сб.: «Геохимия и гидрохимия нефтяных месторождений». Изд-во АН СССР, 1963.
7. В. В. Данилова. К содержанию фтора в породах.— Труды Биогеохим. лабор. АН СССР, 1949, 9.
8. С. М. Кисселыгоф, В. Р. Катихин, А. Н. Гусев, А. С. Присяжнюк, Д. Ф. Козлова, М. Е. Березкина. Палеозойские воды Волгоградской области.— В сб.: «Геологическое строение и нефтегазоносность Волгоградской области». Гостоптехиздат, 1962.
9. Л. С. Селиванов. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома.— Труды Биогеохим. лабор., 1946, 8.
10. Н. В. Тагеева и М. М. Тихомирова. Геохимия поровых вод при диагенезе морских осадков. Изд-во АН СССР, 1962.
11. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. II. Гос. хим.-техн. изд-во, 1934.
12. Behne, Walter. Untersuchungen zur Geochemie des Chler und Brom.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1953, 3, N 4.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

П. А. Крюков

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОРНЫХ РАСТВОРОВ

В. И. Вернадский первый охарактеризовал особое значение в истории природных вод «пленочных» или «волосных» растворов, пропитывающих поверхностные слои земной коры: почвы, илы и осадочные горные породы.

В форме «почвенных», «иловых» и «горных» растворов находится основная часть вод суши, причем главную массу составляют горные растворы. «В волосной воде литосферы,— как указывал В. И. Вернадский [2],— мы имеем дело с массами воды того же порядка, хотя и с меньшим коэффициентом, как и масса воды океана». Это количество оценивалось В. И. Вернадским величиной порядка 10^{23} *г* (по Полдеваарту [11]— $2{,}01 \cdot 10^{23}$ *г*) при массе морской (океанической) воды $1{,}4 \cdot 10^{24}$ *г*.

В. И. Вернадский особенное внимание обращал на то, что состояние вод, пропитывающих породы, отличается от состояния свободных, капельно-жидких поверхностных и подземных вод. «Природные воды — это природные растворы, но строение и свойства этих водных растворов различны в тех расслоениях, какие образуются в твердой среде, проникнутой водой. Слои воды гигроскопической, обволакивающей частицы твердого тела, капельно-жидкой и пленочной в одной и той же массе воды должны быть физически и химически различны».

Высказывания В. И. Вернадского относительно «волосных» вод относятся к тому времени, когда состояние вопроса характеризовалось им следующим образом: «К сожалению сейчас нет ни одного анализа волосных вод. Задача не разрешена даже методологически...», но и сейчас невозможно было бы лучше сформулировать сущность стоящей перед нами задачи, чем это было тогда сделано В. И. Вернадским.

Первоочередная задача изучения «волосных» вод заключалась в разработке методов их исследования. Хотя возможность изучения горных растворов была в значительной степени подготовлена работами по исследованию почвенных растворов, возникающие здесь методические затруднения, главным образом при выделении растворов, особенно велики. Потребовалась разработка специальной аппаратуры для отпрессовывания растворов из пород с применением сверхвысоких давлений и для выделения растворов методом замещения спиртом [5].

Важную принципиальную роль играют особые физико-химические явления, происходящие при выделении горных растворов из пород. Изучение этих явлений необходимо прежде всего для обоснования самой возможности исследования естественного состава горных растворов, а также для исследования роли аналогичных явлений в природных процессах отжатия растворов из пород или в процессах формирования состава подземных вод.

Для характеристики эффективности метода выделения горных растворов путем отпрессовывания, а также для установления условий отжимания

растворов в природной обстановке основное значение имеет определение характера зависимости между давлением, прилагаемым для отпрессовывания, и величиной остаточной влажности. Указанная зависимость была исследована нами и Н. А. Комаровой для глин различного минералогического состава и ряда других объектов при давлениях до 20 000 *кг/см*^{2} [8].

Было найдено, что влажность глин и различных грунтов непрерывно уменьшается при увеличении давления, причем большей частью наблюдается близкая к линейной зависимость между влажностью и логарифмом приложенного давления. В соответствии с различием в гидрофильности остаточная влажность для глин различна: при максимальном давлении 20000 *кг/см*^{2} она составляет для огланлинского бентонита 9,7, для аскангеля — 5,1 и для каолина — 2,4 %.

Для другой группы объектов — гелей органического происхождения (торф, крахмал) влажность вначале падает, а затем, при достижении давления около 2000 *кг/см*^{2}, практически перестает уменьшаться. Таким образом, только для этих гелей обнаруживается неотжимаемая часть влаги.

Совершенно аналогичные данные для глин (бентонита и каолина) и для органического геля (камеди) были недавно получены Чилингаром и Найтом [14]. При этом для однотипных объектов было найдено даже количественное совпадение с установленными нами зависимостями.

Описанные результаты вносят существенную поправку в развитые А. Ф. Лебедевым [9] представления о «пленочной» влаге как об особой категории воды, энергетически резко отличной от «свободной» влаги и характеризуемой величиной «максимальной молекулярной влагоемкости». Наши опыты не обнаруживают на кривых отжимания для неорганических гелей особых точек, соответствующих максимальной молекулярной влагоемкости, которая является, таким образом, условной величиной.

Исследование зависимости влажности от давления может быть использовано для характеристики условий отжимания растворов из пород в природной обстановке. Это отжимание далеко не всегда является современным процессом. Оно могло закончиться на предшествовавших этапах литификации пород, когда уплотнение происходило под действием бóльших, чем в настоящее время, нагрузок, создававшихся смытыми впоследствии слоями пород или силами тектонического происхождения.

В связи с этим желательно иметь возможность реконструировать наибольшее давление, испытанное породой, и сопоставить его с современной гравитационной нагрузкой, которая может быть приближенно вычислена из глубины залегания породы.

Для этой цели необходимо экспериментально исследовать зависимость влажности породы от давления. В простейшем случае давление, соответствующее естественной влажности породы, может быть принято равным максимальному давлению, испытанному породой.

Такое исследование, проведенное нами на ряде пород третичного и мелового возраста из района Кавказских Минеральных вод, показало, что современные нагрузки на эти породы во много раз меньше испытывавшихся ими ранее максимальных нагрузок (табл. 1). Таким образом, в данном случае отжимания растворов из пород не происходит и можно говорить только о проявлении отдаленных последствий закончившихся процессов уплотнения пород. Они отражаются, в частности, на количестве и составе растворов, оставшихся в горных породах.

Особенно важные методические и принципиальные вопросы возникают при изучении химического состава горных растворов. Поскольку определение состава раствора непосредственно в породе, как правило, невозможно, единственно доступным анализу является выделенный раствор. В связи с этим необходимо установить, в какой степени состав выделенного

Таблица 1

Условия отжимания растворов из пород
(Скважина № 53, район Кавказских Минеральных вод)

Порода	Стратиграфический горизонт	Глубина, м	Влажность естественная, % на сухое вещество	Равновесное давление, отвечающее естественной влажности, кг/см²	Давление, вычисленное из глубины залегания породы, кг/см²
Мергель	Pg_2^l	43,5	9,0	530	10,7
»	Pg_2^l	223	5,0	580	55,7
Аргиллит	$Pg_1^{arg_3}$	288	4,18	600	71,0
Известняк	Cr_2	886	3,0	1100	220

раствора отражает состав раствора в его естественном состоянии и, в частности, можно ли на основании определения состава последовательно выделяемых фракций раствора судить о степени однородности раствора in situ.

Решение этих вопросов затруднялось тем, что мы не могли воспользоваться готовой системой представлений и методов, взятых из коллоидной химии, а должны были в значительной степени заново их разрабатывать. Вследствие этого экспериментальные исследования мы должны были проводить не только на естественных горных породах, но и на их моделях.

Уже первые опыты по отжиманию растворов из осадочных горных пород, проведенные нами совместно с А. Н. Бунеевым и Е. В. Ренгартен [1], показали, что минерализация последовательно выделяемых фракций раствора уменьшается. Дальнейшие исследования мы проводили на глинах различного минералогического состава — каолине, монтмориллонитовых глинах (бентоните и аскангеле) — как с естественным содержанием солей, так и с добавлением электролитов, а также на ионообменных смолах. Отпрессовывание производилось с помощью ранее описанных нами приборов при давлениях, постепенно достигавших 5000 *кг/см²*.

Некоторые из результатов, полученных нами для различных глин, представлены на рис. 1, 2 и 3. В этих опытах, а также в других, описанных нами ранее [4], в начальной стадии отжимания растворов обнаруживается постоянство концентрации, а при достижении некоторого давления, различного для разных глин, происходит более или менее резкое падение концентрации, степень которого зависит от гидрофильности глины. При общем падении концентрации изменения для отдельных ионов неодинаковы. Наибольшее абсолютное и относительное уменьшения концентрации наблюдаются для ионов, преобладающих по содержанию. Особое поведение наблюдается для ионов магния, концентрация которых в последних порциях возрастает. Однако эта особенность проявляется только при малых концентрациях ионов магния.

Для объектов, имеющих меньшую степень дисперсности и гидрофильности, чем глины, например для песчаников и песчано-алевритовых пород [13], неоднородности в составе отжимаемых растворов не обнаруживается.

Уже на основании результатов опытов, проведенных с бентонитовыми глинами, можно сделать предположение, что при дальнейшем отжимании раствор уже не содержал бы электролитов. Это предположение подтверждается расчетами баланса растворенных веществ, который можно произвести, зная исходное количество прибавленного к глине электролита и содержание его в выделенном растворе. Непосредственно же наличие части влаги, не содержащей электролитов, обнаруживается при отжимании растворов из еще более гидрофильных объектов — ионообменных

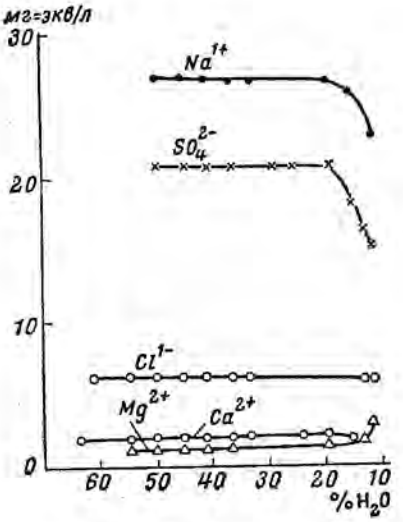


Рис. 1. Изменение состава раствора при отжимании из каолина

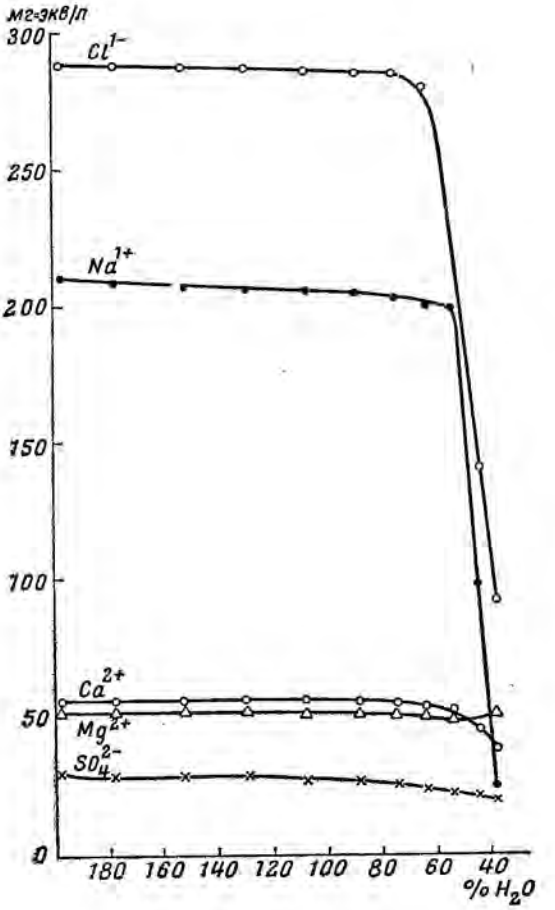


Рис. 3. Изменение состава раствора при отжимании из асканге́ля

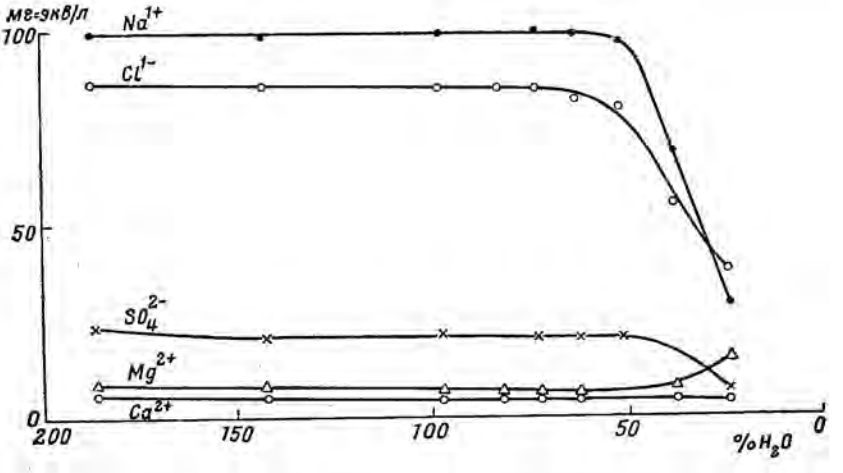


Рис. 2. Изменение состава раствора при отжимании из бентонита

смол, являющихся во многих отношениях аналогами глин. Результаты подобного опыта с катионитом КУ-2 изображены на рис. 4. Здесь в последних фракциях, соответствующих содержанию остаточной влаги менее 60% на сухое вещество, растворенных электролитов уже не имеется.

Необходимо, однако, иметь в виду, что состояние не содержащей электролита влаги не соответствует распространенному представлению о «нерастворяющем объеме» как о пленке чистой воды, окружающей частицы твердой фазы. В действительности этой влаги хватает только для того, чтобы заполнить наиболее активные участки на поверхности раздела с твердой фазой, если в системе такая граница существует. В тех же случаях, когда система не является истинной гетерогенной — например в гелях ионообменных смол и, по-видимому, некоторых глин — влага связывается с активными группами макромолекул. И в этих случаях сплошного, изолирующего слоя воды не образуется.

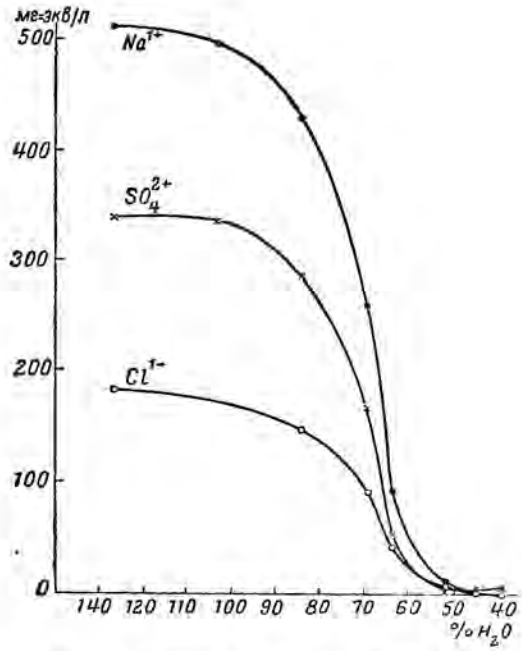


Рис. 4. Изменение состава раствора при отжимании из катионита КУ-2

Как мы уже упоминали, явления, связанные с отжиманием растворов из гелей, оказались не изученными в коллоидной химии. Однако качественно сходные явления неравномерного распределения электролитов при отделении растворов от суспензий или золей давно уже привлекали внимание в связи с обнаружением так называемого «суспензионного» эффекта. Этот эффект проявляется в том, что при измерениях pH в отстоявшихся суспензиях почв, глин и других ионообменных материалов получаются различные значения для осадка и для отстоявшегося раствора. Суспензионный эффект исследовался, в частности, и нами [3], причем было экспериментально показано, что измеряемое значение величины pH зависит не от положения стеклянного электрода (в отстое или в осадке), а от положения места электролитического контакта со вспомогательным полуэлементом.

Несмотря на то, что основные черты суспензионного эффекта известны уже давно, природа его до сих пор окончательно не выяснена. Существуют две основные точки зрения на причину возникновения суспензионного эффекта. Согласно одной теории, которая долгое время была общепринятой, эти явления трактуются как проявление мембранного равновесия Доннана, приводящего к неравномерному распределению электролитов между «фазой» осадка и отстоем и к возникновению разности потенциалов между ними. При этом величина «фазового» потенциала соответствует соотношению активностей ионов в отстое и в осадке. Согласно другим взглядам, развиваемым в последние годы [15], различие в потенциалах локализовано не на границе между отстоем и осадком, а в месте электролитического контакта солевого мостика с осадком, и оно возникает вследствие изменения подвижностей ионов калия и хлора в осадке. При этом обычно допускается, что концентрация электролита в отстое

и в осадке одинакова, т.е. неравномерное распределение по Доннану не имеет места.

Трудность выбора между этими двумя толкованиями заключается в том, что обе теории удовлетворительно объясняют наблюдаемые факты, в частности, то обстоятельство, что результаты измерения зависят не от положения стеклянного электрода, а от положения электролитического контакта. Вместе с тем на основании одних только потенциометрических измерений вопрос этот не может быть решен, так как измерение отдельного скачка потенциалов и его локализации в данном случае невозможно.

Следует отметить, что само обнаружение суспензионного эффекта, которое обычно связывается с измерением величины pH, представляет часто большие экспериментальные трудности, так как в разбавленных суспензиях сам эффект может быть мал и, кроме того, измерения могут быть затруднены слабой забуференностью растворов в отношении водородных ионов. Более определенно проявляется суспензионный эффект при измерениях не величины pH, а величины pNa, производимых с помощью стеклянного электрода с натриевой функцией [8]. Эти измерения могут быть выполнены с бо́льшей точностью и указывают на те условия, при которых возникает суспензионный эффект. Такие опыты мы производили не только при отстаивании суспензий, но и в условиях, более близких к непосредственно интересующим нас, а именно — при выделении растворов из паст путем центрифугирования.

Некоторые из данных, полученных нами для различных объектов, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение величин pNa в гелях и в выделенных из них растворах

Объект	Концентрация NaCl, *м/л*	pNa		ΔpNa
		раствор	гель	
Na-каолин	0,5	0,37	0,37	0,00
»	0,01	1,91	1,91	0,00
Na-аскангель	0,5	0,49	0,49	0,00
»	0,01	1,87	1,65	0,22
Na-катионит	1,0	0,05	0,05	0,00
»	0,01	1,99	1,46	0,53
Ил тихоокеанский	—	0,31	0,31	0,00
Бентонит огланлинский	—	0,16	0,16	0,00

Эти данные, так же как и ряд наших прежних наблюдений [3], показывают, что суспензионный эффект в обычном смысле проявляется в ограниченных условиях: при очень малой концентрации раствора и для объектов высокогидрофильных. Только в этих случаях величины pNa в растворах и в гелях не одинаковы.

Однако этими опытами еще окончательно не решается непосредственно интересующий нас вопрос о возможности и условиях возникновения эффекта, аналогичного суспензионному, при выделении растворов из гелей путем отжимания. Дело в том, что при применении значительных давлений концентрация коллоидного вещества в отжимаемом геле становится значительно большей, чем в осадке после отстаивания или центрифугирования. Это может повлиять в том же направлении, в каком сказывается увеличение гидрофильности коллоида, т. е. привести к возникновению равновесия типа Доннана даже при значительной концентрации раствора.

Для подтверждения вероятности такого предположения было бы желательно обнаружение разности потенциалов между отжимаемым гелем и выделяющимся раствором, которая должна возникать, если наблюдаемое изменение концентрации имеет природу мембранного равновесия Доннана.

С этой целью была разработана конструкция прибора [6], с помощью которого можно было производить отжимание раствора из геля при одновременном измерении разности потенциалов между двумя вспомогательными полуэлементами, один из которых помещался внутри прибора и электролитически соединялся с отжимаемым гелем, а другой контактировал с выделяемым раствором. Внутренний полуэлемент имел особую конструкцию, так как он должен был выдерживать высокое давление. Он представлял собой хлоросеребряный электрод, окруженный каолином, пропитанным насыщенным раствором хлористого калия и предварительно отжатым под давлением, превышавшим применявшееся в дальнейшем «рабочее» давление.

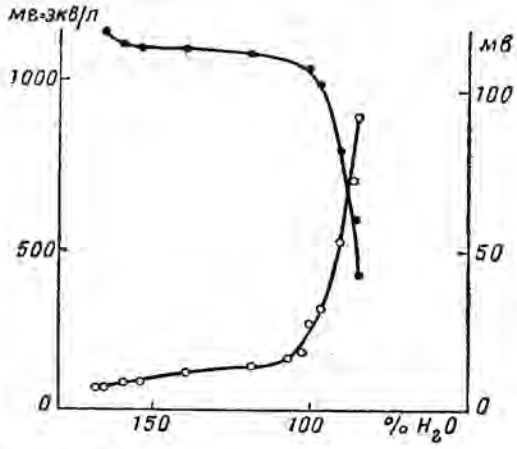


Рис. 5. Изменение фазового потенциала (○) и концентрации раствора (●) при отжимании из катионита КУ-2

Для того чтобы получить более явный эффект, опыты были выполнены с катионитом КУ-2, из которого отжимание раствора происходило быстрее, чем из глин, что позволяло избежать существенной диффузии хлористого калия из внутреннего полуэлемента.

Результаты параллельных измерений потенциалов, возникающих при отпрессовывании растворов, и определений концентрации отжимаемых растворов для геля, пропитанного 1 н раствором хлористого натрия, представлены на рис. 5. Обычный суспензионный эффект при такой концентрации хлористого натрия отсутствовал. Аналогичные данные были получены и в опытах с менее концентрированными растворами хлористого натрия, причем как величина потенциала, так и концентрация растворов меняются в этих случаях более значительно. В опыте с 0,01 н раствором хлористого натрия величина потенциала превышала 200 *мв*. В опыте, проведенном с анионитом ЭДЭ-10, возникающие потенциалы имели обратный знак, что согласуется с требованиями теории мембранного равновесия Доннана.

Приведенные данные указывают на аналогию между явлениями, наблюдаемыми при отпрессовывании растворов, и обычным суспензионным эффектом и позволяют объяснять оба эти эффекта с позиций теории мембранного равновесия Доннана, причем с большей убедительностью, чем это делалось на основании прежних исследований собственно суспензионного эффекта. В частности, найденное соответствие между ходом изменения «потенциалов отпрессовывания» и концентрации выделяемых растворов опровергает крайнюю точку зрения, согласно которой отрицалось неравенство концентраций электролита в различных частях системы и возникновение разности потенциалов относилось за счет изменения подвижностей ионов солевого мостика.

Остается выяснить еще один весьма важный вопрос, от решения которого в значительной степени зависит интерпретация данных, получае-

мых при исследовании горных растворов. Необходимо установить: возникает ли состояние мембранного равновесия только в процессе выделения растворов и является, таким образом, артефактом, или же оно существует в системе до разделения и является конкретной формой естественной неоднородности раствора.

Вообще говоря, возникновение доннановского перераспределения ионов на границе между коллоидной системой и отделяемым от нее раствором в процессе самого отделения возможно, но для того, чтобы оно реально осуществлялось, необходимо наличие определенных условий. Такой частный случай возникновения мембранного равновесия был теоретически рассмотрен М. Темкиным [12]. Им было показано, что если при ультрафильтрации производится перемешивание коллоидного раствора над фильтром, а капли ультрафильтрата отделяются, то концентрация фильтрата будет непрерывно падать, и, после отделения определенной доли раствора, фильтрат будет лишен электролита. Таким образом, ожидаемый эффект должен быть в конечном счете таким же, какой мы наблюдаем при отжимании растворов из глин и других ионообменных материалов.

Однако это сходство только внешнее, так как условия, положенные в основу предложенной Темкиным теории, не соответствуют механизму отжимания растворов в наших опытах. Основное различие заключается в том, что при отжимании в геле не только не осуществляется перемешивание, но и практически исключаются диффузия и конвекция. Поэтому установление в каждый данный момент равновесия на границе между гелем и раствором, отвечающего всему объему геля, невозможно.

Можно привести еще ряд соображений в пользу того, что неравномерное распределение электролитов существует в самих гелях и что при отжимании последовательно выделяются части раствора, связанные в гелях с различной силой и имеющие неоднородный состав. Убедительным подтверждением этому, по существу только детализирующим известное представление о «нерастворяющем объеме» в коллоидных системах, является эффект повышения концентрации в первых порциях отжимов по сравнению с рассчитанной из предположения о равномерном распределении растворенных веществ. При этом весьма существенно то, что при достаточно высокой концентрации электролита состав первых фракций одинаковый, тогда как, если бы повышение концентрации возникало только в момент выделения раствора, изменение состава наблюдалось бы уже в самом начале.

Вопрос относительно применимости теории мембранного равновесия Доннана к так называемым микродоннановским системам — к распределению ионов внутри дисперсных систем, между поверхностью коллоидных частиц («внутренней фазой») и интермицеллярной жидкостью («внешней фазой») — вообще говоря, спорный, хотя во многих работах, в частности в трудах Маттсона [10], представления о равновесии типа Доннана распространяются и на такие системы.

Во всяком случае несомненно, что подобные системы не являются классическими системами Доннана и что при их изучении не должны исключаться и другие подходы к исследованию распределения электролитов, в частности, основанные на конкретных представлениях относительно строения двойного диффузного слоя. Однако для разработки общей теории явлений, связанных с выделением растворов из подобных систем, еще не исчерпаны возможности развития классических представлений в электрохимии коллоидов, основанных на теории Доннана.

Полученные нами данные об изменениях состава растворов, отжимаемых из глин и других гелей, и об условиях возникновения потенциалов при отпрессовывании растворов и при оседании суспензий вносят некоторую ясность в вопрос о состоянии растворов в горных породах, почвах,

илах и других подобных системах. Основные выводы можно сформулировать, рассматривая вопрос относительно применения к ним понятия о фазе.

В такого рода дисперсных системах можно различать две водные фазы.

Одна фаза — «внешняя»— является свободным, интермицеллярным раствором, однородным по составу и имеющим концентрацию, повышенную по отношению к средней концентрации всего раствора. При отделении части этого раствора от остальной системы не возникает разности потенциалов: величины pH и pNa в отстое (центрифугате, отжиме) и в осадке одинаковы, потенциал отпрессовывания близок к нулю. В пределах этой части раствора состав последовательно выделяемых фракций одинаков.

Другая фаза — «внутренняя» — связана с поверхностью твердых частиц или с макромолекулами и может рассматриваться как входящая в состав мицелл. Эта часть системы по составу неоднородна: концентрация падает в каждом элементе системы от периферии к центру. Для систем, близких по характеру к высокомолекулярным гелям, значительная часть влаги лишена растворенных веществ и, по-видимому, связана с активными группами макромолекул. При отделении «внутренней» части раствора с самого начала наблюдается возникновение суспензионного или аналогичного ему эффекта и уменьшение концентрации последовательных фракций, причем возможно выделение и совершенно «чистой» воды. Однако основная масса лишенной электролитов воды практически не может быть отжата.

Рассмотренные выше явления имеют прямое отношение к решению основных вопросов, связанных с изучением растворов, пропитывающих осадочные горные породы.

Самое непосредственное значение исследования горных растворов заключается в установлении их роли в формировании подземных вод. При этом следует различать, с одной стороны, роль горных растворов в генезисе «подвижных» вод, выводимых на поверхность скважинами или выходящих в виде источников и, с другой стороны, судьбу самих горных растворов, остающихся в породах на всех этапах их уплотнения.

Те явления в жизни подземных вод, которые мы наблюдаем в настоящее время и которые непосредственно связаны с их нахождением в форме горных растворов,— итог длительных (геологических) процессов. Таковым является прежде всего процесс последовательного отжимания растворов из первичных осадков и продуктов их литификации — осадочных горных пород. Естественно, что возможное изменение концентрации растворов при отжимании может явиться одним из важнейших, но не принимавшихся до сих пор во внимание факторов формирования состава подземных вод.

Другой стороной того же самого вопроса является выяснение возможности установления солености древних бассейнов осадконакопления на основании изучения состава растворов, пропитывающих соответствующие этим бассейнам осадочные породы. И здесь должна учитываться возможность изменения концентрации первичных растворов за счет самого процесса отжимания.

Возможности решения указанных задач, заложенные в изучении горных растворов, могут быть иллюстрированы общими закономерностями распределения горных растворов в различных породах, установленными для ряда регионов: месторождений Кавказских Минеральных вод, районов строительства Волжских гидростанций и некоторых нефтяных месторождений Дагестана.

При рассмотрении профилей горных растворов обращают на себя внимание часто очень резкие изменения минерализации по вертикали. Пример такого профиля, относящегося к району, прилегающему к Кисловодскому месторождению минеральных вод, изображен на рис. 6. Такая

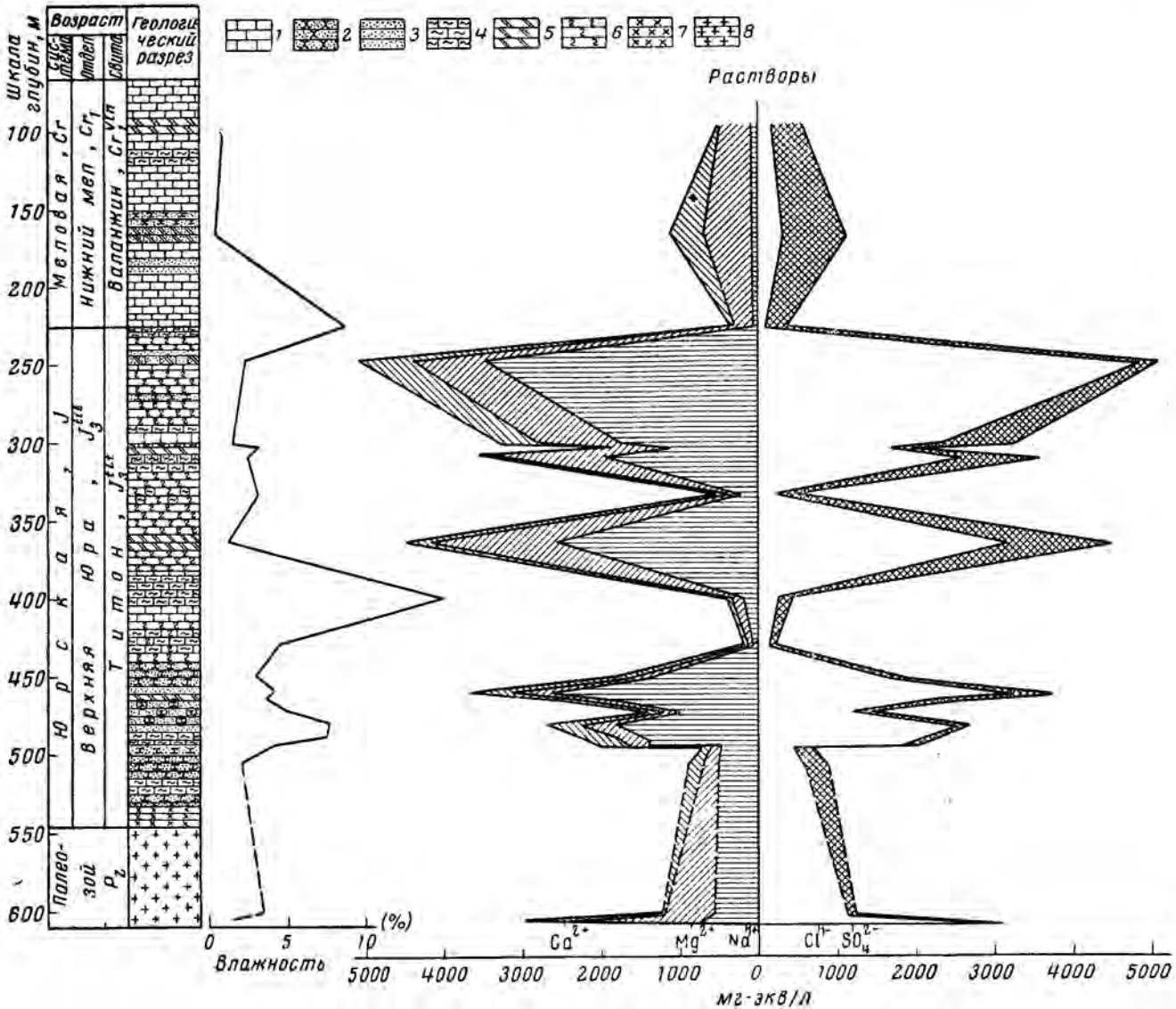


Рис. 6. Горные растворы по скважине № 41 на р. Кич-Малка

1 — известняк; *2* — песчаник; *3* — алевролит; *4* — аргиллит; *5* — доломит; *6* — ангидрит; *7* — железная руда; *8* — серпентинит

стратификация горных растворов — характерное их отличие от вод, выводимых скважинами, которые обычно имеют в пределах больших интервалов более или менее однородный состав. Именно на такой характер доступных исследованию вод обращал внимание В. И. Вернадский [2, стр. 365]. «Разнородность пластовых вод,— писал он,— до известной степени сглаживается в той капельно-жидкой части, которая доходит до нас... Явление химически не изучено».

Сама возможность сколь угодно детального послойного изучения содержащихся в породах вод является важной особенностью методики изучения горных растворов.

Стратификация горных растворов проявляется в разнообразных геологических условиях и может иметь различные причины, причем условия возникновения слоистости и ее сохранения связаны между собой.

Обычно изменения состава растворов бывают приурочены к границам между породами различного литологического состава, но иногда слои выявляются и в толще однородных пород.

Слоистость горных растворов особенно резко проявляется в застойной зоне, сложенной водоупорными породами: плотными песчаниками, известняками, аргиллитами и т. п. Казалось бы, что в условиях неподвижности и изоляции от внешних факторов, в которых находятся эти растворы, концентрация в непосредственно соприкасающихся слоях пород должна была бы выравняться за длительные промежутки геологического времени. Однако фактически диффузионного обмена между породами не происходит.

Возникновение стратификации горных растворов может быть связано с изменением солености бассейна осадконакопления, а возможность ее сохранения отнесена за счет замедления или прекращения диффузии в уплотненных породах [1].

Однако такое элементарное объяснение не является единственно возможным.

Особые причины возникновения и сохранения стратификации растворов могут играть роль при чередовании пород, значительно разнящихся в коллоидно-химическом отношении: по содержанию высокодисперсных фракций, гидрофильности и адсорбционной способности. Таковы, например, глины и аргиллиты, с одной стороны, и песчаники, алевриты, а также породы, сложенные карбонатным кристаллическим материалом (известняки, доломиты), с другой стороны.

Как нами было показано выше, при отжимании растворов из глин, особенно обладающих высокой степенью гидрофильности, минерализация остающегося раствора понижается в значительной степени, в то время как в грубодисперсных системах заметного изменения минерализации не происходит. Таким образом, само отжимание раствора из глинистых пород в процессе их диагенеза и катагенеза приводит к тому, что концентрация раствора, остающегося в уплотненных глинах (аргиллитах, глинистых сланцах), понижается. Вместе с тем концентрация раствора в породах, сложенных грубодисперсным материалом, может оставаться сколь угодно высокой — вплоть до насыщения. В результате уже при уплотнении слоев таких пород возникает стратификация растворов, даже если минерализация первичных растворов была одинакова.

Наиболее показательные примеры такого рода стратификации приведены, в дополнение к рис. 6, в табл. 3.

Здесь обнаруживается простое соотношение между влажностью пород и минерализацией горных растворов. Естественная влажность, которая в данных условиях может служить приближенной мерой гидрофильности

[1] Следует отметить, что экспериментальные исследования возможности диффузии в реальных породах недостаточны и приводят к противоречивым выводам.

Таблица 3

Стратификация горных растворов в породах, не однородных по литологическому составу

Местоположение скважины и ее номер	Глубина, м	Стратиграфическое положение	Порода	Естественная влажность, %	Минерализация мг-экв/л
Кич-Малка, район Кавказских Минеральных вод, скв. 41	228	J_3^{tit}	Аргиллит с включениями ангидрита и гипса	8,86	360
То же	250	»	Доломитистый, песчано-алевритовый аргиллит	2,52	5079
» »	335	»	Ангидрит с включениями аргиллита	3,31	476
» »	365	»	Доломит	1,37	4466
» »	400	»	Аргиллит	14,91	414
» »	430	»	Аргиллит с включениями ангидрита	4,61	195
» »	460	»	Алевролит	4,27	3670
Суворовская, район Кавказских Минеральных вод, скв. 11	363	Pg_1^{ess}	Аргиллит	5,86	660
То же	378		Переслаивание алевролита и алевритистого аргиллита	1,28	2877
Селли, Дагестан, скв. 20	2202	J_3	Песчаник	0,7	4000
То же	2254	»	Аргиллит	1,7	1050
Саратовская ГЭС, скв. 4782а	42,00	Cr_1^{nec}	Глина	28,1	36,0
То же	42,15	»	Алеврит рыхлый	20,7	109,5
»	42,45	»	Глина	30,9	64,8

пород, находится в обратной зависимости с минерализацией горных растворов.

Следует подчеркнуть, что возникающие в данной обстановке препятствия к выравниванию концентраций определяют равновесные условия и принципиально отличаются от препятствий, ограничивающих только скорость диффузии.

Касаясь общих перспектив исследования горных растворов, следует указать, что возможности реконструкции солености древних морей на основании определения состава оставшихся в породах растворов ограничены вследствие влияния рассмотренных выше процессов вторичных изменений минерализации растворов. Эти ограничения не связаны с методическими затруднениями, а отвечают существу рассматриваемого природного явления и нисколько не умаляют значения исследования горных растворов для познания вещественного состава горных пород и их исторического развития.

Вместе с тем, в частных случаях минерализация горных растворов может дать указание на соленость бассейна осадконакопления. Примером этому может служить высокая минерализация растворов в песчаниках и доломитах титона (рис. 6), соответствующая лагунно-континентальным

условиям их образования. Такие же указания дают обнаруженные нами слои высокоминерализованных растворов в однородных толщах верхнемеловых известняков в районах Кавказских Минеральных вод и нефтяного месторождения Селли в Дагестане.

Институт неорганической химии
СО АН СССР

Литература

1. А. Н. Бунеев, П. А. Крюков, Е. В. Ренгартен. Опыт отжимания растворов из осадочных горных пород.— Докл. АН СССР, 1947, 57, № 7, 707—709.
2. В. И. Вернадский. История минералов земной коры. Т. II. История природных вод. Ч. 1, вып. 1—3. Л., 1933—1936.
3. П. А. Крюков. Фазовые потенциалы, возникающие при отстаивании суспензий.— Труды Почв. ин-та АН СССР, 1947, 25, 274—286.
4. П. А. Крюков. Об изучении растворов, извлеченных методом отпрессовывания из осадочных пород.— Труды Лабор. гидрогеол. проблем, 1959, 16, 115—126.
5. П. А. Крюков. К методике выделения горных растворов. Гидрохимические материалы, 33. Изд-во АН СССР, 1962, 191—197.
6. П. А. Крюков. Фазовые потенциалы, возникающие при отпрессовывании растворов из ионитов.— Коллоид. ж., 1962, 24, № 3, 355—356.
7. П. А. Крюков, М. М. Шульц, В. Э. Горемыкин. О возможности применения стеклянных электродов с натриевой функцией при анализе вод. Гидрохимические материалы, 24, 1955, 23—27.
8. П. А. Крюков, Н. А. Комарова. Об отжимании воды из глин при сверхвысоких давлениях.— Докл. АН СССР, 1954, 99, № 4, 617—619.
9. А. Ф. Лебедев. Почвенные и грунтовые воды. Изд-во АН СССР, 1936.
10. С. Маттсон. Почвенные коллоиды. М., Сельхозгиз, 1938.
11. А. Полдервааарт. Химия земной коры.— В сб.: «Земная кора», ИЛ, 1957, 132.
12. М. Темкин. К теории ультрафильтрации коллоидных растворов.— Ж. физ. хим., 1938, 11, вып. 3, 296—299.
13. Н. П. Цыба, П. А. Крюков. Сравнение методов исследования горных растворов. Гидрохимические материалы, 24, 1959, 273—281.
14. G. V. Chilingar, L. Knight. Relationship between pressure and moisture content of kaolinite, illite and montmorillonite clays.— Bull. Amer. Assoc. petroleum geologistas, 1960, 44, N 1, 101—106.
15. H. Jenny, T. R. Nielsen, N. T. Coleman, D. E. Williams. Concerning the measurement of pH, ion activities and membrane potentials in colloidal systems.— Science, 1950, 112, N 2902, 164—167.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ»,
ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Кен Сугавара (Япония)

МИГРАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ГИДРОСФЕРЕ И АТМОСФЕРЕ

I. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья представляет собой краткое изложение результатов, полученных за последние десять лет в лабораториях автора по программе исследований, направленной на расширение знаний о миграции элементов по фазам гидросферы и атмосферы, о процессах, включенных в миграцию, и о количественной оценке различных мигрирующих элементов.

Отклонения в составе соли в атмосферных осадках от морской соли были выявлены для отдельных элементов благодаря применению понятия «коэффициент обогащения».

Интересующие нас элементы могут быть классифицированы на следующие группы: группа морского происхождения, для которой главным источником элементов являются морские брызги, водяная пыль; литогенная, для которой главным источником служит почвенная пыль, выдутая с земной поверхности; и, наконец, третья, в которой основную долю составляют дымы и газы от сгорания топлива и от других индустриальных процессов.

В работе обсуждены возможные факторы, влияющие на химический состав поверхностных вод. Исходя из основных представлений о том, что первичным источником поверхностных вод служат атмосферные осадки, было также рассмотрено, каким образом и до какой степени эти факторы должны воздействовать на первоначальный состав атмосферных осадков, чтобы изменить его до образования существующего состава речных вод.

Был оценен общий материальный сток за год, общее количество элементов, выносимых с Японских островов в океан, а также влияние этого дополнительного количества элементов на состав морской воды. В основу дискуссии о составе атмосферных осадков были положены данные химических анализов около 300 проб дождевых вод и снега, собранных в различных местах Японии. На основании средних составов вод 43 представительных рек Японии рассмотрен состав поверхностных вод.

При расчете годового материального стока и количества элементов, выносимых в океан с Японских островов, были также приняты во внимание общий дебит термальных и минеральных источников с их средним составом, количество химикалиев, потребляемых для домашних нужд и сельскохозяйственных работ в Японии, и вероятные размеры эрозии почв и пород.

II. СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ И ГОДОВОЕ ПОСТУПЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АТМОСФЕРЫ НА ЯПОНСКИХ ОСТРОВАХ

В табл. 1 приведен средний состав атмосферных осадков Японии. Элементы, найденные в атмосферных осадках, могут быть подразделены на три группы: группа элементов морского происхождения, литогенная группа и группа элементов индустриального происхождения.

Таблица 1

Средний состав атмосферных осадков в Японии и коэффициенты обогащения элементов

Элементы	Содержание, *мг/л*	Коэффициент обогащения	Элементы	Содержание, *мг/л*	Коэффициент обогащения
Na	1,1	1,95	Si	0,83	4700
K	0,26	12	Fe	0,23	400000
Ca	0,97	39	Al	0,11	200000
Mg	0,36	5,3	P	0,014	3600
Sr	0,011	24	As	0,0016	30000
Cl	1,1	10	Cu	0,00083	7100
F	0,089	1100	Zn	0,0042	14000
J	0,0018	2400	Mo	0,000060	2100
$SO_4 - S$	1,5	29,5	V	0,0014	80000

Элементы морского происхождения — это те, источником которых первоначально является морская вода. Они выделяются с поверхности моря главным образом в виде брызг и в других формах. Кроме того, дополнительные количества элементов привносятся с почвенным материалом, выдуваемым с поверхности земли, и с индустриальными дымами и газами. Натрий, калий, кальций, стронций, хлор, иод, фтор и сера принадлежат к этой группе. Для них характерны не очень высокие значения коэффициента обогащения. Этот термин был предложен автором [9] с целью показать, насколько велико по отношению к хлору обогащение данным элементом атмосферных осадков по сравнению с морской водой:

$$M/Cl_{образца} : M/Cl_{морской\ воды},$$

где $M/Cl_{образца}$ и $M/Cl_{морской\ воды}$ — соответственно отношения в эквивалентах элемента к хлору в образце и морской воде (см. табл. 1).

Кремний относится к литогенной группе. Действительно, присутствие кремния в дождевой воде отмечено только после того, как образец подвергнут выпариванию и затем щелочному плавлению. Это указывает на то, что кремний в дождевых водах не находится в растворимом состоянии. Он присутствует в виде обломков кремнезема или силикатных минералов, захваченных ветром с поверхности земли. Предполагают, что железо и алюминий принадлежат к той же самой группе и непосредственно связаны с кремнием. Для них характерны высокие значения коэффициента обогащения, изменяющиеся в пределах от десяти до сотен тысяч, в то время как наивысшее значение коэффициента из всех элементов морского происхождения мы наблюдаем у кальция — 39. Невозможно, чтобы эти элементы привносились из морской воды с таким коэффициентом обогащения. Ванадий, молибден, медь и цинк обладают также высокими коэффициентами обогащения. Хотя их происхождение неясно, они могут быть отнесены предварительно к группе литогенных элементов.

Можно ожидать, что третья группа элементов, источником которых, как думают, являются в основном индустриальные газы и дымы, в будущем с усилением индустриальной деятельности будут расширяться. Мы-

шьяк может быть упомянут как член этой группы, судя по его концентрациям в атмосферных осадках и по другим признакам.

Оставляя в стороне детали дискуссии по этим вопросам, мы можем сказать, что годовой привнос элементов из атмосферы на Японские острова и возможный вклад различных источников элементов в этот процесс был рассчитан по имевшимся данным. Результаты расчета приведены в табл. 2, в колонках 3—6.

Таблица 2

Баланс вещества на Японских островах

Группа	Элементы	Общее поступление из атмосферы в форме метеорных и сухих осадков, 10^{14} *мг/год*	Непосредственное поступление из моря в виде водной пыли, брызг и в других формах, 10^{14} *мг/год*	Поступления за счет выдувания почв, 10^{14} *мг/год*	Поступления из дымов и другой индустриальной пыли, 10^{14} *мг/год*	Общий сток в море, 10^{14} *мг/год*	Дополнение к поверхностным водам		Общий привнос в море	
							индустриальные продукты, 10^{14} *мг/год*	термальные и минеральные источники, 10^{14} *мг/год*	10^{14} *мг/год*	10^{-4} *мг/л/год*
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Морского происхождения	Na	23,8	22,8	0,98	—	41,5	11,8*	3,7	6,9	2,0
	K	5,7	3,6	2,1	—	5,6	4,6*	0,2	—2,6	—0,76
	Mg	7,7	6,4	1,3	—	13,4	0	0,24	7,0	2,1
	Ca	19,8	18,3	1,4	0,10	39,2	4,9	1,1	20,9	6,1
	Sr	0,26	0,25	0,01	—	0,32	0	0,0023	0,07	0,021
	Cl	25,7	25,5	0,15	—	51,3	13,1*	6,0	12,7	3,7
	J	0,033	0,033	0,00002	—	0,013	0	0,0035	—0,018	—0,0053
	F	1,65	1,63	0,02	—	0,84	0	0,0091	—0,79	—0,23
	S	33,0	28,6	0,069	4,3	29,7	9,9	2,63	1,1	0,32
Литогенные	Si	17,8	0,0	17,8	—	47,0	0	0,18	47,0	13,8
	Fe	4,95	—	3,3	—	3,7	0	1,5	3,7	1,1
	Al	2,38	—	4,5	—	2,4	0	0,42	2,4	0,70
	Mo	0,001	—	0,001	—	0,0034	0	0,00004	0,0034	0,0010
	V	0,0026	—	0,0012	—	0,0056	0		0,0056	0,0016
	Cu	0,015	—	0,0027	—	0,011	0	0,004	0,011	0,0032
	Zn	0,073	—	0,0060	—	0,029	0	0,0006	0,029	0,0085
Индустриального происхождения	As	0,035	—	0,00071	0,014	0,030	0,027	0,0090	0,030	0,0088

* Элементы, поступающие из морской воды.

Общее выпадение, включающее атмосферные и сухие осадки, было рассчитано на основании среднего состава атмосферных осадков (принятого для среднего годового количества осадков 1800 *мм*) и допущения о приблизительном равенстве состава сухого осадка таковому в атмосферных осадках.

Количества элементов, поступающих за счет выдувания почв, были рассчитаны, исходя из допущения, что кремний как в атмосферных, так и в сухих осадках полностью происходит из почв и что состав почв идентичен норвежским суглинкам, изученным В. М. Гольдшмидтом [1]. В отношении элементов, не включенных в анализы этого исследователя, было допущено, что количества их равны средним количествам в изверженных породах.

Доля продуктов индустриальной деятельности была рассчитана только для тех элементов, для которых расчет мог быть сделан на основании достаточно достоверных данных — кальция, серы и мышьяка. Долей дыма и других индустриальных пылей для других элементов пренебрегли, так как можно предполагать, что она не должна быть значительной по сравнению с долей других источников, а достоверных данных о них нет.

Общее поступление элементов за счет морской воды в виде водяной пыли и в других формах было получено путем вычитания из общего поступления элементов (табл. 2, колонка 3) поступлений за счет выдувания почвы и индустриальных дымов.

III. СРЕДНИЙ СОСТАВ РЕЧНОЙ ВОДЫ В ЯПОНИИ И ФАКТОРЫ, РЕГУЛИРУЮЩИЕ ЕГО

Первичным источником поверхностных вод служат атмосферные осадки, которые в природе в дальнейшем подвергаются воздействию различных факторов до тех пор, пока не будут окончательно сформированы речные воды.

Такими возможными факторами могут быть пополнение химических компонентов за счет сухих осадков, термальных и минеральных источников, химикалиев, используемых для бытовых, сельскохозяйственных и других целей, прирост их благодаря ионному обмену и растворению почв и вещества пород, а также потеря, вызываемая ионным обменом, адсорбцией и фиксацией почвами.

В основу оценки эффективности проявления этих факторов были положены данные о среднем составе дождевых вод Японии, приведенные выше, а также средний состав вод 43 представительных рек Японии

Таблица 3

Средний состав вод представительных рек Японии и роль различных источников элементов в формировании этого состава (в *мг/л*).

Элементы	Состав речных вод	Вклад различных источников		Вклад различных источников		Баланс поступления элементов из различных источников и содержание элементов в речной воде
		атмосферные осадки	сухие осадки	индустриальные продукты	термальные и минеральные источники	
Na	5,1	1,3	2,3	0,29	0,22	1,0
K	1,0	0,31	0,55	0,81	0,012	—0,70
Mg	2,4	0,42	0,74	0	0,016	1,2
Ca	6,3	1,1	1,9	0,31	0,066	2,7
Sr	0,057	0,014	0,025	0	0,00014	0,018
Cl	5,2	1,4	2,47	0,90	0,37	0,06
J	0,0022	0,0018	0,0032	—	0,00021	—0,0030
F	0,15	0,089	0,16	—	0,00053	—0,10
S	3,5	1,8	3,2	0,32	0,17	—2,0
Si	8,1	0,98	1,7	0	0,016	5,4
Fe	0,48	0,27	0,48	—	0,09	—0,36
Al	0,36	0,13	0,23	—	0,028	—0,028
Mo	0,00060	0,000060	0,00011	—	0,0000022	0,00043
V	0,0010	0,0014	0,025	—	—	—0,0029
Cu	0,0014	0,00083	0,015	—	0,00023	—0,0011
Zn	0,0050	0,0042	0,074	—	0,000037	—0,0070
As	0,0017	0,0019	0,034	0,0017	0,00053	—0,0058

(табл. 1). Реки были выбраны таким образом, что дренируемая ими площадь занимала 14% всей территории страны и охватывала типичные геологические районы Японии. Кроме того, эта площадь включала реки (вниз по течению) на таких участках, где их вода практически была свободна от загрязнения индустриальными отходами. Опробование воды производилось в точках, где реки пересекают границу выделенной площади, так что вода отражает в своем составе интегральное влияние факторов, действующих на этой площади. Плотность населения на площади составляет около 100 *чел/см*^{2} против 210 *чел/км*^{2} по всей стране в целом. Из общего годового потока термальных и горячих источников в Японии, составляющего $4{,}8 \cdot 10^{11}$ *л*, $1{,}6 \cdot 10^{11}$ *л* поступают с выделенной для подсчета площади. Исходя из годового количества дождевых вод и годового стока рек с этой площади, было рассчитано испарение, составившее 17,8%, что идентично среднему для всей страны. Количества основных химикалиев, которые ежегодно потребляются в пределах этой площади на бытовые, сельскохозяйственные и другие нужды, в сравнении с общим расходом их в Японии приведены далее в табл. 5.

Расчет был сделан сначала для хлора (табл. 3). Хлор, добавляемый из атмосферных осадков в речные воды, оценен в количестве 1,4 *мг/л*, благодаря увеличению первоначальной концентрации в атмосферных осадках (1,1 *мг/л*) в 1,178 раза — коэффициент концентрации при испарении. Доля термальных и других минеральных источников оценена в 3,7 *мг/л*, исходя из среднего содержания этих элементов в подобных источниках Японии (табл. 4) и их объема, который питает рассматриваемые реки. Доля, поставляемая почвами и породами, оценена в 0,6 *мг/л*

Таблица 4

Средний состав вод термальных и минеральных источников Японии *

Элементы	Содержание, *мг/л*
Na	770
K	42
Mg	56
Ca	221
Sr	0,5
Cl	1250
F	1,9
J	0,73
$SO_4 - S$	570
Si	38
Fe	313
Al	95
As	0,43
Mo	0,0077
Cu	0,8
Zn	0,13

* Рассчитано Й. Китано.

Таблица 5

Индустриальные продукты, потребляемые для бытовых, сельскохозяйственных и других целей (в 10^{14} *мг/год*)

Элемент	Назначение	По всей стране	Изучаемая площадь
Na	Бытовые цели, в виде NaCl	3,9	1,6
	Индустриальные цели, в виде NaCl	7,9	0
K	Сельское хозяйство, в виде KCl	4,2	4,2
NH_4	Сельское хозяйство, в виде NH_4Cl	0,42	0,42
Ca	Сельское хозяйство, в виде суперфосфата	2,6	0,94
NH_4	Сельское хозяйство, в виде цианамида	2,3	0,81
Cl	Бытовые цели, в виде NaCl	6,1	2,5
	Сельское хозяйство, в виде KCl	3,8	1,4
	Сельское хозяйство, в виде NH_4Cl	3.3	1,2
$SO_4 - S$	Сельское хозяйство, в виде суперфосфата	1,0	0,36
	Сельское хозяйство, в виде $(NH_4)_2SO_4$	3,9	1,4
	Сельское хозяйство, в виде K_2SO_4	0,1	0,036
	Индустриальные процессы	4,9	0
As	Сельское хозяйство, как инсектициды	0,027	0,7796

на основании вероятной добавки кремния из этих же источников. Вопрос о них будет обсужден позднее. Добавка хлора за счет индустриальных продуктов, которые рассеиваются при использовании их на бытовые, сельскохозяйственные и другие цели, на этой площади составляет 0,90 *мг/л*. Эта величина слагается из следующего. 0,45 *мг/л* за счет хлорида натрия, употребляемого на бытовые нужды, что рассчитано на основании допущения о равномерном расходе солей на душу населения по всей стране. Хлор хлорида аммония и хлорида калия, употребляемых как удобрения, составляет соответственно 0,21 *мг/л* и 0,24 *мг/л*. Это рассчитано, исходя из предположения о распределении их на возделываемой площади района в той же пропорции, что и на всех сельскохозяйственных площадях страны (табл. 5). В итоге разница суммы всех этих добавок за счет различных источников и среднего из действительно наблюдаемых содержаний хлора в реках взята как мера добавки за счет выпадения сухих осадков. Эта разница составляет 2,47 *мг/л*, что в 1,77 раза больше добавки за счет атмосферных осадков.

Оценки для других элементов могут быть сделаны подобным же образом, но с частными изменениями. Исходя из оценок состава выпадающих осадков, можно предварительно принять, что их состав идентичен составу солей в атмосферных осадках. Поэтому количество каждого элемента из сухого осадка принято в 1,77 раза больше количества соответствующего элемента в атмосферных осадках, как это было показано выше для хлора.

Так, для натрия рассчитаны добавки за счет атмосферных осадков, сухих выпадений, термальных и минеральных источников и потребляемых химикалиев. Они соответственно равны 1,3; 2,3; 0,22; 0,29 *мг/л*. При этом условии разница между содержанием натрия в речной воде и суммой всех этих добавок — 1 *мг/л*— является суммарной добавкой натрия за счет почв и пород, возникшей при протекании воды через почвы, так как этот элемент наименее подвергается адсорбции и фиксации в грунтах.

Аналогично ведет себя и калий. Интересно, что его баланс отрицателен. Однако это может быть понято, если принять во внимание адсорбируемость иона этого элемента. Значительная часть калия может быть удалена в результате адсорбции в породах, и даже если некоторое количество его добавлено в проникающие воды из других слоев, прирост не покрывает потерю и баланс отрицателен.

Среди исследованных элементов только в балансе кальция обнаруживается наибольший избыток. За это, безусловно, ответственны известняки и известковистые почвы.

Особый интерес представляет баланс сульфатов. Из-за большой добавки за счет атмосферных осадков, использования сульфатных удобрений, а также термальных и минеральных источников отрицательный баланс этого элемента исключительно высок. Восстановление до сульфида в анаэробных грунтах обусловливает удаление сульфата из воды и приводит к накоплению его в виде нерастворимых сульфидов металлов. Конечно, противоположная реакция также возможна, в силу чего твердые содержащие серу вещества окисляются до растворимых сульфатов. В дальнейшем они переводятся в раствор, когда аэрированные воды вступают с ними в контакт. Однако в итоге этот прирост не покрывает потери, приводящие к большому отрицательному балансу.

По своему высокому содержанию в атмосферных осадках, так же как и в речных водах, кремний параллелизуется с кальцием и сульфатом. Однако в атмосферных осадках, в отличие от кальция и сульфата, кремний находится не в растворимом состоянии, а в виде твердых частиц, в то время как в речных водах он почти полностью растворен, так же как кальций и сульфат. Естественно, мало вероятно, что кремний, доставляемый атмосферными и сухими осадками, является непосредственным источ-

ником кремния в речной воде. Следовательно, можно заключить, что весь кремний речных вод был доставлен в результате растворения почв и пород при проникновении воды через них и представляет собой поэтому сумму добавок из этих материалов, включая поступление его за счет термальных и минеральных источников.

Остается неясным, находятся ли железо и алюминий в атмосферных осадках в растворенном состоянии. Они определяются после того, как проба выпарена с добавкой соляной кислоты. Учитывая это, а также другие обстоятельства, можно считать вероятным, что значения содержаний, полученные при анализе, почти полностью покрывают суммарное количество железа и алюминия в пробе и оба элемента содержатся в виде твердых минералов. Если это так, то нельзя ожидать, что железо и алюминий в атмосферных осадках будут прямым источником обоих элементов в речной воде. Весьма вероятно, что они поступают благодаря растворению при прохождении воды через подземные слои. Более того, способность железа к окислению-восстановлению усложняет его поведение в подземных условиях. В анаэробном окружении железо имеет тенденцию не только восстанавливаться до растворимых ионов закисного железа, но и более того — выделяться в виде нерастворимых сульфидов. В то же время анаэробные воды, насыщенные ионами закисного железа, при аэрации стремятся к осаждению гидроокиси железа. В результате баланс оказывается отрицательным для обоих элементов (алюминия и железа).

Для малых элементов примечательно то, что баланс содержания в речной воде и в атмосферных и в сухих осадках всегда отрицателен за исключением молибдена. Очевидно этот дефицит связан с адсорбцией, фиксацией при химических изменениях и т. д., которые возникают во время фильтрации при прохождении воды через слои почвы. Действительно доказано, что обычные подземные воды, вытекающие из более глубоких слоев, в значительной степени обеднены медью и иодом по сравнению с атмосферными осадками и поверхностными водами [7, 13].

IV. ЦИКЛИЧЕСКИЕ, ПОЛУЦИКЛИЧЕСКИЕ И НЕЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Процесс миграции элементов, начинающийся с их эмиссии в виде водяной пыли или брызг с поверхности моря в воздух, включающий последующее выпадение на землю в виде атмосферных и сухих осадков и заканчивающийся их возвращением в море в виде воды рек и других стоков с поверхности, может быть обозначен термином «цикл», а элементы, исследованные до сих пор, могут быть классифицированы на две категории: «циклические» и «нециклические».

Кремний, алюминий, железо, мышьяк, молибден, ванадий, медь и цинк, видимо, относятся к группе нециклических, ибо их коэффициенты обогащения слишком велики, но в то же время нельзя допустить, что значительная часть количеств этих элементов в атмосферных осадках была доставлена из моря в виде водяной пыли. Следовательно, добавка за счет выдутых почвенных материалов или индустриальных дымов должна быть, видимо, достаточно значительной.

С другой стороны, многие из так называемых элементов морского генезиса относятся к циклическим, так как установлено, что их существенная часть в атмосферных осадках происходит из моря, а их баланс в атмосферных осадках и речных водах — явно положителен. Таковы натрий, кальций, магний, стронций [3], хлор.

Не все элементы морского генезиса циклические. Так, значительная доля иода, фтора [4], серы и калия, которые доставляются из моря, остаются в почве, и только часть их возвращается в море. Такие элементы вы-

деляются как «полуциклические». Необходимо сказать, что «цикл» не является циклом в строгом смысле, так как принесенные элементы не возвращаются туда, где они были первоначально. Они участвуют в различных процессах на пути их миграции и подвергаются ионному обмену, эффекту разбавления, фиксации, перерастворению и др., особенно при прохождении через слои пород. В итоге те элементы, которые сбрасываются в море в большем количестве, чем удаляются из него, являются «циклическими». Среди циклических элементов те, которые наименее подвержены адсорбции, фиксации и другим подобным воздействиям, т. е. скорее и беспрепятственнее совершают путь возвращения к морю, могут также быть названы «более совершенными циклическими элементами». Натрий и хлор относятся именно к таким элементам [1].

V. ОБЩЕЕ ЕЖЕГОДНОЕ ПОСТУПЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ С ЯПОНСКИХ ОСТРОВОВ

Общее годовое поступление элементов с Японских островов оценено следующим образом. Первая приближенная оценка получена путем распространения значений для речных вод, приведенных выше, на общий годовой сток по всей стране. Значения, полученные таким образом, уточняются путем учета местных неравномерностей в распределении использованных химикалиев и в стоке от термальных и минеральных источников. Окончательные результаты расчетов приведены в табл. 2, колонка 7. Например, первое приближенное значение для хлора — $29 \cdot 10^{14}$ *мг*, а уточненное — $41 \cdot 10^{14}$ *мг*, вследствие добавки хлора, полученной за счет использованных хлоридов и за счет термальных и минеральных источников.

VI. СУММАРНЫЕ ДОБАВКИ ЭЛЕМЕНТОВ В МОРЕ И ВАЛОВОЕ ИЗМЕНЕНИЕ В СОЛЕВОМ СОСТАВЕ МОРСКОЙ ВОДЫ

Суммарная добавка в море отдельных элементов рассчитана по разности годовой убыли из моря и годового смыва, приведенного выше (табл. 2, колонки 10, 11). Годовая потеря включает как убыль через воздух, так и за счет использованных индустриальных продуктов, сырье для которых получают из морской воды.

В результате расчетов мы получаем возможность представить себе вековое изменение в составе морской воды, которое происходило в прошлом и которое, как можно ожидать, будет иметь место в будущем. Такие изменения за год очень малы. Если предположить, что суммарный смыв за год со всех континентов и островов мира равномерно распределяется по всему объему океанов, то Японские острова питают $3{,}38 \cdot 10^{18}$ *л* воды. Это рассчитано на основании того, что общий объем воды океанов $1\,372 \times \times 10^{21}$ *л*, а Японские острова занимают 369 766 *км*^{2} из всей поверхности суши (148 698 000 *км*^{2}). Суммарное изменение элементов в морской воде за год рассчитано и приведено в табл. 2, колонка 11. Изменения становятся впервые заметными через миллион лет. Несмотря на это, очень важно, что многие элементы стремятся к накапливанию, в то время как

[1] Наряду с этими элементами индивидуализированные ионы в первичной дождевой воде почти полностью замещены ионами из «водных залежей» в результате так называемого «эффекта разбавления» при прохождении воды через почвы. Действительно, это было недавно ясно показано К. Кодайра в его исследованиях, посвященных поведению стронция в дождевой воде в процессе ее проникновения через слои почвы, путем использования Sr^{85} как индикатора (K. K o d a i r a. Studies on the behavior of calcium and strontium in a rainwater—soil system (Japanese). National Institute of Agricultural Sciences, 1963).

другие элементы, такие как иод и фтор, очевидно, уменьшаются в количестве со временем.

Следует также отметить, что не все элементы, видимо, увеличивают содержание в морской воде с течением времени до такой степени, чтобы это становилось заметным. Но некоторые элементы постоянно теряются из воды, вследствие образования осадков или благодаря ассоциации с такими осадками. Так, известковистые организмы постоянно ассимилируют кальций из воды для построения известковистых раковин. Диатомовые и другие кремнистые организмы забирают кремний, что обусловливает уменьшение его концентрации в морской воде. Железо и другие элементы выделяются из моря при коагуляции гидроокисей металлов. Некоторые другие элементы имеют тенденцию поглощаться этими коагулирующими веществами и опускаться на океаническое дно. Следовательно, реальное увеличение содержания этих элементов в море происходит не так просто, как предсказано, согласно рассчитанным количествам суммарного увеличения. Поэтому скорости осаждения и перерастворения элементов в море сами по себе могут явиться в будущем предметом более обширных количественных исследований.

В связи с этой проблемой особенно интересны поиски молибдена. В то время как снос с поверхности пяти элементов — молибдена, ванадия, меди, цинка и мышьяка — происходит при почти равной их концентрации (наивысшее значение для цинка — 0,0005 *мг/л* и наинизшее для молибдена — 0,0006 *мг/л*), обычная концентрация в морской воде более однообразна: 0,0019 *мг/л* ванадия, 0,002 *мг/л* цинка, 0,001 *мг/л* меди и 0,0018 *мг/л* мышьяка. Мышьяк является исключением, так как концентрация его в морской воде — 0,010 *мг/л* — на порядок выше, чем других малых элементов [2, 10, 11, 12, 13].

Ситуация становится понятной, если принять во внимание различную соосаждаемость этих элементов в ряде изменения pH морской воды. Эксперимент с природной и искусственной морской водой при pH = 8 показал, что соосаждение с коагулирующим гидратом закиси железа достигает 100% для ванадия и 10% для молибдена [6]. Это указывает на то, что ванадий более способен к отделению от морской воды, чем молибден. Действительно, в глубоководных морских осадках отмечается обогащение ванадием с содержанием, изменяющимся в пределах 10—300 *г/т* и средним — 186 *г/т*, в то время как количество молибдена 2—32 *г/т* и среднее — 8 *г/т* [5, 8]. Поэтому наиболее высокое содержание молибдена в морской воде по сравнению с другими малыми элементами принято как результат аккумуляции этого элемента за прошлые годы, и его накопление может продолжаться и в будущем, в то время как концентрации других элементов будут изменяться незначительно, даже если валовой привнос их с суши не мал.

Институт химии и Лаборатория исследования воды, факультет наук Университета в Нагойе

Литература

1. V. M. Goldschmidt. Grundlage der quantitativen Geochemie.— Fortschr. Mineral., Krystallogr., Petrogr., 1933, **17**, 112.
2. S. Kanamori. Microdetermination of arsenic and distribution and migration of arsenic in and through the sea, air and land waters with processes involved (Japan). Inst. Chem. Fac. Sc., Nagoya Univ., 1962.
3. N. Kanamori. Distribution and migration of calcium and especially strontium in and throug the atmosphere and hydrosphere (Japan.): Water Res. Lab., Nagoya Univ., 1962.
4. S. Kobayashi. Geochemistry of fluorine in natural waters (Japan). Sugiyama Women's College Nagoya, 1961.
5. K. Kuroda. Contents of vanadium, chromium and molybdenum in deep sea deposits (III). (Japan.).— J. Chem. Soc. Japan, 1943, **63**, 496.

6. T. K u w a m o t o. Co-precipitation of vanadium (V) together with ferric hydroxide (Japan.).— J. Chem. Soc. Japan, 1960, **81**, 1669.
7. Y. M o r i t a. Distribution of copper and zinc in various phases of the earth materials.— J. Earth. Sci. Nagoya Univ., 1955, **3**, 40.
8. S. O a n a. Contents of vanadium, chromium and molybdenum in deep sea deposits (I) and (II) (Japan.).— J. Chem. Soc. Japan., 1938, 59, 1234; 1941, **61**, 1060.
9. K. S u g a w a r a. Chemistry of ice, snow and other water substances in Antarctica. The Antarctic Record, **11**, 836; Extrait de la publication 55 de l'A. I. H. S. Colloque sur la glaciologie antarctique, 44, 1961.
10. K. S u g a w a r a, H. N a i t o, S. Y a m a d a. Geochemistry of vanadium in natural waters.— J. Earth Sci. Nagoya Univ., 1956, 4, 46.
11. K. S u g a w a r a, M. T a n a k a, S. O k a b e. Geochemistry of molybdenum in natural waters (II).— J. Earth Sci. Nagoya Univ., 1961, **8**, 114.
12. K. S u g a w a r a, K. T e r a d a, S. K a n a m o r i, N. K a n a m o r i, S. O k a b e. On different distribution of calcium, strontium, iodine, arsenic and molybdenum in the northwestern Pacific, Indian and Antarctic Oceans.— J. Earth Sci. Nagoya Univ., 1962, **10**, 34—50.
13. K. T e r a d a. Distribution and migration of iodine in and through atmosphere and hydrosphere (Japan.). Water Res. Lab., Nagoya Univ., 1959.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

И. С. Грамберг, Н. С. Спиро

ЭВОЛЮЦИЯ СОСТАВА ВОД АРКТИЧЕСКОГО ОКЕАНИЧЕСКОГО БАССЕЙНА НА ПРОТЯЖЕНИИ ВЕРХНЕГО ПАЛЕОЗОЯ И МЕЗОЗОЯ

Излагаемые ниже представления о составе и эволюции вод Арктического океанического бассейна основываются на данных изучения поглощенных катионов глинистых пород морского происхождения. Возможность использования поглощенного комплекса для палеогидрохимических построений доказывается как результатами лабораторных исследований, связанных с моделированием адсорбционных процессов, так и довольно многочисленными эмпирическими данными, полученными в процессе изучения поглощенного комплекса глинистых пород различного возраста, но заведомо морского происхождения.

Основные положения учения о поглощенном комплексе разработаны К. К. Гедройцом применительно к почвам [2]. Ученики и последователи К. К. Гедройца также работали главным образом в области почвоведения. Литература, посвященная поглощенному комплексу глинистых пород, значительно более скудна. Так, Келли и Либих [15] установили, что состав поглощенного комплекса пород (бентонита почвы и глин нефтяных месторождений), приведенных в контакт с водой океана, меняется. При этом поглощенный комплекс бентонита обогащается натрием и магнием, а поглощенный комплекс глин нефтяных месторождений обогащается магнием и обедняется натрием.

А. Д. Архангельский и Э. С. Залманзон [1] обработали черноморской водой аллювиальную глину р. Инзер на Урале. В результате было обнаружено, что в поглощенном комплексе глины содержание кальция заметно падает за счет увеличения содержания натрия и калия.

М. А. Хачванкян [13] поставил опыты по изучению равновесия гжельской аллювиальной глины с водами различной минерализации. Итогом их явился вывод о зависимости состава поглощенного комплекса от состава вод равновесных растворов. Было установлено также, что емкость обмена гжельской глины меняется с изменением концентрации равновесного раствора.

С 1952 г. в Институте геологии Арктики были начаты систематические исследования обменно-адсорбционных процессов в лабораторных условиях. Н. С. Спиро и К. С. Бонч-Осмоловской был поставлен опыт, имеющий целью выяснить состав поглощенного комплекса глин для случая их равновесия с растворами типа морской воды [7]. В качестве адсорбентов были использованы образцы бентонита Пыжевского месторождения, образцы каолинита Просяновского месторождения и гидрослюдистые глины Ленинградской области. Состав поглощенного комплекса изучали после контакта (в течение различного времени) глинистых

пород с раствором, отвечающим по составу и концентрации нормальной океанической воде, а также отличающимся от нее более высокой и более низкой концентрацией.

Выполненные исследования позволили сделать следующие основные выводы.

1. Различные глинистые минералы не совсем одинаково адсорбируют те или иные ионы, в силу чего и состав поглощенных катионов зависит не только от состава и концентрации солей в растворе, но и от минералогического состава глин.

2. Состав поглощенных катионов каолина, бентонита и гидрослюдистой породы закономерно меняется при изменении концентрации соприкасающихся с ними (породами) растворов морского типа. На графике эта зависимость выражена прямыми линиями.

3. Зависимость содержания отдельных катионов в поглощенном комплексе каолина, бентонита и гидрослюдистой породы от концентрации растворов морского типа имеет криволинейный характер. С ростом концентрации растворов содержание натрия и калия увеличивается, а количество кальция и магния падает.

Найденные закономерности позволили построить диаграмму, в пределах которой могли быть выделены области с поглощенным комплексом, характерным для морских отложений с нормальной соленостью, для морских опресненных отложений и для отложений морских вод с повышенной соленостью (рис. 1).

Дальнейшим шагом по пути исследования обменно-адсорбционных процессов в лабораторных условиях был опыт, в рамках которого Н. С. Спиро и К. С. Бонч-Осмоловская изучили состав поглощенного комплекса каолинита, бентонита и гидрослюдистой породы, отвечающий их равновесию с различными типами природных вод [8]. В этом опыте пресные воды были представлены тремя типами: а) свойственными большинству рек сульфатными водами, для которых характерно присутствие легкорастворимого сульфата магния; б) типичными для засушливого климата хлоридными водами, содержащими хлористый кальций; в) поверхностными водами, для которых характерно присутствие легкорастворимых солей бикарбонатов щелочных элементов (типа вод озера Байкал). Были изучены также равновесия адсорбированного комплекса глин с водами засолоненных лагун. С этой целью были синтезированы два раствора типа морской воды в двух стадиях ее концентрации, отвечающей началу садки галита и началу осаждения эпсомита.

Наконец, в связи с тем, что к моменту постановки опыта появились данные, указывающие на предположительно более высокое, чем в современных морских водах, содержание калия в водах древних эпох, были исследованы равновесия глин с морской водой при различном содержании в ней калия.

Выполненные исследования показали, что пресные воды всех трех изученных типов обусловливают наивысшее содержание щелочноземельных элементов в составе равновесного с ними поглощенного комплекса. В морских водах по мере роста концентрации содержание щелочноземельных элементов падает, достигая наиболее низких значений при равновесии с концентратом морской воды, отвечающим началу садки галита. Резко повышенное содержание калия и магния наблюдается в составе поглощенного комплекса глин, равновесных с морской водой, концентрированной до стадии садки эпсомита.

Было установлено также, что изменение содержания калия в составе морской воды вызывает закономерное изменение калия в составе поглощенного комплекса глинистых частиц, контактирующих с этой водой. Масштаб этих изменений, однако, неодинаков для глин различного минералогического состава.

Совокупность данных, полученных в процессе второго опыта, позволила определить на диаграмме поглощенного комплекса положение областей, характерных для отложений пресных вод и для отложений засоленных лагун (рис. 1).

В целом, выполненные лабораторные исследования вскрыли закономерный характер связи между составом поглощенного комплекса глинистых пород и составом равновесных с ними вод и тем самым доказали принципиальную возможность использования поглощенного комплекса для целей реконструкции состава вод древних бассейнов.

И все же на пути использования поглощенного комплекса осадочных пород для палеогидрохимических построений стоял еще ряд серьезных препятствий. Наиболее существенным из них было соображение о неизбежном изменении состава поглощенного комплекса в процессе диагене-



Рис. 1. Относительный состав поглощенных катионов глин после контакта глин с различными растворами

● — состав поглощенных катионов бентонита; ○ — состав поглощенных катионов каолина; × — состав поглощенных катионов гидрослюды; *1* — равновесие с растворами морского типа 1/35 С; *2* — равновесие с растворами морского типа 0,1 С; *3* — равновесие с растворами морского типа 0,2 С; *4* — равновесие с растворами морского типа 0,5 С; *5* — равновесие с растворами морского типа 1,0 С; *6* — равновесие с растворами морского типа 2,0 С; *7* — равновесие с растворами морского типа 3,0 С; *8* — равновесие с высококонцентрированным раствором 1; *9* — равновесие с высококонцентрированным раствором 2; ⊙ — равновесие бентонита с континентальными водами; ⊙ — равновесие каолина с континентальными водами; # — равновесие гидрослюды с континентальными водами; *а* — пресный раствор сульфатного типа; *б* — пресный раствор хлоридного типа; *в* — пресный раствор карбонатного типа

за. В основе таких представлений лежали наблюдения над составом иловых вод современных осадков. В качестве примера можно сослаться на исследования О. В. Шишкиной [14], установившей существенные изменения солевого состава вод илов Охотского моря, Тихого океана и Черного моря под влиянием диагенетических процессов. О. В. Шишкина указывает на то, что по мере углубления в ил, богатый органическим веществом, наблюдается все более и более существенная метаморфизация иловых вод. В результате появляются хлоридно-кальций-натриевые воды, целиком связанные с процессами диагенеза.

Сходные выводы были получены при сопоставлении содержания основных катионов в современной морской воде и в спирто-водной вытяжке из образцов донных осадков центральной части Арктического бассейна [11]. Сопоставление показало, что содержание таких элементов, как кальций, магний и натрий, меняется почти в два раза.

Казалось бы, те серьезные изменения, которые происходят в процессе диагенеза с составом иловых вод, должны вызвать столь же большие изменения и в составе поглощенного комплекса. Однако в действительности этого не наблюдается.

Н. С. Спиро и К. С. Бонч-Осмоловской был изучен состав поглощенных катионов донных осадков Центральной части Арктического бассейна. Исследовали как самые верхние слои донных осадков, представляющие, согласно данным Н. Н. Лапиной, современный отдел четвертичных отложений, так и нижележащие слои, относящиеся уже к верхнему отделу четвертичной системы. Результаты исследований были нанесены на генетическую диаграмму, где двумя прямыми линиями было ограничено поле, характерное для морских отложений. Верхняя линия представляет положение фигуративных точек состава поглощенного комплекса гидрослюдистых глин, равновесных с морской водой различных концентраций (экспериментальные исследования). Нижняя граница объединяет фигуративные точки состава поглощенного комплекса бентонита. Фигуративные точки каолинита, равновесного с морскими водами различных концентраций, занимают промежуточное положение и потому не нанесены на диаграмму.

Если поглощенный комплекс, изученный в образцах донных осадков Арктического океанического бассейна, не слишком сильно изменился в процессе диагенеза, то фигуративные точки образцов должны полностью попасть в пределы морской области, выделенной на диаграмме, независимо от того, смесью каких глинистых минералов представлены эти образцы. Так как образцы донных осадков Арктического бассейна имеют гидрослюдистый состав, то фигуративные точки состава этих образцов должны располагаться на диаграмме близ линии А—Б, отвечающей гидрослюде.

На рис. 2 можно видеть, что исследованные образцы действительно располагаются близ линии А—Б, причем образцы современного отдела четвертичной системы располагаются в непосредственной близости от точки, отвечающей современной морской воде нормальной солености, в то время как образцы верхнечетвертичного возраста смещены в сторону большего содержания щелочноземельных элементов. Причины этого явления, по-видимому, следует искать как во влиянии процессов, протекающих в стадию диагенеза, так и в некотором возможном отличии состава морской воды, свойственной верхнечетвертичной эпохе.

В целом же выполненные исследования убеждают в том, что состав поглощенного комплекса сравнительно мало меняется в процессе диагенеза в отличие от легкорастворимых солей, испытывавших значительно более серьезные изменения. По-видимому, это следует связывать с тем, что по мере уплотнения осадка иловые растворы оттесняются в более крупные поровые пространства, в результате чего поверхность контакта между твердой и жидкой фазами резко сокращается и большая часть поглощенного комплекса выводится из сферы взаимодействия с поровыми водами. Одновременно потеря свободной воды вызывает падение скорости процессов диффузии. Все это определяет значительную устойчивость поглощенного комплекса и его относительную сохранность.

Как показывает изучение современных донных осадков, некоторое изменение состава поглощенного комплекса все же имеет место, в силу чего мы не вправе рассчитывать на точную реконструкцию концентрации древних вод. Однако основные особенности состава, безусловно, сохраня-

ются и, следовательно, могут быть выявлены и использованы при палеогидрохимических построениях.

Разумеется процессами диагенеза не исчерпывается круг явлений, влияющих на поглощенный комплекс глинистых пород. Так, весьма существенным является вопрос, насколько устойчив поглощенный комплекс глинистых пород по отношению к процессам уплотнения осадков и выветривания, так как в случае отрицательного ответа исключается возможность использования для реконструкции состава древних вод как сильно уплотненных пород, так и пород, отобранных из выходов на дневную поверхность.

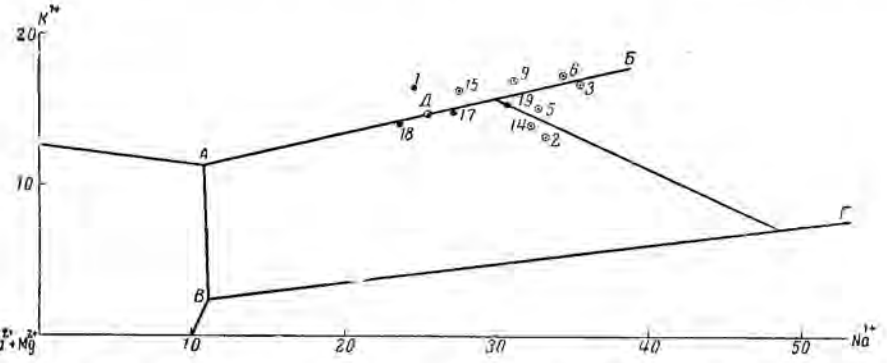


Рис. 2. Состав поглощенного комплекса донных осадков Северного Ледовитого океана

АБ — состав поглощенного комплекса гидрослюд, равновесных с современной морской водой различных концентраций (*Д* — отвечает положению точки с концентрацией солей — 3,5); *ВГ* — состав поглощенного комплекса бентонита равновесных с современной морской водой различных концентраций; ● — современный отдел четвертичной системы; ⊙ — верхний отдел четвертичной системы. Цифры на рис.— номера проб, по автору

С тем чтобы ответить на этот вопрос, были поставлены специальные исследования, объектом которых явились пермские отложения двух районов, резко отличных по условиям залегания пород [3]. Отложения одного из районов (Нордвикского) были изучены по керну буровых скважин, где они отбирались с глубины от нескольких сот до 3000 *м* и в связи с этим не несли следов выветривания. Породы эти имели сравнительно слабую степень уплотненности.

Во втором районе (Восточный Таймыр), где пермские отложения выходят на дневную поверхность, образцы для исследования отбирали из естественных выходов. Уплотненность пород в районе Восточного Таймыра весьма значительна.

Изучение состава поглощенного комплекса показало, что отложения одновозрастных и близких по фациальному облику свит охарактеризованы сходным по составу комплексом катионов, независимо от того, отбирались ли эти образцы из керна скважин или из естественных выходов, а также независимо от степени уплотненности пород.

Диаграмма, отображающая характер изменения относительного содержания поглощенных катионов при переходе от одной свиты к другой (средние данные), показывает, что эти изменения имеют в сравниваемых районах аналогичный характер (рис. 3). В то же время составы легкорастворимых солей, содержащихся в глинистых породах этих районов, резко отличаются друг от друга. Таким образом, есть основания считать, что различия в геологической истории легкорастворимых солей и поглощенного комплекса, намечающиеся еще на стадии раннего диагенеза, в последующие стадии «жизни» породы еще более усугубляются.

В геологической литературе описан ряд примеров использования поглощенного комплекса глинистых пород для суждения о среде осадкообразования. Причем весьма показательно, что во всех случаях этот опыт был положительным. В качестве примера можно сослаться на работы Г. Л. Стадникова [12], К. Ф. Радионовой [6], Е. М. Мочаловой [5, 6] и других.

Как правило, оценка результатов исследований производилась на основании тех представлений о гидрохимическом режиме, которые определялись по палеоэкологическим наблюдениям, а также по данным о вещественном составе отложений и особенностях текстур.

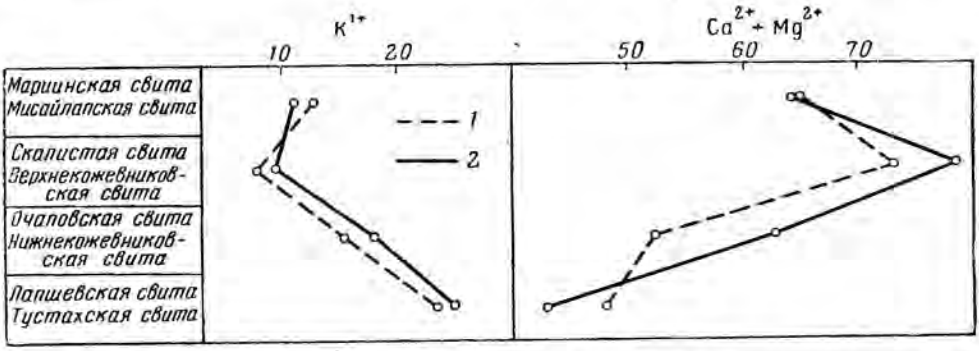


Рис. 3. Сопоставление поглощенного комплекса пермских глинистых отложений Восточного Таймыра и Нордвикского района

1 — Восточный Таймыр; (мыс Цветкова); *2* — Нордвикский район
В левой колонке в каждой горизонтальной графе сверху указаны свиты Восточно-Таймырского района, а внизу — Нордвикского

В Институте геологии Арктики к 1958 г. был изучен поглощенный комплекс значительного числа образцов глинистых пород (свыше 500) различного возраста и разной фациальной принадлежности.

При интерпретации результатов анализов была использована генетическая диаграмма, построенная на основе экспериментальных исследований и анализа гидрохимических особенностей состава вод. В результате было установлено, что на генетической диаграмме точки образцов, сформировавшихся в различной гидрохимической обстановке, довольно хорошо обособляются друг от друга. В то же время обращало на себя внимание несовпадение областей расположения точек морских отложений, принадлежащих различным геологическим периодам. Наиболее близкими к современным морским отложениям оказались морские отложения пермского возраста. Морские триасовые отложения уже заметно отличаются от современных. Эти отличия сохраняются в морских отложениях юрского и мелового возраста.

Таким образом, результаты исследований убеждают в том, что солевой состав морских вод Арктического бассейна не оставался постоянным и что, следовательно, для правильной интерпретации состава поглощенного комплекса необходимо получить представление о составе вод каждого геологического периода и для каждого из них составить опорную генетическую диаграмму. С целью создания опорных генетических диаграмм исследовали морские отложения верхнего палеозоя и мезозоя, развитые на Севере Сибири. При этом для исследования отбирали образцы из горизонтов, охарактеризованных достаточно богатым комплексом фауны, с тем чтобы морское происхождение этих образцов не вызывало сомнений.

Для каждого из геологических периодов подсчитывали среднеарифметический состав поглощенного комплекса, а затем, исходя из этого состава, опытным и расчетным путем находили состав морской воды, отвечающий данному составу поглощенного комплекса.

Дальнейшим шагом была постановка опытов по изучению равновесия глин различного минералогического состава (главным образом гидрослюды и бентонита) с растворами синтезированной морской воды, имеющими различную концентрацию. В результате были получены данные, позволяющие определить на диаграмме поглощенного комплекса положение морской области, характерной для того или иного геологического периода.

Такого рода диаграммы были созданы для пермского, триасового и юрского периодов [3, 4, 9]. С помощью этих диаграмм расшифровка фациальной принадлежности верхнепалеозойских и мезозойских отложений арктических районов Сибири оказалась весьма действенной.

В качестве примера можно сослаться на опыт использования диаграммы, построенной для пермского периода. Авторами и рядом других сотрудников Института геологии Арктики [3, 9] были исследованы пермские отложения ряда районов Севера Сибири, в том числе пермские отложения Восточного Таймыра, Нордвикского района, Оленекского района, Ленского района и района Хараулахских гор.

Исследования носили комплексный характер, благодаря чему открывалась возможность для взаимной проверки применявшихся методов исследования и тех выводов, которые были получены при изучении состава поглощенных катионов.

Общее число исследованных образцов настолько велико, что в рамках настоящей статьи нет возможности привести их полностью. Приходится пользоваться средними данными состава поглощенного комплекса пород по отдельным районам, которые дают лишь обобщенное представление о гидрохимических условиях пермского осадкообразования (рис. 4).

Результаты анализа состава поглощенных катионов пермских отложений Восточного Таймыра (мыс Цветкова) и Нордвикского района полностью подтвердили те выводы о фациальной принадлежности отложений этих районов, которые могли быть сделаны на основании изучения состава палеонтологических остатков и литологических особенностей пород. Так, на диаграмме поглощенных катионов в морскую область попадают все пермские отложения Нордвикского района и верхнепермские образования района мыса Цветкова, что вполне согласуется с широким развитием среди них отложений морских фаций. В то же время внутри морского поля эти отложения четко дифференцируются. Прибрежно-морские, сравнительно мелководные, с довольно многочисленными, но однообразными остатками морской фауны отложения верхней перми Восточного Таймыра смещаются в сторону обогащения щелочноземельными элементами, т. е. в область морских вод со следами некоторого опреснения. Здесь же располагаются и верхнепермские отложения Нордвикского района, содержащие довольно многочисленные и разнообразные остатки фораминифер, но в то же время крайне бедные остатками макрофауны (редкие пелециподы). Нижнепермские отложения Нордвикского района, охарактеризованные редкой и однообразной микрофауной, подчас явно носящей лагунный характер, заметно сдвигаются на диаграмме в сторону поля лагун с повышенной соленостью.

Нижнепермские отложения Восточного Таймыра (в распоряжении авторов были материалы только по верхней угленосной части разреза) целиком попадают в область лагун с повышенной соленостью. В связи с тем, что помимо рассматриваемого нет других (более надежных) методов определения солености древних водоемов, отсутствует пока возможность проверить справедливость заключения о повышенной соле-

ности раннепермских лагун на Восточном Таймыре. В то же время лагунно-континентальный характер этих отложений совершенно очевиден.

Анализ состава поглощенных катионов пермских отложений Оленекского района показывает, что в пределах рассматриваемой территории наряду с морским бассейном существовали и лагуны, воды которых были

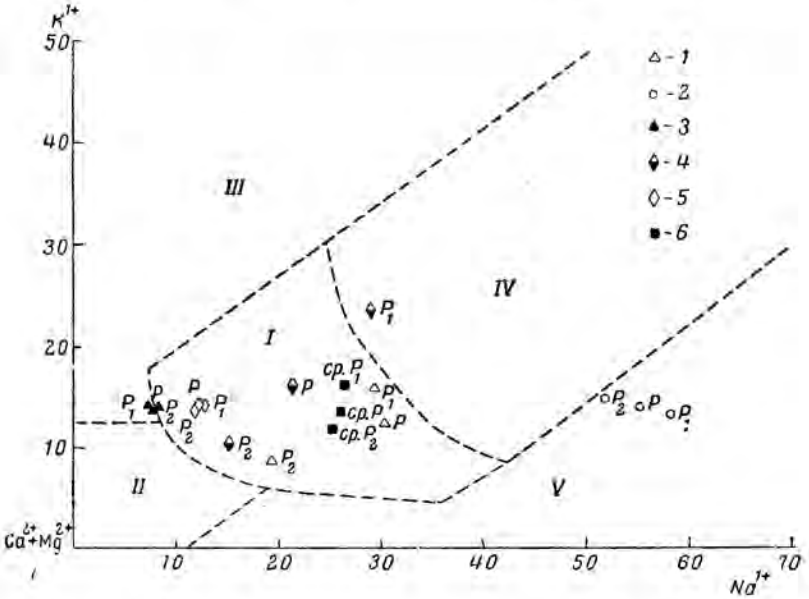


Рис. 4. Средний состав поглощенного комплекса пермских (P_1; P_2) отложений севера Средней Сибири

1 — Нордвикский район; *2* — Оленекский район; *3* — Ленский район; *4* — район Восточного Таймыра (мыс Цветкова); *5* — район Хараулахских гор; *6* — Север Средней Сибири; *I* — морская область; *II* — область опресненных отложений; *III* — область с неустойчивым гидрохимическим режимом; *IV* — область лагун с повышенной соленостью; *V* — область лагун натриевого типа

обогащены натрием. В этих лагунах накапливались преимущественно мелкозернистые осадки, почти полностью лишенные макрофаунистических осадков и содержащие довольно скудную микрофауну форминифер.

Пермские отложения Хараулахских гор на генетической диаграмме полностью попадают в область морских отложений, что вполне согласуется с обилием содержащейся в этих отложениях морской фауны, представленной остатками брахиопод, пелеципод, гониатитов, мшанок, морских лилий и фораминифер.

Значительно более бедные морской фауной, явно более мелководные отложения Ленского района располагаются на диаграмме на границе морской области и области с неустойчивым гидрохимическим режимом.

В целом наблюдения над текстурными особенностями пермских отложений и свойственным им комплексом палеонтологических остатков показывает, что в пределах рассматриваемой территории преимущественным развитием пользуются пермские отложения морского происхождения. В связи с этим вполне оправданной является приуроченность фигуративных точек осредненного состава поглощенного комплекса пермских отложений Севера Сибири к центру поля морских отложений.

Таким образом, выводы о палеогидрохимических условиях образования пермских отложений рассматриваемой территории, базирующиеся на

анализе состава поглощенного комплекса, находятся в полном соответствии с теми представлениями об условиях осадкообразования, которые могли быть получены на основе палеоэкологических и литологических наблюдений.

Исследования состава поглощенного комплекса отложений триасового, юрского и мелового возраста показали, что их палеогидрохимическая интерпретация с помощью генетических диаграмм, созданных для каждого отдельного периода, осуществляется вполне успешно. Был изучен состав поглощенного комплекса более чем 2000 образцов, среди которых большая часть была представлена морскими отложениями. В результате

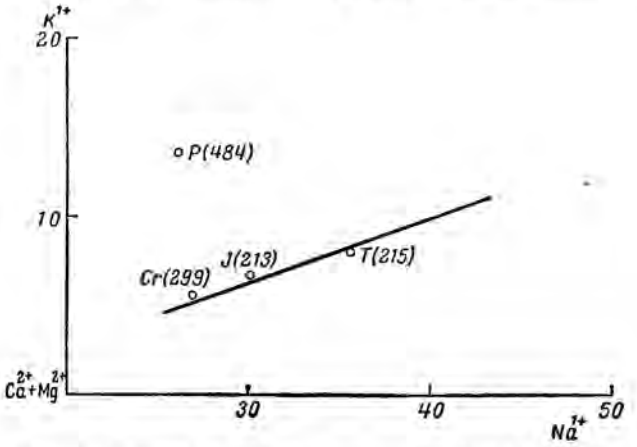


Рис. 5. Средний состав поглощенного комплекса верхнепалеозойских и мезозойских отложений севера Средней Сибири ($\Sigma K^{1+} + Na^{1+} + Ca^{2+} + Mg^{2+} = 100$). В скобках указано число исследованных образцов

полностью подтвердилось представление о непостоянстве состава вод Арктического бассейна на протяжении верхнего палеозоя и мезозоя. Наиболее серьезные изменения в составе поглощенного комплекса фиксируются на границе палеозоя и мезозоя. При переходе от верхнепалеозойских отложений к мезозойским мы наблюдаем резкое уменьшение содержания поглощенного калия и столь же резкое увеличение поглощенного натрия. Заметные изменения происходят и в составе щелочноземельных элементов, которые обедняются магнием и обогащаются кальцием. Нельзя не обратить внимания на то, что эти изменения, явно указывающие на перестройку солевого состава вод Арктического бассейна на границе палеозоя и мезозоя, совпадают со столь же серьезными изменениями в составе животного мира, населявшего окраинные моря Арктического бассейна. Достаточно указать на то, что при переходе от палеозоя к мезозою полностью утрачивается ведущая роль брахиопод, исключительно широкое развитие получают аммоноидеи и происходит полное обновление состава пелециподовой фауны. Очень характерно, что как изменение солевого состава, так и изменение органического мира Арктического океанического бассейна происходит очень резко, скачкообразно. Дальнейшие изменения, уже относящиеся к мезозойской эре, носят более плавный характер. Этот процесс находит отражение в строго закономерном уменьшении среднего содержания поглощенного натрия и калия и в столь же закономерном увеличении суммы щелочноземельных элементов.

На диаграмме состава поглощенного комплекса фигуративные точки среднего состава триасовых, юрских и меловых отложений (средние данные) располагаются таким образом, что линейный характер наблюдаю-

щихся изменений не оставляет никаких сомнений (рис. 5). Весьма закономерно меняется в мезозойских морских отложениях отношение магния к сумме щелочноземельных элементов. Если в триасе среднее значение этого коэффициента 0,41, то в юре оно падает до 0,38, причем уменьшение его значения прослеживается и далее — в меловых отложениях, где оно достигает 0,34.

Материал, которым располагали авторы, полностью относится к территории Арктического океанического бассейна, в связи с чем и выводы о непостоянстве солевого состава океанических вод могут быть отнесены лишь к акватории Арктического океана. В то же время нельзя не учитывать то обстоятельство, что солевая масса мирового океана отличается значительной инертностью и даже окраинные моря, далеко вдающиеся в сушу, отличаются от центральных частей океана лишь концентрацией вод, в то время как относительный солевой состав их не претерпевает изменений. Если такая выдержанность состава вод мирового океана была свойственна и древним эпохам, то есть все основания полагать, что наблюдающиеся изменения состава вод Арктического бассейна отражают изменения, происходившие в мировом океане.

Институт геологии Арктики

Литература

1. А. Д. Архангельский, Э. С. Залманзон. Сравнительные литологические исследования по вопросу о происхождении подземных вод Грозненских нефтяных месторождений.— Бюлл. МОИП, новая серия, 1931, т. XXXIX.
2. К. К. Гедройц. Химический анализ почвы. Сельколхозгиз, 1932.
3. И. С. Грамберг, Н. С. Спиро. Опыт использования геохимических данных для корреляции и фациального анализа пермских отложений Хатангской впадины.— В сб. статей по геохимии осадочных пород, вып. 1. Труды Ин-та геол. Арктики, 1959, 98.
4. И. С. Грамберг, Н. С. Спиро. Опыт использования геохимических данных для фациального анализа триасовых отложений Севера Сибири.— В сб. статей по геохимии осадочных пород, вып. 2. Труды Ин-та геол. Арктики, 1961, 119.
5. Е. М. Мочалова. К методике определения состава поглощенного комплекса катионов и емкости катионного обмена аргиллитов и глинистых алевролитов.— В сб.: «Вопросы нефтепромысловой геологии». Труды Всесоюзн. нефтегаз. н.-и. ин-та, 1961, вып. XXXIV.
6. К. Ф. Родионова, Е. М. Мочалова. Обменные основания глинистых пород продуктивной толщи девона Татарии и Башкирии как возможный показатель солености вод девонских бассейнов.— Труды Всесоюзн. нефтегаз. н.-и. ин-та, 1960, вып. 3.
7. Н. С. Спиро, К. С. Бонч-Осмоловская. Состав поглощенного комплекса глин для случаев равновесия с растворами типа морской воды.— В сб.: «Методические исследования по геохимии терригенных осадочных пород». Труды Ин-та геол. Арктики, 1956, 86.
8. Н. С. Спиро, К. С. Бонч-Осмоловская. Состав поглощенных оснований глин в случае равновесия с водами различного типа. В сб. статей по геохимии осадочных пород, вып. 1. Труды Ин-та геол. Арктики, 1959, 98.
9. Н. С. Спиро, Ц. Л. Вовк. Реконструкция состава вод пермского моря.— В сб. статей по геохимии осадочн. пород, вып. 1. Труды Ин-та геол. Арктики, 1959, 98.
10. Н. С. Спиро, Ц. Л. Вовк. Пути изменения солевого состава мирового океана.— В сб. статей по геохимии осадочных пород, вып. 2. Труды Ин-та геол. Арктики, 1961, 119.
11. Н. С. Спиро, И. С. Грамберг. Роль геохимических исследований в палеогеографии Арктического бассейна. Региональная палеогеография. Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр., 1960.
12. Г. Л. Стадников. Химический метод определения условий отложения глинистых осадочных пород.— Бюлл. МОИП, 1956, № 2.
13. М. А. Хачванкян. Комплекс адсорбированных на глине катионов. Гидрохимические материалы, т. XIV. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1948.
14. О. В. Шишкина. Изменение солевого состава иловых вод в процессе диагенеза.— Труды Океанограф. комиссии АН СССР, 1960, 10, № 2, 13—20.
15. W. P. Kelley, G. F. Liebig. Base exchange in relation to composition of clay with special reference to effect of sea water.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1934, 18, N 3.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

М. С. Гуревич

ТИПЫ И ПАЛЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ХЛОРИДНОГО КАЛЬЦИЕВОГО СОСТАВА

Подземные воды хлоридного кальциевого состава редко встречаются в литосфере, хотя и обнаружены в осадочных, изверженных и метаморфических горных породах [1]. Изучение особенностей их химического состава и происхождения дает возможность конкретизировать основное положение геохимии подземных вод, выдвинутое В. И. Вернадским [9, 10], о зависимости состава природной воды от степени и характера ее участия в общем водном круговороте планеты. Одновременно изучение этого вопроса важно для установления условий образования нефти, каменной соли и различных руд.

В свете представлений, развитых А. П. Виноградовым [12, 13], поверхностная гидросфера имеет первично магматическое происхождение, обусловленное выплавлением и дегазацией силикатной части мантии. В процессе вулканической и интрузивной деятельности из мантии мигрировали и главные анионы океанической воды, находящиеся в ней в количестве, превышающем содержание тех же химических элементов в горных породах литосферы. Данная закономерность сохраняет свое значение и для подземных вод артезианских бассейнов СССР (Русской платформы, Западно-Сибирского, Ангаро-Ленского, Западно-Туркменского). До глубины 3 *км* среднее содержание Cl^{1-}, Br^{1-}, J^{1-} в составе артезианской воды выше среднего содержания тех же элементов в горных породах литосферы, а среднее содержание Ca^{2+}, Mg^{2+} и в отдельных случаях Na^{1+} — ниже. Пределы изменения соответствующих кларков концентрации (среднее содержание химических элементов в литосфере принято по А. П. Виноградову), приведенные в табл. 1, устанавливают, что для перечисленных анионов они имеют величину $> 1{,}0$, а для катионов $< 1{,}0$ с исключениями для Na^{1+}.

Таблица 1

Средние кларки концентрации химических элементов в артезианских водах

Анионы			Катионы		
Cl^{1-}	Br^{1-}	J^{1-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{1+}
18—238	23—356	22—88	$2{,}0\cdot10^{-1}$— —$5{,}4\cdot10^{-1}$	$3{,}0\cdot10^{-2}$— —$1{,}2\cdot10^{-1}$	$2{,}0\cdot10^{-2}$—2,0

[1] Здесь и дальше хлоридными кальциевыми называются растворы, в составе которых среди анионов преобладает Cl^{1-}, а среди катионов — Ca^{2+}. Более подробное название состава воды дается в последовательности увеличения содержания анионов и катионов, например: вода хлоридного натриево-кальциевого или сульфатно-хлоридного натриево-кальциевого состава и т. д.

По аналогии с генезисом воды океана нужно признать первично магматическим и происхождение подземных вод, что, конечно, не исключает их связи с поверхностью Земли и участия в общем круговороте воды. Принимая это положение за исходное, проследим условия распространения и происхождения подземных вод хлоридного кальциевого состава.

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ ХЛОРИДНОГО КАЛЬЦИЕВОГО СОСТАВА В ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

В границах Советского Союза подземные воды такого состава установлены в Восточной Сибири, юго-западной части Туркменской ССР и в Узбекской ССР (Ферганская котловина). Наиболее изучены рассолы Ангаро-Ленского и Якутского артезианских бассейнов Восточной Сибири. Они распространены здесь на юго-востоке Сибирской платформы, на северном погружении Алданского щита, в Березовском прогибе и Вилюйской синеклизе, залегая в карбонатных и гипсово-соляных отложениях нижнего кембрия на глубинах от 1000 до 2800 *м* и, очевидно, глубже [20, 5, 22]. Хлоридные кальциевые рассолы внутренней части Ангаро-Ленского бассейна, залегающие в нижней части разреза галогенной толщи (усольская свита), имеют минерализацию 290—580 *г/л* и содержат $CaCl_2$ в количестве 66,5—82,8%. Для них характерно присутствие K^{1+} в количестве до 20 *г/л*, Br^{1-} — 2,5—8,7 *г/л* при содержании J^{1-} не свыше 1,5—1,6 *мг/л*. Много Sr^{2+}, Ba^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} — 1,05 *г/л*. Реакция воды кислая и слабокислая pH = 2,8—6,4 (табл. 2, ан. 1).

Рассолы того же типа обнаружены также в толбинской свите нижнего кембрия Якутского бассейна. При минерализации от 237 до 358 *г/л* они содержат до 71% хлористого кальция. Помимо других малых компонентов отмечается большое количество алюминия.

Отличительной и, несомненно, генетической особенностью рассолов хлоридного кальциевого состава Сибирской платформы являются свойственные им низкие значения коэффициента Cl/Br = 42—93. Состав растворенных и свободно выделяющихся газов азотно-метановый или углеводородный.

В Туркмении рассолы сходного состава находятся в соляно-гипсовой (гаурдакской) свите верхней юры и вскрыты скважинами на глубинах 2910 *м* (пос. Керки-Таг, 80 *км* западнее Гаурдака) и 3362 *м* (структура Байрам-Али); в последнем случае температура воды на устье скважины равнялась 102°. Минерализация рассолов 450—547 *г/л*, но содержание Mg^{2+} более высокое, нежели в рассолах Сибирской платформы; соответственно понижается до 22% содержание $CaCl_2$. Отсутствуют HCO_3^{1-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, много брома при незначительном количестве иода. Имеет место высокая концентрация закисного железа (Керки-Таг) — 3,36—4,03 *г/л*, реакция воды кислая, pH от 2,7 до 3,8 (табл. 2, ан. 2). Соленые воды хлоридного кальциевого состава с минерализацией 23—44 *г/л* описаны Б. А. Бедером [6] в палеогеновых отложениях нефтеносной структуры Майлису на северо-востоке Ферганской котловины.

Уже давно открыты хлоридные кальциевые рассолы в палеозойских отложениях США [27, 28]. На Северо-Американской платформе они распространены в Мичиганском бассейне, одном из основных нефтегазоносных и соледобывающих районов США, где приурочены к соленосным толщам, залегающим на разных уровнях стратиграфического разреза мощностью 3000—4000 *м*. Из свиты песчаников Маршал (Наполеон) миссисипской системы добывают рассолы для промышленного извлечения NaCl, $CaCl_2$.

В районе Порт-Харбор (оз. Эри) в каменноугольных отложениях находятся рассолы того же типа (табл. 2, ан. 3). Хлоридные каль-

Таблица 2

Погребенные рассолы хлоридного кальциевого состава в галогенных отложениях

Компоненты	№ 1			№ 2			№ 3		
	Скв. 5-Р, Балыхтинская площадь, Восточная Сибирь, гл. 1125 м			Скв. № 1, Площадь Байрам-Али, Туркменская ССР			Фэйпорт Харбер (Огайо, оз. Эри)		
	г/л	*мг-экв*	экв. %	*г/л*	*мг-экв*	экв. %	*г/л*	*мг-экв*	экв. %
K^{1+}	10,840	0,279	2,66	17,56	449,10	5,56	3,88	99,25	1,87
Na^{1+}	4,115	0,179	1,72	16,10	700,05	8,67	43,31	1872,12	35,32
NH_4^{1+}	—	—	—	0,260	14,40	0,18	—	—	—
Ca^{2+}	173,633	8,663	82,84	88,48	4415,25	54,68	48,53	2421,64	45,69
Mg^{2+}	16,281	1,339	12,78	28,21	2320,00	28,73	11,03	907,10	17,12
Fe^{3+}	—	—	—	1,19	42,50	0,52	—	—	—
Σ катионов	—	10,461	100	—	8076,09	100	—	5300,12	100
Cl^{1-}	367,021	10,351	98,96	285,70	8056,24	99,75	188,34	5311,19	100
Br^{1-}	8,720	0,110	1,04	1,584	19,80	0,25	—	—	—
J^{1-}	Не обн.	—	—	0,007	0,05	—	—	—	—
SO_4^{2-}	»	—	—	Не обн.	—	—	—	—	—
HCO_3^{1-}	»	—	—	»	—	—	—	—	—
CO_3^{2}	—	—	—	»	—	—	—	—	—
Σ анионов	—	10,461	100	—	8076,09	100	—	5311,19	100
Fe_2O_3	—	—	—	Не обн.	—	—	—	—	—
Уд. вес	1,411	—	—	1,315	—	—	—	—	—
Минерализация, *г/л*	580,60	—	—	450,37	—	—	295,09	—	—
pH	2,8	—	—	2,7	—	—	—	—	—

№ 1 — по Е. В. Ильиной, Б. Н. Любомирову, Н. Я. Тычино ([22], стр. 85). Имеется H_2S — 600 *мг/л*. № 2 — неопубликованные данные, любезно предоставленные Б. Б. Митгарц, анализ выполнен в лаборатории ВСЕГЕИ под руководством А. А. Резникова. Не обнаружены NO_2^{1-}, NO_3^{1-}. № 3 — по Линдгрену [28], пересчет из анализа, выраженного в солевой форме.

В анализах № 1, 2, 3 других катионных компонентов не было установлено.

циевые рассолы имеются также в свите Детройт Ривер (нижний девон), сложенной доломитами с прослоями соли и ангидрита, и в силурийских отложениях.

Наличие подземных вод, содержащих в своем составе в основном хлористый кальций, отмечается в нефтяных залежах Калифорнии — Саут-Маунтин и Шилк-Кеньон.

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ ХЛОРИДНОГО КАЛЬЦИЕВОГО СОСТАВА В ИЗВЕРЖЕННЫХ ПОРОДАХ

В СССР подземные воды хлоридного кальциевого состава в изверженных породах известны в Грузинской ССР [44, 45]. Имеются указания на «хлор-кальциевый» состав пресных вод с минерализацией значительно ниже 1 *г/л* в андезито-базальтовых лавах Армении [2] (анализы не приведены).

В Грузии хлоридные кальциевые соленые воды и рассолы залегают в порфиритовой вулканогенной свите средней юры (байос), которая имеет

Компоненты	№ 1			№ 2			№ 3		
	Минеральный источник Лугела Грузинская			Рудник на р. Старджен (Канада)			Рудник на о-ве Силвер у оз. Верхнего		
	г/л	*мг-экв*	*экв. %*	*г/л*	*мг-экв*	*экв. %*	*г/л*	*мг-экв*	*экв. %*
K^{1+}	0,013	0,3	—	0,031	0,79	0,03	0,233	5,96	0,94
Na^{1+}	2,656	115,5	12,4	11,218	487,76	17,65	6,588	286,40	45,22
Ca^{2+}	16,410	808,9	87,5	45,555	2273,2	82,32	6,302	314,47	49,63
Mg^{2+}	0,012	1,0	0,1	Не обн.	—	—	0,324	26,64	4,20
Σ катионов	—	925,7	100	—	2761,75	100	—	533,47	100
Cl^{1-}	32,570	918,5	99,2	98,114	2766,8	99,98	22,253	627,53	99,84
Br^{1-}	0,183	2,3	0,2	—	—	—	—	—	—
J^{1-}	0,001	—	—	—	—	—	—	—	—
SO_4^{2-}	0,214	4,5	0,6	0,031	0,645	0,02	0,047	0,98	0,16
HCO_3^{1-}	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO_3^{2}	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Σ анионов	—	925,3	100	—	2767,4	100	—	628,51	100
Fe_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3	0,005	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO_2	0,010	—	—	—	—	—	0,054	—	—
Минерализация, *г/л*	52,074	—	—	154,95	—	—	35,95	—	—
pH	6,9	—	—	—	—	—	—	—	—

№ 1 — по С. С. Чихилидзе [46], не обнаружено Fe^{2+}; № 2, 3 — по Брюсу ([47], стр. 27); № 4 — 4 *мг/л*; Ni — 6 *мг/л*; Cu — 16 *мг/л*; следы Sr, B; не обнаружено CO_2, Ba; № 5 — по Линдгрену кина; капеж в стволе шахты; № 7 — по Н. И. Хитарову, Е. В. Рентгартен, Н. Е. Лебедевой ([43], лавах.

общую мощность 2000—3000 *м*, содержащей прослои песчано-глинистых отложений. Отмечается значительная цеолитизация порфиритов, захватывающая на юге Осетии громадные объемы пород. Минерализованные воды в порфиритах фиксируются на отдельных участках вдоль северного края Грузинской глыбы от долины Арагвы до центральной части Абхазии источниками Лугела, Скури, Окули и несколькими скважинами.

Скважины, расположенные западнее Кутаиси (сел. Цхункури, Цхалтубо), на глубине 708—931 *м* вскрыли рассолы с минерализацией 72—95 *г/л*. Вода с температурой 14—17° самоизливалась с дебитом 0,015 *л/сек*, или ее статический уровень находился на глубине 20—25 *м* от поверхности земли. Самоизливающиеся рассолы того же хлоридного кальциевого состава с минерализацией 257 *г/л* выведены на поверхность из порфиритовой свиты глубокой скважиной на р. Окули. Содержание $CaCl_2$ в воде составляет до 80% ее общей солевой минерализации.

Минерализация воды источников разнообразна и колеблется от 1,7 (Скури) до 52 (Лугела, табл. 3, ан. 1) и 90—130 *г/л* (Окули), но в последнем случае, очевидно, имеет место подток воды из верхнеюрских гипсоносных отложений, контактирующих с порфиритами в месте выхода источника. Содержание $CaCl_2$ в зависимости от минерализации изменяется от 40 до 87%, брома — до 190—350 *мг/л*, при содержании иода не свыше 1,0—1,5 *мг/л*.

Таблица 3

и метаморфических горных породах и включениях минералов

№ 4			№ 5			№ 6			№ 7		
Рудник «Куинси» (США)			Рудник «Ринаблик», Мичиган			Шахта «Красный партизан», Кривой Рог			Месторождение Гончак, кристалл № 2 (Восточная Сибирь)		
г/л	*мг-экв*	*экв. %*	*г/л*	*мг-экв*	*экв. %*	*г/л*	*мг-экв*	*экв. %*	*г/л*	*мг-экв*	*экв. %*
0,411	10,51	0,21									
15,188	660,37	13,24	7,29	316,93	41,82	0,207	9,00	12,86	Необн.	—	—
86,476	4315,15	86,15	7,90	394,2	52,03	1,174	58,58	83,74	8,23	357,84	9,628
0,020	1,68	0,04	0,566	46,92	6,15	0,029	2,38	3,40	67,38	3362,26	90,38
—	4987,71	100	—	757,08	100	—	69,96	100	—	3270,1	100
176,027	4963,96	99,40	25,36	715,15	97,04	1,595	47,97	69,12	154,39	4353,8	100
2,20	27,52	0,55	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,110	0,110	0,05	1,047	21,75	2,96	0,790	16,45	23,72	—	—	—
—	—	—	—	—	—	0,304	4,98	7,16	—	—	—
Не обн.	—	—	Не обн.	—	—	—	—	—	—	—	—
—	4993,77	100	—	736,9	100	—	69,40	100	—	4353,8	100
—	—	—									
0,010	—	—	0,700	—	—	—	—	—	—	—	—
0,020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
280,49	—	—	42,863	—	—	4,099	—	—	230	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

по Линдгрену ([28], вып. I, стр. 56 и вып. II, стр. 294); вода с глубины 1220 *м*; имеется Mn — ([28], вып. II, стр. 56), семнадцатый горизонт; № 6 — по данным Г. С. Буренина и С. М. Орлянстр. 217); жидкие включения в исландском шпате; месторождение Гончак, находится в шаровых

Составом воды, близким к описанному, отличается Хеквинский источник на р. Хеве на юге Осетии, содержащий $CaCl_2$ в количестве 45% при минерализации 22,5 *г/л* [41].

По С. С. Чихилидзе, подземные воды порфиритовой свиты, обладающие хлоридным натриево-кальциевым составом, не являются углекислыми. Насколько можно судить по имеющимся данным, они имеют локальное, ограниченное распространение. Так например, в той же порфиритовой свите байоса скважиной в ущелье Бзыби (Абхазия) на глубине 1229—1538 *м* встречены уже хлоридно-сульфатные кальциево-натриевые воды с минерализацией 1,4 *г/л* [7].

Многие авторы для Канадского щита приводят интересные данные о нахождении соленых вод и рассолов хлоридного кальциевого состава. Они обнаружены здесь в глубоких рудниках при разработке месторождений меди, железа, золота. В южной части Канады притоки минерализованной воды данного состава описаны в глубоких рудниках на р. Старджен, севернее Неза, на о-ве Силвер (Брюс, [46]) и руднике «Мак-Интайр» в Онтарио (Лэнгфорд и Хэнкокс [48]). Для района Верхнего озера в пределах США интересующие нас данные имеются в работах Линдгрена [28], Лейна [49] и др.

Рудник на р. Старджен расположен в пределах площади распространения андезитов и гранодиоритов, пронизанных порфиритовыми дайками, с отдельными выходами гранитов. С тектоническими нарушениями

связаны разрабатываемые рудником жилы золотоносного кварца. Ниже глубины 75 *м* от поверхности земли выработки были практически сухими, но в интервале 337—525 *м* были встречены редкие притоки минерализованной воды, вытекавшей из пустот, приуроченных к тектоническим нарушениям, ограничивающим жилы. Напор и дебит воды, изливавшейся из скважин, пробуренных в выработках, резко снижался через три часа после ее вскрытия и спустя 24 часа доходил до тысячных долей литра в секунду, прекращаясь полностью через 2—3 недели. Анализ пробы воды, отобранной при одном из таких притоков, определяет ее как рассол с минерализацией 155 *г/л* хлоридного натриево-кальциевого состава. Менее минерализованная вода вскрыта рудником острова Силвер (табл. 3, ан. 2, 3).

Рудником «Мак-Интайр», пройденным в сильнодислоцированных породах архейской серии Кьюотин, на глубине 1252 *м* вскрыт «водяной карман» с водой сульфатно-хлоридного магниево-кальциевого состава с минерализацией 7,73 *г/л*. В этом же руднике на глубине 1500 *м* в кварцевой жиле, залегающей среди порфиров и лав, имеются прослои ангидрита мощностью до 8 *см*. На основании изучения шлифов установлено наличие ангидрита в ассоциации с турмалином, альбитом, кварцем, анкеритом, пиритом и, вероятно, шеелитом. Описавшие этот факт Лэнгфорд и Хэнкокс [48] считают, что ангидрит имеет, несомненно, гипогенный генезис. Он образовался на позднем этапе рудной минерализации в результате воздействия восходящих сульфатных растворов на обогащенные кальцием породы.

На территории США, в пределах Канадского щита, соленые воды и рассолы были обнаружены глубокими рудниками в районе Большого озера (Мичиган) в толще Кьюиноу, относимой к верхнему протерозою. Толща представлена чередованием покровов цеолитизированных основных лав (мелафиров) с конгломератами, составляющими 18% общей мощности толщи, равной 4500 *м*. Медеиосны амигдалоидные (базальтовые) лавы и оруденелые конгломераты. Миндалины амигдалоидных лав выполнены кальцитом, цеолитом, адуляром и самородной медью, которая иногда замещает породу.

Водоносность рудников уменьшается с глубиной, и ниже 300—450 *м* от поверхности земли горные выработки практически сухие, еще ниже, до глубины 900—1200 *м*, незначительные и кратковременные притоки воды были встречены в зонах тектонических нарушений, сопутствующих жилам. Так же как и в руднике на р. Старджен, вода сосредоточивалась в полостях и связанных с ними локальных системах трещин.

На руднике «Куинси» на глубине примерно 1200 *м* в выработки просачивался рассол с минерализацией 280 *г/л* хлоридного натриево-кальциевого состава, содержащий Mg^{2+} только 1,68 *мг/экв*. Из рудных элементов в растворе находятся Cu — 0,016 *г/л*, следы B, Sr, нет CO_3^{2-}, CO_2 (табл. 3, ан. 4). Линдгрен отмечает наличие воды такого же состава, но содержащей небольшие количества цинка в руднике «Калюмет».

Приведенные сведения о характере водоносности изверженных пород Канадского щита не оставляют сомнения, что обнаруженные скопления воды на глубинах от 500 до 1250 *м* обособлены от верхней зоны трещинных вод мощной толщей практически неводоносных пород. Опыт горных работ свидетельствует о приуроченности притоков к зонам тектонических нарушений, дробления и рудным жилам. Статические ресурсы минерализованных вод на больших глубинах в изверженных породах незначительны и при кратком дренаже пород быстро иссякают. Существенно важно, что эти воды не являются термальными. В районе Верхнего озера на глубине 2400 *м* температура равна 38° при величине геотермического градиента 1,61°/100 *м* [29].

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ ХЛОРИДНОГО КАЛЬЦИЕВОГО СОСТАВА В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ

Подземные воды хлоридного кальциевого состава отмечаются в месторождениях железных руд метаморфогенного типа. Они установлены в районе Верхнего озера в США и Криворожского железорудного бассейна, в обоих случаях сложенных роговиками и джеспилитами. В Кривом Роге отмечается широкий диапазон минерализации трещинных вод, достигающих концентрации рассолов в наиболее глубоких частях разреза докембрийской толщи пород [33]. Среди шахтных вод, описанных Г. С. Бурениным и С. М. Орлянкиным, сульфатно-хлоридным натриево-кальциевым составом обладает слабосоленая вода из шахты «Красный партизан» (табл. 3, ан. 6).

Сходный состав, но более высокая минерализация (43 *г/л*) свойственна воде рудника «Ришаблик» в районе Верхнего озера (табл. 3, ан. 5), также разрабатывающего гематитовые руды. При сопоставлении состава этих вод и уже описанных выше соленых вод и рассолов в изверженных породах, не связанных с железистыми формациями, устанавливается более высокое содержание Mg^{2+} и SO_4^{2-} в первых.

Наличие трещинных кальциевых вод вероятно и в глубоких частях разреза железорудного бассейна Курской магнитной аномалии. По данным И. Г. Киссина [24], слабосоленые воды хлоридного натриевого состава с содержанием кальция, близким к содержанию магния, были обнаружены здесь в трещиноватых зонах протерозойских железистых кварцитов на глубине 300 *м* (рудник им. Губкина).

РАСТВОРЫ ХЛОРИДНОГО КАЛЬЦИЕВОГО СОСТАВА, ЗАКЛЮЧЕННЫЕ В МИНЕРАЛАХ

Помимо подземных вод хлоридного кальциевого состава в осадочных, изверженных и метаморфических горных породах растворы того же состава находятся во включениях минералов. Обобщение данных о составе включений, гомогенезирующихся при температуре 200—500°, указывает на определенные особенности состава свойственных им растворов ([16, там же литература). Это преимущественно рассолы с высокими концентрациями Cl, F, B, Zn, Ca, Na и других химических элементов. Содержание рудных элементов в жидких включениях не превышает 1 *г/л* [3]. За редкими исключениями газ, присутствующий во включениях минералов, в основной своей части углекислый.

Жидкие включения в кварце, по данным, относящимся к разным районам СССР (Алдан, Урал, Северный Кавказ, Памир) и Дании, определяются как рассолы с минерализацией от 6—10 до 18—37%, обогащенные кремнием и хлористым натрием. Содержание кремния достигает 6—12%, но состояние, в котором он находится в растворе, недостаточно ясно; наиболее вероятно, что помимо метакремневой кислоты имеются ее производные в виде метасиликатов щелочей и щелочных земель.

Состав жидких включений, гомогенизирующихся при температуре 220—440° (без учета кремнекислоты),— бор-хлоридный калиево- или кальциево-натриевый, гидрокарбонатно-хлоридный кальциево-натриевый и т. д. Хлориды кальция имеют резко подчиненное значение.

Изучение водных включений в галените, осуществленное Ньюхаузом в 1932 г. [50] на материале из разных стран, показало, что они представляют собой растворы с минерализацией 1,19—2,45%, содержащие Cl, Na, Ca, при преобладании натрия над кальцием; отсутствуют K, Mg, SO_4, CO_3. Таким образом, это хлоридные кальциево-натриевые растворы, но отсутствие в их составе сульфатов вызывает сомнение, так как в ана-

лизах водных включений в галените из разных районов СССР они были установлены методом водной вытяжки.

Более существенное значение $CaCl_2$ (4—11% от суммы солей) приобретает в жидких включениях флюорита, имеющих минерализацию 4,5—12% и преобладающий хлоридный натриевый или хлоридно-гидрокарбонатный кальциевый состав с высоким содержанием фтора. Температура заполнения включений 112—205° [15, 47].

Растворы резко выраженного хлоридного кальциевого типа выявлены во включениях исландского шпата из траповой формации Сибирской платформы, представленной пирокластическими образованиями, лавовыми покровами и интрузиями основной магмы. Исландские шпаты, содержащие включения, залегают в шаровых лавах, мандельштейнах, зонах дробления туфов и секущих интрузиях траппов. Температура гомогенизации (первичного заполнения) включений изменяется от 47 до 157°. Растворы включений, имеющие минерализацию 7,0—19,3% и выше, по своему составу относятся к двум типам: хлоридному натриево-кальциевому и хлоридно-гидрокарбонатному кальциевому. В растворах первого типа с pH 5—5,5 содержание $CaCl_2$ достигает 90% (табл. 3, ан. 7).

Прослеживая поведение хлористого кальция в воде включений (табл. 4), можно выявить, что увеличение содержания $CaCl_2$ в растворе происходит по мере понижения первичной температуры воды, заполнявшей включения.

Таблица 4

Зависимость между первичной температурой раствора включений в минералах и содержанием в нем $CaCl_2$

	Кварц (SiO_2)	Галенит (PbS), сфалерит (ZnS)	Флюорит (CaF_2)	Исландский шпат ($CaCO_3$)
Температура заполнения включений, °	440—220	275—80 *	172—112	110—40 **
Содержание $CaCl_2$, вес. %	Нет или мало	Нет или мало	~4—11	>90

* По данным, относящимся к сфалериту.

** Средние значения для Сибирской платформы.

Та же закономерность отчетливо выявляется на примере описанных Г. Г. Грушкиным и П. П. Прихидько [15] жидких включений во флюорите разных генераций. Отсюда можно сделать только один вывод: накопление кальция в растворе связано с наиболее поздними этапами гидротермального процесса и обусловлено взаимодействием термальной, главным образом, углекислой, воды с остывающей лавой или горными породами.

ТИПИЗАЦИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Обобщение приведенных сведений о подземных водах хлоридного кальциевого состава позволит выделить основные типы воды с присущими им особенностями формирования по принципу, конкретизированному на примере минеральных вод В. Г. Ткачук и Н. И. Толстихиным [40]. В основу типизации положены геологические и гидрогеологические условия нахождения подземной воды, ее химический состав и температура. Наименование выделяемых типов производится по названию наиболее известного и хорошо изученного нахождения данной воды.

В осадочных отложениях могут быть выделены два типа хлоридных кальциевых вод: восточносибирский, (или осинский, по В. Г. Ткачук и Н. И. Толстихину), и туркменский тип.

Восточносибирский тип воды. Рассолы хлоридные кальциевые с минерализацией до 400—600 *г/л* и содержанием $CaCl_2$ до 85%, реакция воды от слабокислой до нейтральной, обеднены ионами Mg^{2+} и SO_4^{2-}. Концентрация K^{1+}, Br^{1-} и некоторых других компонентов высокая. Состав растворенных газов метановый с примесью высших углеводородов или азотно-метановый.

Рассолы восточносибирского типа залегают в карбонатных и соляно-гипсовых толщах, частью песчаниках (Мичиганский бассейн в США); сопутствуют нефтегазоносным отложениям. Они распространены в пределах Сибирской и Северо-Американской платформ, а также в палеозойских осадочных отложениях Канады; известны и в Калифорнии. Статические ресурсы подземных вод этого типа весьма значительны.

Менее минерализованным аналогом рассолов восточносибирского типа являются хлоридные натриево-кальциевые или хлоридные магниево-натриево-кальциевые воды северно-восточной Ферганы.

Туркменский тип воды. Выделен на основании данных Б. Б. Митгарц, частью не опубликованных. Рассолы — с минерализацией 540—547 *г/л*, кислой реакцией, при содержании $CaCl_2$ порядка 22%. Вода сохраняет тот же парагенезис химических элементов, характерный для рассолов восточносибирского типа, но отличается от нее более высоким содержанием Mg^{2+} или Na^{1+}. Состав растворенных газов углеводородный. Рассолы обладают высокой температурой, залегают в соляно-гипсовой толще.

Среди подземных вод изверженных пород имеется два типа: североамериканский и грузинский. Метаморфизованным ожелезненным породам свойствен криворожский тип.

Североамериканский тип воды. Рассолы хлоридные кальциевые с минерализацией 155—280 *г/л*, пониженным содержанием Na^{1+} и отсутствием или крайне незначительным содержанием Mg^{2+}. В составе воды рудные элементы — медь, цинк — ассоциируют с бромом (рудник «Куинси» и др.). Газовый состав воды не установлен. Они не термальны. Рассолы данного типа залегают среди изверженных пород в полостях и замкнутых системах трещин, приуроченных к тектоническим нарушениям и жилам. Ресурсы подземных вод крайне ограниченны.

Главная область распространения — южная оконечность Канадского щита в пределах США (Верхнее озеро) и Канада. Вода залегает в излившихся породах, основных лавах — мелафирах, перемежающихся с конгломератами и песчаниками, порфиритах, частью андезитах, гранодиоритах. Аналогом этих вод являются хлоридные кальциевые растворы включений в исландском шпате траповой формации Сибирской платформы.

Грузинский тип воды. Вода имеет хлоридный кальциевый состав с содержанием $CaCl_2$ до 86%. Минерализация от 1,7 *г/л* (источники) до 130 *г/л* и выше. В некоторых случаях содержит бром, незначительное количество иода. Вода холодная или теплая, обладает большим напором или самоизливается из глубоких скважин.

Грузинский тип воды развит в области альпийской складчатости (Грузинская глыба), где характеризует трещинные воды порфиритовой свиты. Отличается от североамериканского типа условиями залегания подземной воды вне рудных месторождений, особенностями гидродинамики и состава.

Криворожский тип воды. Недостаточно изучен, выделяется условно. Свойствен водам железистых формаций Кривого Рога и района Большого озера (США), представленных роговиками и джеспилитами. Вода слабо- и сильносоленая с минерализацией до 50 *г/л* сульфатно-хлоридного натриево-кальциевого состава.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ВОСТОЧНОСИБИРСКОГО ТИПА И ЕГО АНАЛОГОВ

Рассолы хлоридного кальциевого состава в осадочных отложениях, подобно своим аналогам в изверженных породах, встречаются редко, что уже само по себе говорит о каких-то специфических условиях их образования. По имеющимся сейчас данным они залегают в лагунных галогенных толщах краевых частей платформ, отложившихся в условиях мелководных морских бассейнов. Большинство исследователей генезис рассолов восточносибирского типа рассматривает в разных вариантах их унаследованности от древних морских бассейнов. В представлении А. Н. Бунеева [8] они являются ископаемой морской водой, подвергшейся метаморфизации в результате катионного обмена между водой и породами. Предположение, что рассолы восточносибирского типа представляют собой захороненную рапу и частью образовались в результате выщелачивания солей инфильтрационными водами и катионного обмена, развито И. К. Зайцевым [19]. Е. В. Посохов [34] пришел к заключению, что хлоридные кальциевые рассолы представляют захороненную или профильтровавшуюся воду древних морей, которая обладала тем же составом. Н. Я. Тычино (Ильина и др. [22]) считает, что хлоридные кальциевые рассолы Восточной Сибири это — рапа солеродного бассейна, обогатившаяся хлористым кальцием в результате катионного обмена, диффузии и других факторов главным образом после своего захоронения. Генезис рассолов восточносибирского типа рассматривается так же, как следствие метаморфизации подземной воды, протекавшей под суммарным воздействием ряда факторов на протяжении геологически длительного времени, в конечном итоге определившем эффект этой метаморфизации (Кротова, [25]).

Анализ фактических данных приводит к заключению, что рассолы рассматриваемого типа образуются в результате изменения погребенных донных растворов, первоначально пересыщенных $CaCO_3$ в условиях карбонатной стадии лагунной седиментации осадков. Длительное приспособление этих пересыщенных растворов к условиям закрытых недр вызвало новое состояние карбонатного равновесия, не устранившего полностью высокой концентрации в растворе Ca^{2+} и способствовавшего накоплению $CaCl_2$ в составе воды.

Основываясь на общих закономерностях процесса карбонатоосаждения в прогрессивно осолоняющихся лагунах аридных зон, выявленных и обоснованных Н. М. Страховым [38, 39], можно наметить основные пути образования рассолов восточносибирского типа.

В лагуне, куда кальций приносился впадающими в нее реками, пересыщение воды $CaCO_3$ в первую очередь является результатом уменьшения ее объема вследствие испарения. Торможению процесса пересыщения способствовало высокое содержание CO_2 в атмосфере и, возможно, значительная обогащенность воды растворенным в ней органическим веществом. Повышенное содержание CO_2 в атмосфере (и одновременно в воде вследствие диффузии) могло иметь место в древние геологические эпохи — докембрии, кембрии, а также в результате подводных извержений. Очевидно, нужно считаться и с возможностью повышения CO_2 в атмосфере при близости лагуны к области вулканических проявлений на континенте.

В любом из этих случаев высокое содержание CO_2 в воде должно привести к понижению ее щелочного резерва (избытка сильных оснований над сильными кислотами), накоплению в растворе Ca^{2+} и HCO_3^{1-} и затруднению выделения $CaCO_3$ в осадок. Другое неизбежное следствие высокого содержания CO_2 — понижение pH воды; при давлении CO_2 над раствором выше 0,05 *атм* карбонатные растворы становятся кислыми. В условиях прогрессирующего испарения уменьшение объема воды вызовет ее пересы-

щение $CaCO_3$. Н. М. Страхов отмечает, что состояние пересыщения $CaCO_3$ может сохраняться неограниченно долгое время и осаждение $CaCO_3$ будет происходить в очень слабой степени или вовсе не осуществляться. Пересыщение раствора $CaCO_3$ могло иметь место главным образом на протяжении карбонатных стадий лагунного седиментогенеза, ибо в сульфатной стадии, когда происходило отложение гипса и ангидрита, рапа должна была быть резко обеднена кальцием, так же, как и в последующей хлоридной стадии седиментации лагунных осадков. Донные растворы, практически лишенные SO_4^{2-}, в результате деятельности сульфатвосстанавливающих галофильных бактерий, захороняясь под толщами каменной соли и гипса, оказывались в химически и термодинамически новой обстановке, приспособление к которой они полностью не завершили до сих пор.

Нахождение рассолов в гидрогеологически хорошо закрытых недрах, где они оказались в условиях быстрого погружения территории, может быть сравнено с условиями закрытой системы. Лишенные доступа CO_2 извне, попавшие на глубину растворы путем выделения $CaCO_3$ медленно освобождались от состояния пересыщения. В конце концов равновесие $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows CO_2 + Ca^{2+} + 2HCO_3$ на каком-то определенном уровне стабилизировалось, изменяясь в ограниченных пределах, ибо частичное выделение $CaCO_3$ вызывает распад HCO_3, но, в свою очередь, происходящее при этом выделение CO_2 повышает ее давление в системе и приводит к разложению $CaCO_3$, вновь переводящее в раствор некоторое количество Ca^{2+} и HCO_3^{1-} и т. д. Учитывая объем воды, в которой происходит выделение и растворение $CaCO_3$, можно считать, что эти процессы могли продолжаться геологически длительное время. Значительное количество Ca^{2+}, лишенное возможности выделиться из раствора, вступает в соединение с Cl^{1-}, образуя $CaCl_2$, накапливающийся в растворе, чему не в малой степени способствует его высокая растворимость, равная, например, при 10° — 394 *г/кг*.

Установление связи с поверхностью, возобновление проникновения атмосферной CO_2 влечет установление карбонатного равновесия между содержанием углекислоты в воздухе и растворе, приостанавливающее выделение и растворение $CaCO_3$. Но когда этот новый уровень равновесия будет достигнут, хлоридные кальциевые рассолы уже не смогут существовать, ибо отпадают те химические условия, которые препятствовали выпадению и способствовали концентрированию Ca^{2+} и накоплению в растворе $CaCl_2$.

Именно поэтому хлоридные кальциевые рассолы сохраняются в условиях тех галогенных толщ, в разрезе которых существуют исключительно хорошие условия гидрогеологической закрытости. Принципиально сходное явление имеет место и при нахождении хлоридных кальциевых растворов в воде включений в минералах, в воде полостей и замкнутых систем трещин изверженных пород. В силу этого же обстоятельства рассолы оказываются «законсервированными», сохраняя особенности своего состава, отвечающие совершенно иным геохимическим условиям, нежели те, которые существуют в настоящее время.

В разрезе галогенных толщ, отложившихся в морских лагунах, внизу залегают доломиты и известняки (карбонатная стадия), затем ангидриты и гипс (сульфатная стадия) и в верхней части разреза находится галит, калийные и калийно-магнезиальные соли (хлоридная стадия). Указанная последовательность отложения осадков затем вновь повторяется в обратном порядке, отвечающем их растворимости, т. е. над каменной солью лежат ангидриты и гипсы, затем опять доломиты, известняки и т. д. (Страхов, [39]). При постоянстве повышенного содержания CO_2 в атмосфере на протяжении отложения мощных галогенных толщ, например нижнего

кембрия Сибирской платформы, неоднократно создавались условия для образования рассолов хлоридного кальциевого типа, что и обусловило их нахождение на разных уровнях геологического разреза.

Рассолы, захороняясь вместе с лагунными осадками, при уплотнении последних частью отжимались, но сохраняли особенности химического состава, позволяющие сопоставлять их с древними маточными или погребенными рассолами, содержащимися в межкристальных порах солей (Дзенс-Литовский, [17]).

Является ли высокое содержание углекислоты в атмосфере непременным и обязательным условием образования рассолов восточносибирского и аналогичных ему типов? На этот вопрос нужно ответить отрицательно, ибо рассолы залегают не только в докембрийских и кембрийских отложениях, но и в осадках позднего палеозоя и мезозоя, т. е. тех геологических эпох, для которых нет основания предполагать повышенное содержание CO_2 в атмосфере. Есть, очевидно, и какие-то другие условия, способствующие концентрированию $CaCl_2$ в растворе. Требует специального изучения несомненная связь между наличием рассолов восточносибирского, туркменского типа и нефтегазоносностью отложений, в которых они залегают (Сибирская платформа, Мичиганский бассейн). Обоснованно можно предполагать, что в данном случае воднорастворенные органические вещества — гуминовые кислоты и, возможно, другие — играют роль стабилизаторов пересыщенных карбонатных растворов [38, 1]. Существенное значение в этом отношении должно иметь и повышение температуры воды в недрах, влияющее на понижение растворимости CO_2.

На юго-востоке Сибирской платформы отложение соленосных фаций сопровождалось, по данным А. А. Иванова [21], многократными колебаниями концентраций солей, связанных с притоком воды с континента. Приток речной воды отразился и на характере распределения $CaCl_2$ в подземных рассолах, содержание его увеличивается от южной окраины к центральной части Ангаро-Ленского артезианского бассейна. На юге бассейна содержание $CaCl_2$ находится в пределах 0,62—1,94 экв. %, возрастая в центральной его части до 80—83 экв. %. В краевой части бассейна происходило более интенсивное осаждение $CaCO_3$, нежели в центральной части, где раствор находился в состоянии пересыщения.

Для подземных рассолов хлоридного кальциевого состава Сибирской платформы характерно низкое значение Cl/Br, равное 42—93, т. е. в 3—7 раз меньшее по сравнению со значением этого коэффициента для морской воды с нормальной соленостью. Приведенные данные о химическом составе рассолов и условиях их образования согласуются с выводом А. П. Виноградова [11], что подобное снижение ($Cl/Br < 300$) сопровождается образованием бромной рапы и садкой солей в условиях испарения. Не противоречит приведенным соображениям об условиях образования рассолов и тот факт, что они являются кислыми. Таким образом, изложенная схема образования рассолов восточносибирского типа согласуется с геологическими, палеогидрогеологическими [5] условиями Сибирской платформы и главнейшими химическими особенностями самих рассолов. Она сохраняет свое значение и для суждения о генезисе рассолов туркменского типа.

НАКОПЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И ХЛОРА В РАСТВОРЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДЫ С ВУЛКАНОГЕННЫМИ ПОРОДАМИ

Для дальнейшего выяснения генезиса подземных вод хлоридного кальциевого состава в вулканогенных породах нужно установить, в какой мере накопление кальция и хлора может быть обусловлено непосредственным взаимодействием этих пород с подземными водами и постмагматическими гидротермальными растворами.

Переход кальция в раствор в условиях невысоких температур и давления фиксируется опытами ряда исследователей [37, 43, 42, 32] при воздействии на диорит, базальт, андезит, гранит минерализованной водой или водой в смеси с углекислотой. Под воздействием CO_2 происходит химическое разложение изверженной породы, способствующее переходу кальция в воду, которое может осуществляться и путем обменных реакций пермутитового типа. Опыты Н. И. Хитарова показали явление катионного обмена при взаимодействии биотитового порфировидного гранита с водой, щелочью и раствором NaCl при температуре 350° и давлении 165 *кг/см*^{2}. Тот же результат был получен в опыте с измельченным габбро-диоритом при воздействии на него 1н растворов NaCl и $CaCl_2$ в условиях проточного реактора при температуре 300° и давлении 87 *кг/см*^{2} и ниже.

Хотя сравнительные опытные данные отсутствуют, очевидно, что количественный эффект накопления Ca^{2+} в растворе будет наиболее значителен в случае одновременно протекающего химического разложения породы углекислотой и катионного обмена.

Накопление кальция в составе углекислых подземных вод очень ясно прослеживается на примере пресных и слабосоленых вод хлоридно-гидрокарбонатного натриевого-кальциевого состава неовулканических лавовых покровов. Источники подобного типа известны на юге Осетии [41] и в районе Памбакского хребта Армянской ССР [18], где они вытекают из олигоценовых или миоплиоценовых, сильнопористых и трещиноватых лав дацитового, андезитового и трахитового состава. Вода источников холодная, преимущественно пресная, с минерализацией в нижнем пределе $< 0{,}4$—$0{,}6$ *г/л*. В составе выделяющегося из нее газа находится до 99% углекислоты (юг Осетии). Анионный состав очень постоянен, преобладающим ионом является HCO_3^{1-} (60—100 экв.%), Cl^{1-} находится в количестве от 5 до 20 экв.%, сульфаты отсутствуют или находятся в незначительном количестве. Среди катионов преобладает Ca^{2+} (до 90 экв.%), на втором месте находится Na^{1+} (4—20 экв.%), в наиболее характерных случаях Mg^{2+} отсутствует или находится в пределах 2—20 экв.%. По условиям своего происхождения вода источников, безусловно, поверхностная и состав ее формируется исключительно в результате взаимодействия с лавами. Очень характерно, что аналогичным составом обладают более высокоминерализованные растворы части включений в исландском шпате траповой формации Сибирской платформы.

Формирование подземных вод кальциевого состава происходит в основных и среднекислых излившихся породах — базальтах, порфиритах, мелафирах — и не характерно для глубинных пород группы перидотитов и пироксенитов, диоритов и т. д. Это легко показать на примере сопоставления состава подземных вод лавовых потоков Армении и Грузии и трещинных вод серпентинитов и серпентинизированных дунитов Верхне-Уфалейского серпентинитового массива, описанных А. А. Смуровым [36]. Они также очень слабо минерализованы (0,070—0,250 *г/л*) и содержат свободную CO_2. Среди анионов, так же как и в воде лавовых потоков, преобладает HCO_3^{1-}, и практически отсутствует или находится в небольшом количестве Cl^{1-}. Наряду с этим катионный состав сравниваемых вод очень различен: в лавах он — резко выраженный кальциевый, магний в большинстве случаев отсутствует, а в серпентинитах — магниевый, с превышением кальция над магнием только при метаморфизации воды за счет растворения известняков.

Если возможность накопления кальция в воде, взаимодействующей с вулканогенными породами, очевидна, то трудно это предполагать в отношении хлора. Значительное его концентрирование в данном случае возможно или за счет вулканических эксгаляций или выщелачивания и растворения при циркуляции воды в других породах.

Хлоридные кальциевые растворы во включениях исландского шпата трапповой формации Сибирской платформы Н. И. Хитаров и др. [43] на основании экспериментальных данных считают результатом взаимодействия хлоридных натриевых постмагматических гидротермальных растворов с излившимися породами, протекающего с участием реакций катионного обмена. Таким путем в растворе концентрируется CO_2, HCO_3, Cl, Ca, Na, Al_2O_3 и SiO_2. Отложение цеолитов приводит к накоплению в растворе Ca^{2+}, Na^{1+}, Cl^{1-}, HCO^{1-}_3 и CO_2. Уменьшение содержания углекислоты вызывало выделение $CaCO_3$. Данная схема согласуется как с кальцито-цеолитовой минерализацией самих эффузивных пород, так и с наличием в залегающем среди них флюорите растворов хлоридного кальциевого состава. Согласуется с ней и то обстоятельство, что в областях современного вулканизма, по С. И. Набоко [31], цеолитизация пород происходит под воздействием перегретых углекислых хлоридных натриевых вод с температурой 140—190°.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД СЕВЕРОАМЕРИКАНСКОГО ТИПА

Подземные воды североамериканского и родственных с ним типов залегают в палеовулканических породах, заполняя полости в лавах и замкнутые системы трещин, сопряженные во многих случаях с околорудными тектоническими нарушениями. Для правильного понимания генезиса воды исключительно важно, что излившиеся породы, в которых они находятся, входят в эффузивно-осадочные формации, представленные чередованием покровов основных лав с осадочными отложениями. Таковы толщи Кьюиноу и Кьюотин в районе Верхнего озера и эффузивно-терригенные формации, слагающие трапповую толщу Сибирской платформы.

Чередование в разрезе эффузивных и осадочных пород предопределяет возможность нахождения в эффузивах подземных вод различного происхождения и проникновения в них не только остаточных растворов, связанных с поздним этапом постмагматического гидротермального процесса, но и подземных вод, сформировавшихся в условиях гипергенеза.

Фактические данные свидетельствуют о значении в этом отношении подводных извержений или стекания лавы в водные бассейны, а также проникновения по тектоническим нарушениям напорных вод из осадочных отложений. С подводными извержениями связано образование растворов хлоридного кальциевого состава во включениях флюорита, залегающего среди шаровых лав Сибирской платформы. Все это создает значительные и не всегда устранимые трудности при выяснении генезиса скоплений воды хлоридного кальциевого состава в изверженных породах.

Большинство геологов сейчас признают, что шаровые лавы образовались в результате подводных вулканических извержений или во всяком случае имеют субаэральный генезис [14, 23]. Если это так, то хлоридные кальциевые растворы включений в исландском шпате трапповой эффузивно-осадочной формации Западной Сибири следует рассматривать как образовавшиеся в условиях остывания лавы в нацело выпаренных под ее воздействием водоемах. Не противоречит этому средняя температура растворов при заполнении включений в шаровых лавах, равная 50°, и небольшие величины давлений, при которых происходило отложение кальцита.

Вода выпариваемого бассейна, обогащаясь вулканическими эксгаляциями, включая CO_2, взаимодействовала с верхними, наиболее охлажденными частями лавового потока, обеспечивая путем химического разложения породы и катионного обмена обогащение воды $CaCl_2$. В образовании хлоридных кальциевых жидких включений в шпате среди мандельштейнов при допущении их происхождения в результате застывания лавы

на суше ведущая роль должна быть отведена гидротермальным растворам магматического происхождения и подземным водам.

Генезис подземных вод североамериканского типа в пределах Канадского щита может быть объяснен их проникновением с поверхности или, наоборот, с глубины. В первом случае это могла быть вода морских трансгрессий и во втором — постмагматические гидротермальные растворы и напорные подземные воды более глубоко залегающих осадочных отложений. Допуская образование «водяных карманов» в результате проникновения морской воды на глубину, надо признать в таком случае и существование древних морей хлоридного кальциевого состава, в значительной мере гипотетично. Не могут служить доказательством их существования и погребенные рассолы того же состава, ибо последние формируются в условиях захоронения, а не на поверхности.

Учитывая геологические условия залегания хлоридных кальциевых рассолов в изверженных породах Канадского щита, на наш взгляд, правильнее объяснять их генезис восходящей миграцией подземных вод, находящихся в более глубоко залегающих осадочных отложениях. Они мигрировали из них по трещинам и тектоническим нарушениям, смешиваясь с рудообразующими растворами или независимо от них. Фактический материал по рудникам Канадского щита убедительно указывает на связь притоков воды с жилами и ограничивающими их трещинами и тектоническими нарушениями.

В связи с этим надо особо подчеркнуть, что наиболее благоприятные условия для проникновения подземных вод к месту рудного жилообразования будут совпадать во времени именно с наиболее поздним этапом гидротермального процесса, когда вследствие понижения температуры возникнет возможность существования воды в жидкой фазе, а под влиянием внедрения рудообразующих растворов и сопутствующих им тектонических движений откроются пути для локальной циркуляции подземных вод.

Сульфатно-хлоридная натриево-кальциевая вода, вскрытая в руднике Мак-Интайр на глубине 1252 *м* и вытекавшая в течение нескольких дней, видимо, представляет собой остаточную часть тех сульфатных растворов, следы которых Лэнгфорд и Хэнкокс [48] установили на глубине 1500 *м* в виде ангидрита в кварц-карбонатной золотоносной гидротермальной жиле. Температура этих растворов была невысока и находилась в пределах от 11—36° (температура выделения $CaSO_4$ из растворов, насыщенных NaCl и другими солями) до более чем 63° (выделение $CaSO_4$ из чистого водного раствора). Следует согласиться с выводом указанных авторов, что отложение ангидрита происходило на последнем этапе гидротермальной минерализации жилы.

Отсутствие, по данным спектрального анализа, золота и других рудных элементов в воде рудника на р. Старджен говорит о том, что и в этом случае мы имеем или остаточные и «отработанные» гидротермальные растворы, по А. Г. Бетехтину, или подземные воды, мигрировавшие к месту отложения жилы золотоносного кварца уже после ее образования.

Вторичное миграционное происхождение имеет и хлоридная кальциевая вода с высоким содержанием брома и меди, вскрытая рудником «Куинси». Против привноса брома в виде HBr магматическими эксгаляциями говорит свойственное этой воде значение коэффициента Cl/Br, равное 80, т. е. характерное для подземных вод лагунных фаций. Повышенное содержание меди является, с этой точки зрения, следствием соприкосновения воды с меденосными лавами.

В составе подземных вод североамериканского типа прослеживается тот же антагонизм по отношению к Mg^{2+}, который типичен и для подземных вод, формирующихся за счет атмосферных осадков в лавовых покровах послетретичного возраста. В составе этих вод в преобладающем числе

случаев нет магния или он содержится в незначительном количестве, что существенно отличает их от рассолов восточносибирского типа. Поэтому не отвергая возможности внедрения в эффузивы хлоридных кальциевых вод осадочных пород, надо полагать, что формирование состава рассолов североамериканского типа происходило в основном за счет преобразования хлоридных натриевых вод при их взаимодействии с изверженными породами. Первоначально термальные и насыщенные углекислотой, в свою очередь мигрировавшей из магматического источника рудоотложения, они под влиянием углекислого разложения и выщелачивания пород, а также одновременно протекавшего обмена натрия воды на кальцит пород, преобразовывались в хлоридные кальциевые.

Нахождение хлоридных кальциевых вод в полостях и системах трещин, в дальнейшем изолируемых в процессе кальматажа, создало условия карбонатного равновесия в растворе, аналогичные тем, о которых говорилось в отношении рассолов восточносибирского типа в стадии их захоронения. Отложения кальцита в изверженных породах в местах нахождения воды североамериканского типа представляют реликты более раннего выделения из раствора $CaCO_3$.

Миграционное происхождение следует распространить и на горючие газы и битумопроявления в изверженных породах Канадского щита, наблюдаемые в свите Кьюотин [26] на территории Канады в районе Верхнего озера — Порт-Артуре, о-ве Силвер (Серебряном острове) и других пунктах. В руднике «Силвер» газ (состав не указан) и хлоридная кальциевая вода совместно заключены в замкнутых полостях [46]. Миграция углеводородов из осадочных отложений могла происходить или в растворе подземных вод или независимо от них. Несомненно, миграционный характер имеет и метан в составе хлоридной кальциевой воды в порфиритовой свите байоса, обнаруженной структурной скважиной на р. Окули в Грузинской ССР.

Хлоридные кальциевые воды Грузии, залегающие в порфиритовой свите, могли возникнуть в результате взаимодействия эффузивных пород с высоконапорными хлоридными натриевыми водами, проникшими из более глубоко залегающих водоносных отложений мезозоя. Палеогидрогеологическая реконструкция условий формирования подземных вод порфиритовой свиты может внести в этот вопрос необходимую ясность, что практически важно в отношении поисков каменной соли и нефти.

Если рассматривать джеспилитовые руды как образовавшиеся в древних бассейнах, то вероятна первично седиментационная природа хлоридных кальциевых вод криворожского типа в железистых формациях, представленных джеспилитами и роговиками. Большую роль при этом должен был играть процесс уплотнения пород и выжимания седиментационной воды.

Заключение

Различный генезис, геологические условия нахождения в литосфере, особенности химического состава определяют несколько типов подземных вод, имеющих сходный хлоридный кальциевый состав. Они залегают в карбонатных соляно-гипсовых толщах, отложившихся в морских лагунах (восточносибирский тип воды и его аналоги) и изверженных горных породах, преимущественно основных палеовулканических лавах (североамериканский, грузинский и другие типы воды). Исключительная редкость обнаружения подземных вод подобного состава связана с тем, что они представляют образования древних геологических эпох и могут сохраняться только в обстановке совершенной закрытости недр, препятствующей установлению равновесия между углекислотой, находящейся в растворе и атмосфере.

Для восточносибирского и родственных ему типов воды характерны седиментационные воды — донные растворы, погребенные в условиях быстрого погружения территории и большей частью отжатые в процессе окаменения осадков. Генезис их химического состава обусловлен пересыщением воды в лагуне $CaCO_3$ в карбонатную стадию лагунной седиментации осадков. Изоляция воды от поверхности создает недостаточность реакционноспособной углекислоты и новые условия карбонатного равновесия, стабилизирующего высокие концентрации кальция в растворе в виде $CaCl_2$. Восточносибирский тип воды и его аналоги свойственны лагунным фациям, осадкам, находившимся в состоянии пересыщения $CaCO_3$, и не характерен для седиментационных вод морских или солеродных бассейнов, где не было пересыщения. Воздействие эрозии нарушает установившееся в захороненных водах равновесие и приводит к преобразованию подземной воды этого состава.

Североамериканский тип воды и его аналоги в СССР формируются в результате проникновения в излившиеся породы термальных углекислых хлоридных натриевых вод. Под воздействием углекислоты происходит химическое разложение основных лав, способствующее наряду с обменными реакциями пермутитового типа обогащению воды кальцием. Наиболее благоприятные условия для проникновения восходящих напорных вод создаются в эффузивно-осадочных формациях и зонах тектонических нарушений.

Генезис скоплений хлоридных кальциевых вод, приуроченных к рудным жилам, обусловлен смешением гидротермальных растворов и подземных вод на поздних этапах минерализации жил или независимым притоком напорной воды из более глубоко залегающих осадочных отложений.

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт

Литература

1. О. А. Алекин, Н. П. Моричева. Влияние карбонатной системы в природных водах на содержание органического вещества.— Докл. АН СССР, 1958, 119, № 2.
2. В. А. Аветисян. К вопросу о формировании вод андезито-базальтовых лав Армении.— В сб.: «Вопросы геологии и гидрогеологии Армянской ССР». Изд-во Арм. ССР, 1956.
3. П. Б. Бартон мл. Химическая обстановка рудоотложения и проблема переноса рудообразующих элементов при низкой температуре: — В сб.: «Геохимические исследования». ИЛ, 1961.
4. Е. А. Басков. Подземные воды южной части Якутского артезианского бассейна. Автореф. дисс., 1958.
5. Е. А. Басков. Некоторые вопросы палеогидрогеологии Якутского артезианского бассейна.— Материалы по геол. и полезн. ископ. Сибирской платформы, труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1960, вып. 44.
6. Б. А. Бедер. Новые данные о минеральных хлористо-кальциевых водах в Средней Азии типа Грузинской Лугелы.— Докл. АН Узб. ССР, 1961, № 8.
7. И. М. Буачидзе, С. С. Чихилидзе. Термальные воды Грузии.— В сб.: «Проблемы геотермии и практического использования тепла Земли». Труды Первого Всесоюзн. совещания по геотермич. иссл., 1961, т. II.
8. А. Н. Бунеев. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. Медгиз, 1956.
9. В. И. Вернадский. Пластовые воды биосферы и стратисферы.— «Социалистическая реконструкция и наука», 1932, вып. 2.
10. В. И. Вернадский. История минералов земной коры, т. 2. История природных вод. Вып. I, II, III, 1933—1936.
11. А. П. Виноградов. О $\frac{Cl}{Br}$ коэффициентах подземных вод.— Докл. АН СССР, 1944, т. XLIV, № 2.
12. А. П. Виноградов. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР, 1959.
13. А. П. Виноградов. Изотопные отношения в магматических горных породах (к вопросу о происхождении пород земной коры).— В сб.: «Геохимия редких

элементов в связи с проблемой петрогенезиса». Труды геохим. симпозиума. Изд-во АН СССР, 1959.
14. М. А. Гиляров а. Шаровые лавы Суисарского района Южной Карелии и проблема генезиса шаровых лав.— Ученые записки ЛГУ, серия геол. наук, 1959, вып. 10, № 268.
15. Г. Г. Грушкин, П. П. Прихидько. Об изменении химического состава, концентрации и pH газово-жидких включений в ряде последовательных генераций флюорита.— Записки Всесоюзн. минер. об-ва, 1952, ч. XXXI, № 2.
16. М. С. Гуревич. Гидротермальный этап формирования состава подземных вод по данным изучения жидких включений в минералах.— Материалы по регион. и поиск. гидрогеол. Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1961, 61.
17. А. И. Дзенс-Литовский. Географические условия формирования соляных озер из рассолов месторождений ископаемых солей.— Труды Лабор. озероведения АН СССР, 1960, т. X.
18. Н. И. Долуханова. К вопросу о возможности использования химического состава подземных вод при геологическом картировании (на примере изучения химизма вод Памбакского хребта Армянской ССР).— В сб.: «Вопросы геологии и гидрогеологии Армянской ССР». Изд-во АН Арм. ССР, 1956.
19. И. К. Зайцев. Некоторые закономерности распространения и формирования подземных рассолов на территории СССР.— Бюлл. ВСЕГЕИ, 1958, № 1.
20. И. К. Зайцев, М. С. Гуревич, Е. Е. Белякова. Гидрохимическая карта Сибири и Дальнего Востока. Объяснительная записка.— Труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1956, 3.
21. А. А. Иванов. Некоторые новые данные о солености юго-восточной окраины Сибирской платформы.— Материалы по геол. и полезн. ископ., труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1956, вып. 8.
22. Е. В. Ильина, Б. Н. Любомиров, Н. Я. Тычино. Подземные воды и газы Сибирской платформы.— Труды ВНИГРИ, 1962, вып. 189.
23. Е. Я. Киевленко. Основные типы месторождений исландского шпата Сибирской платформы.— Труды ВНИИП, 1957, 1, вып. 1.
24. И. Г. Киссин. Гидрогеология железорудных месторождений Старооскольского района КМА.— В сб.: «Работы горногеологической станции на Курской магнитной аномалии». Изд-во АН СССР, 1960.
25. В. А. Кротова. Фактор времени в формировании химического состава подземных вод. Геохимический сборник, 6.— Труды ВНИГРИ, 1960, вып. 155.
26. Н. А. Кудрявцев. Нефть, газ и твердые битумы в изверженных и метаморфических породах.— Труды ВНИГРИ, 1959, вып. 142.
27. А. И. Леворсен. Геология нефти. Гостоптехиздат, 1958.
28. В. Линдгрен. Минеральные месторождения, вып. I, II. ОНТИ, 1934.
29. И. Г. Магакьян. Рудные месторождения. Изд-во АН Арм. ССР, 1961.
30. Б. Б. Митгарц, Н. И. Толстихин. Гидрогеологическое районирование Средней Азии.— Материалы по регион. и поиск. гидрогеол., труды ВСЕГЕИ, новая серия, 1961, 61.
31. С. И. Набоко. Современные гидротермальные процессы и метаморфизм вулканических пород.— В сб.: «Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканизма».— Труды Лабор. вулканологии АН СССР, 1961, вып. 19.
32. С. И. Набоко, В. Г. Сульниченко. К вопросу о роли углекислого газа в поствулканическом процессе.— В сб.: «Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканизма». Труды Лабор. вулканологии, АН СССР, 1961, вып. 18.
33. В. Д. Натаров. Трещинные воды кристаллически-сланцевой толщи Криворожской серии пород и возможная роль их в рудообразовании.— В сб.: «Геология и генезис руд Криворожского железорудного бассейна». Труды Совещания. Изд. АН Укр. ССР, 1955.
34. Е. В. Посохов. Теория метаморфизации природных вод и генезис глубинных рассолов хлор-кальциевого типа.— Труды Новочеркасского политехн. ин-та им. Серго Орджоникидзе. Работы кафедры инж. геол. и гидрогеол., 1962, 128.
35. А. В. Скропышев. Газово-жидкие включения в кристаллах исландского шпата. Минер. сборник Львовского геол. об-ва, № 11, 1957.
36. А. А. Смуров. Химизм подземных вод Верхне-Уфалейского серпентинитового массива. К проблеме генезиса силикатных никелевых руд. Сообщение.— Труды ЦНИГРИ, 1938, вып. 106.
37. Г. Л. Стадников. Глинистые породы. Изд-во АН СССР, 1957.
38. Н. М. Страхов. Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов (опыт сравнительно-литологического исследования).— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, геол. серия (№ 45), 1951, вып. 124.
39. Н. М. Страхов. Основы теории литогенеза. Т. I. Типы литогенеза и их размещение на поверхности земли. Т. II. Закономерности состава и размещения гумидных отложений. Изд-во АН СССР, 1960.

40. В. Г. Ткачук, Н. И. Толстихин. Минеральные воды южной части Восточной Сибири, ч. I. Гидрогеология минеральных вод и их народнохозяйственное значение. Изд-во АН СССР, 1961.
41. Е. В. Устиев, В. А. Молева. Минеральные источники Юго-Осетии.— Труды Совета по изуч. производит. сил АН СССР. Производительные силы Юго-Осетии, III, серия закавказская, 1933, вып. 9.
42. Н. И. Хитаров. Проблемы изучения термальных полей Большого и Малого Кавказа.— В сб.: «Проблемы геотермии и практического использования тепла земли». Труды Первого Всесоюзн. совещания по геотерм. иссл., 1961, т. II.
43. Н. И. Хитаров, Е. В. Ренгартен, Н. Е. Лебедева. Химический состав жидких включений исландского шпата и вопросы генезиса.— Геохимия, 1958, № 3.
44. С. С. Чихилидзе. К гидрогеологии минеральной воды Мухури.— В сб.: «Хлоридно-кальциевая минеральная вода Мухури». Тбилиси, 1945.
45. С. С. Чихилидзе. Минеральные воды. Природные ресурсы Грузинской ССР, т. III, Изд-во АН СССР, 1961.
46. E. L. Bruce. Concentrated saline water from the Stargeon River Gold mines.— Proc. Roy. Soc. Canada, Sec. 4, 1941, 35 (15—29).
47. R. M. Grogan, R. S. Shrode. Formation temperatures of Southern Illinois bedded fluorite as determined from fluid inclusions.— Amer. Mineralogist, 1952, 37, p. 555.
48. G. B. Langford, E. G. Hanvox. Hypogene anhydrite from McIntyre Mine, Porcupine district, Ontario.— Econ. Geol. and Bull. Soc. Econ. Geologists, 1936, 31, 6.
49. A. C. Lane. Mine waters and their field assay.— Bull. Geol. Soc. America, 1908, 19.
50. W. H. Newhose. The composition of vein solutions as shown by liquid inclusions in minerals.— Econ. Geol., 1932, 27, p. 421.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Д. Н. Зульфугарлы

К ГЕОХИМИИ НЕФТЕЙ АЗЕРБАЙДЖАНА

Происхождение нефти было и остается одной из важнейших проблем, стоящих перед современной геологией и геохимией. Для разрешения этой задачи большое значение приобретает изучение и таких вопросов, которые кажутся на первый взгляд второстепенными, не связанными с генезисом нефти. Речь идет об исследовании специфических компонентов нефти, к числу которых относятся и микроэлементы. Изучение их значительно обогатит наши представления о нефтематеринском материале, а также о геохимических условиях, при которых он подвергался изменениям в процессе нефтеобразования. Выявление форм нахождения соединений микроэлементов и их происхождения в нефти поможет по-новому осветить некоторые вопросы генезиса нефти.

Более тридцати лет назад основоположник новой отрасли науки — биогеохимии — В. И. Вернадский писал: «В течение долгих геологических периодов остатки организмов животного и растительного происхождения собираются в виде углей, асфальтов и нефтей. Нам известны многие триллионы или многие квадриллионы этих тел в верхних слоях земной коры. Они все подвергаются постепенному, но неуклонному изменению, вызывающему медленную, но огромную миграцию химических элементов» [3].

Эти химические элементы, мигрирующие из бывших организмов в угли, асфальты и нефти, являются тем ключом, который открывает «многие интересные стороны начального генезиса нефти и ее последующей истории» [11].

Весьма важной задачей является изучение распространения микроэлементов в тех каустобиолитах, различный генезис которых заведомо известен [10]. При установлении разницы в концентрациях и комплексе микроэлементов, накапливаемых каустобиолитами различного генезиса, эти различия смогут быть показателями фациальных условий образования тех осадочных толщ, в которых захоронялся исходный органический материал горючих ископаемых.

В течение более 15 лет нами проводились исследования распространения микроэлементов в нефтях Азербайджана и Дагестана с целью осветить геохимию микроэлементов во вторичном цикле их миграции. В итоге комплексного геохимического исследования нефтей, пластовых вод и вмещающих пород — объектов, на первый взгляд разнохарактерных и самостоятельных в своем проявлении, — получены интересные данные по следующим вопросам геохимии нефтей:

1) закономерности количественного распределения микроэлементов в нефтях в зависимости от их возраста, глубины залегания, группового состава и содержания в них асфальтеново-смолистых веществ;

2) характерные группы элементов и их количественные соотношения в зависимости от перечисленных выше факторов;

3) зависимость количественного распределения микроэлементов нефтей и их соотношений от литологического состава вмещающих пород, а также от состава и характера сопровождающих нефть пластовых вод (установлено отсутствие подобной зависимости);

4) формы соединений и источники микроэлементов нефтей;

5) корреляционное значение микроэлементов нефтей.

Были исследованы основные нефтяные месторождения Азербайджана. При этом было обращено внимание на то, чтобы выбранные месторождения находились в относительно одинаковых геологических условиях, так как только при этом можно было сравнивать нефти одних и тех же горизонтов, эксплуатирующихся в различных месторождениях. При отборе проб нефти мы стремились охватить как горизонты и свиты, насыщенные нефтью промышленного значения, так и горизонты и свиты, распространенные, если не во всех, то в подавляющем большинстве месторождений.

Ограниченность объема сообщения не позволяет нам описать методы определения изученных элементов, но на них мы останавливались в ранее опубликованных работах [14, 15, 16, 17, 21, 22]. Можно отметить, что состав золы изучен как химически, так и спектроскопически. Озолению нефтей предшествовало удаление воды и механических примесей, а также определение их физико-химических свойств.

В изученных нефтях, осадочных породах и пластовых водах, сопровождающих исследованные нефти, было обнаружено довольно большое количество элементов.

Элементы, установленные в изученных нами нефтях, по степени распространения могут быть распределены на три группы:

I. Элементы, постоянно присутствующие в нефтяной золе: Na, Cu, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

II. Элементы, встречающиеся наиболее часто: K, Ag, Sn, Pb, Mo.

III. Элементы, встречающиеся спорадически: Li, Be, Cd, Ga.

Следует отметить, что содержание этих элементов в золах нефтей Азербайджана незначительно и в этом отношении эти нефти сильно отличаются от нефтей многих месторождений Советского Союза и зарубежных стран.

В данном сообщении мы остановимся на распространении в нефтях Азербайджана не всех установленных нами элементов, а только элементов семейства железа (за исключением титана и железа) и примыкающей к ним меди.

Интересно, что в то время, как в нефтях ряда месторождений, и в том числе палеозойских нефтях Урало-Поволжья, сумма только V_2O_5, NiO и CuO составляет более 50% золы [9], в золе нефтей Азербайджана содержание окислов тех же элементов не достигает даже 2%. Ниже мы подробно остановимся на этом вопросе.

Ванадий. Из элементов семейства железа, установленных в нефтях различного возраста, наиболее изучены ванадий и никель. Видимо, это объясняется, во-первых, тем, что упомянутые элементы — почти постоянный компонент нефтяной золы; во-вторых, они распространены также в твердых битумах, сланцах, каменных углях и торфах; и, наконец, ванадий и никель обнаружены во многих растениях и животных организмах и играют немаловажную роль в различных биохимических процессах, протекающих в живом веществе.

Распространение ванадия и никеля в столь различных видах топлива указывает на известную общность процессов их образования [32]. В то же время содержание указанных элементов в горючих ископаемых и накопление их некоторыми организмами свидетельствует о связи этих двух

явлений [5] и, следовательно, представляет большой интерес с точки зрения проблемы генезиса нефти, разгадка которой давно перестала иметь только научно-познавательное значение.

Нами было установлено, что ванадий присутствует во всех изученных нефтях и его содержание в золе варьирует в пределах 0,0245—0,2770%. На Апшероне ванадием обогащены нефти из свит НКП, КС и ПК, т. е. нефти нижнего отдела продуктивной толщи. Среднее содержание ванадия в золе нефтей верхнего отдела — 0,064%, в золе нефтей нижнего отдела — 0,112% и в целом в золе нефтей Азербайджана достигает 0,088%.

По имеющимся литературным данным, содержание ванадия в золе нефтей различных стран варьирует в весьма широком интервале: от тысячных долей до 53% V_2O_5 [37] и больше [38].

Нефти Азербайджана по содержанию ванадия уступают не только нефтям Ухты (верхний девон), Печоры (карбон), Ишимбая (пермь), Чусовских городков (пермо-карбон), Венесуэлы (мел, юра), Аргентины (мел, юра), Оклахомы, Калифорнии, Техаса и другим, в золе которых ванадий превалирует, но даже нефтям Дагестана, Грозного, Эмбы, Албании, Канзаса, Вайоминга, Пенсильвании и др., содержащим незначительное количество этого элемента.

В то же время в нефтях целого ряда месторождений коэффициент обогащения ванадия достигает 2400 [29]. Можно считать, что из всех третичных нефтей Советского Союза, в золах которых содержание ванадия колеблется от 0,02 (нефти Туркмении) [28] до 0,50% (чокракские нефти Дагестана) [24], нефти Азербайджана наиболее обеднены ванадием.

Литературный материал показывает, что в большинстве случаев ванадием обогащены более древние нефти и золы тяжелых асфальтовых нефтей, в которых его содержание может достигать нескольких десятков процентов.

Так же как и для ванадия, для ряда других элементов установлена их неодинаковая концентрация в различных нефтях.

При изучении распространения микроэлементов в нефтях нельзя не обратить внимания на содержание их в осадочных породах и пластовых водах нефтяных месторождений, ибо нефти находятся в непрерывной взаимосвязи с вмещающими их осадочными породами и контактирующими с ними пластовыми водами.

По этой причине вкратце остановимся на распространении ванадия в осадочных породах и пластовых водах нефтяных месторождений Азербайджана.

По данным Ф. И. Векиловой, изучившей распространение ванадия в осадочных породах продуктивной толщи Апшерона, а также подстилающих и покрывающих ее свит, среднее содержание его (без учета типа пород) составляет $2 \cdot 10^{-2}$%, что примерно в 5,5 раза меньше его кларка в земной коре. В то же время, как было указано выше, среднее содержание ванадия в золе нефтей Азербайджана 0,088%, т. е. почти в 4,5 раза больше его среднего содержания в осадочных породах продуктивной толщи Апшерона.

Следует отметить, что в пластовых водах нефтяных месторождений Азербайджана нами ванадий не найден. А. П. Виноградову [6] обнаружить ванадий в нефтяных водах также не удалось. Он оценивает его содержание величиной $n \cdot 10^{-7}$%.

Приведенные данные относительно распределения ванадия в нефтях, осадочных породах и пластовых водах продуктивной толщи Апшерона могут внести вклад в дело выяснения происхождения этого элемента в нефтях.

Хром. Распространение хрома в нефтях изучено недостаточно. Он обнаружен в нефтях многих стран и в том числе в нефтях Польши [46],

Германии [40], Северной и Южной Америки [36, 42] и др., но его содержание в золах нефтей различных регионов колеблется в узких пределах.

В. И. Вернадский [4] относит хром к числу тех биогенных элементов, которые в истории земной коры всегда участвуют в круговых процессах, иными словами, ассимилируясь живыми организмами из минеральной среды, они входят в состав органических соединений, а после отмирания и разложения организмов возвращаются в окружающую среду в форме минеральных компонентов.

Можно полагать, что нахождение хрома в нефтях — это результат тех круговых процессов, которым, по мнению В. И. Вернадского, подвержены циклические элементы.

Наши исследования показали, что хром присутствует во всех нефтях Азербайджана, залежи которых приурочены к различным стратиграфическим горизонтам третичной системы, и его содержание в золе колеблется от 0,0034 до 0,0450%. Среднее содержание хрома в золе нефтей верхнего отдела продуктивной толщи составляет 0,0182%, в золе нефтей нижнего отдела — 0,0155%, в золе нефтей Азербайджана — 0,0168%.

Содержание хрома (в отличие от ванадия) в золе нефтей верхнего отдела продуктивной толщи Апшерона несколько уступает содержанию его в золе нефтей нижнего отдела.

Полученные нами данные по содержанию хрома в золе азербайджанских нефтей хорошо согласуются с данными о распределении его в золе нефтей других месторождений, что иллюстрируется в таблице.

Таблица

Содержание хрома в золе нефтей различных областей

Нефтеносная область	Геологический возраст	Содержание Cr в золе нефти, %	Примечание
Волго-Уральская	D, C, P	0,017	С. М. Катченков [30]
Эмбенская	J, Cr	0,010	»
Ферганская	Tr	0,010	»
Северо-восточный Кавказ	»	0,030	»
Туркмения	»	0,040	»
Мак-Мурей (США)	—	0,100	Скотт, Коллинс и Ходжсон [42]

Более подробные данные о распространении в различных нефтях многих стран хрома и других микроэлементов приведены в виде обзора в одной из наших предыдущих работ [23].

Марганец. Марганец относится к числу широко распространенных в природе элементов и, как указывает В. И. Вернадский [2], содержится во всех организмах. Он обнаружен также в золе нефтей различных стран в пределах $n \cdot 10^{-3}$—$n \cdot 10^{-1}$%.

Нами установлено, что среднее содержание марганца в золе нефтей Азербайджана варьирует от 0,0528 до 0,3430%, причем в золе нефтей верхнего отдела продуктивной толщи содержание марганца 0,1281%, в золе нефтей нижнего отдела — 0,1638%, а в золе нефтей Азербайджана — 0,1409%. По содержанию марганца наши нефти уступают нефтям Венгрии, ГДР, Ирана, Калифорнии, Пенсильвании и др.

Марганец нами определен также в осадочных породах и пластовых водах нефтяных месторождений Азербайджана. Как показали наши исследования, в пластовых водах верхнего отдела продуктивной толщи Апшерона среднее содержание марганца 0,2483 *мг/л*, а в водах нижнего отдела — 0,0711 *мг/л*.

В отложениях верхнего отдела среднее содержание марганца составляет 0,0586%, в осадочных породах нижнего отдела — 0,0499%, а среднее содержание марганца в осадочных породах нефтяных месторождений Азербайджана — 0,0542%.

Таким образом, в то время как марганцем обогащены пластовые воды верхнего отдела продуктивной толщи, в нефтях наблюдается обратная картина: он больше концентрируется в нефтях нижнего отдела.

Соотношение количеств марганца в исследованных объектах (нефтях, осадочных породах и пластовых водах) дает возможность утверждать, что источником микроэлементов, и в том числе элементов семейства железа, в нефтях являются не только осадочные породы и пластовые воды. Имеющиеся данные позволяют считать вероятным, что, наряду с этими источниками, существенную роль играли исходные нефтематеринские вещества.

Кобальт. Распространение кобальта в нефтях по сравнению с ванадием и никелем изучено недостаточно. В СССР наличие кобальта установлено в нефтях Ухты, Урало-Поволжья, Средней Азии, Западной Туркмении и Сахалина [26, 27].

По данным Н. П. Бурцевой [1], в грозненских нефтях содержание кобальта колеблется в пределах от 0,014 до 0,077 *мг* в 100 *г* нефти.

Кобальт также установлен в нефтях Польши [39, 46], Германии [40], Америки [36] и др. Однако, к сожалению, почти все приведенные данные не дают точного представления о количестве кобальта в золах указанных нефтей.

Результаты наших исследований показывают, что в золе нефтей верхнего отдела продуктивной толщи Апшерона содержится 0,0149%, в золе нефтей нижнего отдела — 0,0269%, а в золе нефтей Азербайджана — 0,0209% кобальта.

Никель. Никель обнаружен во многих нефтях и, можно сказать, является постоянной составной частью нефтяной золы.

Как было указано выше, в золе тяжелых асфальтовых нефтей сумма окислов ванадия и никеля часто составляет несколько десятков процентов.

Никель в нефтях Азербайджана впервые был обнаружен В. А. Зильберминцем [12]. В золе кокса сураханской нефти им было установлено 0,01% NiO. Позднее Л. А. Гуляева со своими сотрудниками указывали, что ими в золе легкой сураханской нефти никель не обнаружен, а в золе тяжелой балаханской нефти его содержание достигает 2,51% [9].

Наши исследования показали, что в золе нефтей Азербайджана никель присутствует постоянно. В золе нефтей верхнего отдела продуктивной толщи в среднем содержится 0,1004%, в золе нефтей нижнего отдела — 0,2241%, в золе нефтей Азербайджана — 0,1622% никеля.

В пластовых водах нефтяных месторождений Азербайджана нами никель не обнаружен.

В отложениях верхнего отдела продуктивной толщи содержание никеля доходит до $19 \cdot 10^{-4}$%, а нижнего отдела — до $20 \cdot 10^{-4}$%, т. е. содержание никеля в осадочных породах обоих отделов продуктивной толщи почти не отличается.

По литературным данным, в глинах и сланцах содержание никеля может варьировать от 0,0024 [41] до 0,025% [8].

На основе полученных данных о распространении никеля в нефтях и осадочных породах нефтяных месторождений Азербайджана можно сделать следующие выводы.

Содержание никеля в золе исследованных нами нефтей значительно превышает его содержание в осадочных породах упомянутых месторождений.

В исследованных осадочных породах содержание никеля не превышает его кларка.

Постоянное присутствие ванадия и никеля в нефтях свидетельствует о важной роли этих элементов в процессе нефтеобразования. По мнению А. П. Виноградова [7], «...история превращения органического вещества детрита в нефть того или иного характера находится в прямой зависимости от присутствия ванадия, никеля и, возможно, других металлов, каталитическая роль которых в органическом синтезе особенно хорошо известна».

Медь. Наличие меди в нефтях Азербайджана впервые было установлено В. В. Марковниковым и В. Н. Оглоблиным [31]. Медь, так же как и элементы семейства железа, присутствует во всех образцах изученных нами нефтей. В золе нефтей верхнего отдела продуктивной толщи ее среднее содержание составляет 0,0688%, нижнего отдела — 0,0600%, в золе нефтей Азербайджана — 0,0644%. Нефти многих месторождений содержат значительно больше меди, чем нефти Азербайджана.

Нами установлено, что в пластовых водах нефтяных месторождений Азербайджана количество меди достигает $2{,}37 \cdot 10^{-5}$% в верхнем отделе и $1{,}34 \cdot 10^{-5}$% в нижнем отделе продуктивной толщи. Характерно, что, по имеющимся литературным данным [25], в пластовых водах Урало-Поволжья медь или совсем не содержится или имеются только ее следы. В то же время нефти указанного региона, по сравнению с нефтями Азербайджана, значительно обогащены медью.

Из сказанного следует, что нет прямой зависимости между содержанием меди в нефтях и пластовых водах, и поэтому объяснение наличия меди в нефтях привносом ее пластовыми водами по меньшей мере неубедительно.

Колебание среднего содержания меди в нефтях в определенных пределах позволяет также утверждать, что ее присутствие нельзя приписать коллоидным частицам, могущим остаться в нефти после ее фильтрации.

Нами изучено также распространение меди в осадочных породах. В исследованных разнотипных породах третичного комплекса содержание меди колеблется от $10 \cdot 10^{-4}$% до $53 \cdot 10^{-4}$% и, следовательно, уступает ее содержанию в нефтях Азербайджана. Количество меди в изученных отложениях не превышает ее кларка в осадочных породах.

Сопоставление содержания меди в нефтях, пластовых водах и осадочных породах нефтяных месторождений показывает, что в распространении меди, так же как и рассмотренных элементов семейства железа, в нефтях Азербайджана наблюдается определенная закономерность. Именно это обстоятельство и позволяет считать, что во всяком случае определенная часть микроэлементов присутствует в нефтях не в составе случайных включений, а входит в состав металлоорганических компонентов, из которых относительно хорошо изучены металло-порфириновые комплексы.

В этом отношении важную роль сыграли исследования Трейбса [43, 44, 45], доказавшего по спектрам поглощения наличие в различных нефтях и твердых битумах порфиринов и их металлокомплексов.

Многими исследователями открытие порфиринов в нефтях рассматривалось как явление, возвещавшее начало новой эры в развитии геохимии нефти [33, 35].

В нашей работе, посвященной металло-порфириновым комплексам, обнаруженным в нефтях [18], мы подробно обсуждали имеющиеся данные о происхождении этих комплексов и указали, что количество порфиринов в нефтях незначительно — порядка тысячных и сотых долей процента. Например, по данным О. А. Радченко [34], в нефтях, где из всех содержащихся порфиринов 96,1% падает на долю ванадиево-порфириновых комплексов, только 16,65 *мг* (на 100 *г* нефти) ванадия находится в виде комплекса, что составляет 0,017% ванадия от всей нефти. В то же время в нефтях, богатых ванадием, как было отмечено, часто 50—60% золы составляет V_2O_5. Следовательно, бóльшая часть ванадия

в нефтях находится в виде каких-то других металлоорганических компонентов.

К сожалению, вопрос о том, в виде каких соединений микроэлементы находятся в нефтях, до сих пор окончательно не разрешен и разными исследователями трактуется по-разному. Все имеющиеся данные говорят в пользу того, что эти соединения не состоят из нафтеновых. Такой вывод вытекает и из проведенных нами исследований [19].

Нам представляется вероятным, что ванадий, никель, кобальт и некоторые другие микроэлементы находятся в нефти в виде производных серусодержащих органических соединений. Наше предположение основывается на данных о сопряженности содержания серы и ванадия, так как в нефтях, богатых серой, больше содержится и ванадия.

Нами дан подробный обзор [20] имеющихся высказываний о происхождении микроэлементов в нефтях. В этой же работе приведены и наши предположения по данному вопросу. В ней также указано, что в настоящее время известно большое число элементов, выполняющих весьма важные физиологические функции в растительных и животных организмах, где они находятся в виде различных металлоорганических соединений. Эти элементы являются неотъемлемой составной частью живого вещества и, следовательно, содержались также в исходных нефтематеринских организмах. Мы вполне разделяем мнение А. П. Виноградова [6] о том, что после гибели этих организмов их детрит обогащал морской ил, а из последнего элементы попали в нефть в момент ее образования. При такой постановке вопроса вполне естественно полагать, что эти элементы связаны с органическими компонентами нефти.

Данные, полученные при изучении микроэлементов в нефтях Азербайджана, во многом подтвердили справедливость такого предположения.

* * *

Подводя итог, можно сделать следующие выводы:

1. Третичные нефти Азербайджана по содержанию микроэлементов (V, Mn, Ni, Co, Cu, Cr) значительно отличаются от нефтей остальных месторождений.

2. Суммарное содержание окислов элементов семейства железа сильно уступает количеству этих элементов в золе нефтей многих регионов.

3. В нефтях Азербайджана ванадий не является доминирующим элементом, как это имеет место во многих нефтях СССР и зарубежных стран.

4. Ряд элементов семейства железа в золе нефтей верхнего отдела продуктивной толщи Апшерона концентрируются в меньшей степени, чем в золе нефтей нижнего отдела, которые по сравнению с первыми являются в основном тяжелыми, содержат больше смол и асфальтенов.

5. Нефти, обогащенные ванадием, по сравнению с нефтями Азербайджана также содержат больше высокомолекулярных компонентов.

6. В исследованных нефтях Азербайджана не наблюдается зависимости между зольностью и содержанием изученных микроэлементов.

7. Содержание микроэлементов в нефтях не зависит и от их концентрации в пластовых водах нефтяных месторождений.

8. Отсутствует зависимость между содержанием микроэлементов в нефтях и осадочных породах нефтяных месторождений Азербайджана.

9. Наблюдается определенная закономерность в распространении микроэлементов в нефтях Азербайджана; в частности элементы семейства железа в соответствии с их содержанием в золе изученных нефтей могут быть расположены в следующем порядке: $Ni > Mn > V > Cu > Co > Cr$.

Азербайджанский Государственный университет

Литература

1. Н. И. Бурцева. Зольный состав нефтей Терско-Дагестанской области.— Труды ВНИГРИ. Геол. сб., 1955, 1, 83, 332.
2. В. И. Вернадский. Живое вещество в химии моря. Пг., 1923.
3. В. И. Вернадский. Очерки геохимии, 1937.
4. В. И. Вернадский. Геохимическая энергия жизни в биосфере. Биогеохимические очерки. Изд-во АН СССР, 1940, 126.
5. А. П. Виноградов. Распространение ванадия в организмах.— Докл. АН СССР, 1934, 3, 6, 454.
6. А. П. Виноградов. О происхождении ванадия в нефтях и твердых битумах. Академику В. И. Вернадскому. Юбилейный сб. Изд-во АН СССР, 1936, 145.
7. А. П. Виноградов. Геохимия и биогеохимия.— Усп. хим., 1938, 7, 5, 645.
8. В. М. Гольдшмит, К. Петерс. К геохимии германия. Сб. статей по геохимии редких элементов. М.— Л., ОНТИ, 1938, 144.
9. Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина, И. И. Ромм. Ванадий, никель и медь в нефтях Урало-Поволжья.— Докл. АН СССР, 1941, 32, 6, 406.
10. Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина. Галогены и ванадий, никель и медь в углях.— Геохимия, 1962, 4, 345.
11. А. Ф. Добрянский. Геохимия нефти. Гостоптехиздат, 1948, 356 стр.
12. В. А. Зильберминц. К вопросу о составе золы бакинской нефти.— Нефтяное хозяйство, 1927, № 6, 843.
13. Д. И. Зульфугарлы. Медь в буровых водах Азербайджана и ее корреляционное значение.— Докл. АН Азерб. ССР, 1949, 5, 7, 251.
14. Д. И. Зульфугарлы. Медь в нефтях Азербайджана.— Докл. АН Азерб. ССР, 1949, 5, 12, 492.
15. Д. И. Зульфугарлы. О содержании марганца в нефтях Азербайджана.— Докл. АН Азерб. ССР, 1950, 6, 2, 58.
16. Д. И. Зульфугарлы. О нахождении никеля в нефтях Азербайджана.— Докл. АН Азерб. ССР, 1950, 6, 3, 117.
17. Д. И. Зульфугарлы. О содержании кобальта в нефтях Азербайджана.— Докл. АН Азерб. ССР, 1950, 6, 4, 149.
18. Д. И. Зульфугарлы. О металло-порфириновых комплексах, обнаруженных в нефтях.— Азерб. хим. ж., 1959, № 3, 89.
19. Д. И. Зульфугарлы. О формах соединений микроэлементов, содержащихся в нефтях.— Азерб. хим. ж., 1959, № 4, 109.
20. Д. И. Зульфугарлы. К вопросу происхождения микроэлементов.— Азерб. хим. ж., 1959, № 5, 81.
21. Д. И. Зульфугарлы. Распространение ванадия в нефтях Азербайджана.— Азерб. хим. ж., 1960, № 3, 139.
22. Д. И. Зульфугарлы. Изучение распространения хрома в нефтях Азербайджана.— Азерб. хим. ж., 1960, № 6, 127.
23. Д. И. Зульфугарлы. Распространение микроэлементов в каустобиолитах, организмах, осадочных породах и пластовых водах. 1960.
24. Д. И. Зульфугарлы, Н. С. Умаханова. Ванадий и никель в чокракских нефтях Дагестана.— Азерб. хим. ж., 1959, № 2, 129.
25. Е. С. Иткина. Распространение меди в водах нефтяных месторождений.— Докл. АН СССР, 1942, 35, 5, 164.
26. С. М. Катченков. Элементарный состав золы нефтей.— Докл. АН СССР, 1948, 62, 3, 361.
27. С. М. Катченков. Корреляция нефтей по микроэлементам.— Докл. АН СССР, 1949, 67, 3, 503.
28. С. М. Катченков. К вопросу о происхождении зольных элементов в нефти.— Докл. АН СССР, 1951, 76, 4, 563.
29. С. М. Катченков. О некоторых общих закономерностях накопления минеральных элементов в нефти и каменном угле.— Докл. АН СССР, 1952, 86, 4, 805.
30. С. М. Катченков. Малые химические элементы в осадочных породах и нефтях. Гостоптехиздат, 1959.
31. В. В. Марковников, В. Н. Оглоблин. Исследование кавказской нефти.— ЖРФХО, 1883, 14, 4, 237.
32. С. С. Наметкин. Химия нефти. ОНТИ, 1939, 290 стр.
33. И. Я. Постовский. Новое в геохимии нефти.— Природа, 1934, № 10.
34. О. А. Радченко, Л. С. Шешина. К вопросу о геохимии порфиринов.— Труды ВНИГРИ. Геол. сб., 1955, 1, 83, 274.
35. Г. Л. Стадников. Материнское вещество нефтей и условия его превращения в течение геологических периодов.— Усп. хим., 1935, 4, 8, 115.
36. R. L. Erickson, A. T. Myers, C. A. Horr. Association of uranium and other metals with crude oils, asphalts and petroliferous rocks.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1954, 38, 10, 2200.
37. G. A. Fester, J. Cruellas. Rev. Fac. quimica industr. y agric., 1934, 3, 35, Santa Fé.

38. J. J. Glogoczowski. Pierwiastki s'ladorve w. popiolach rop polskich.— Nafta (Krakow), 10, 12, 11, 1954. (Bulletin Instytutu Naftowego. Rok. 1954, 4, 6, 11).
39. F. Heide. Über den Chemismus von Erdölaschen.— Naturwissenschaften, 1938, 26, 42, 693.
40. K. Krejci-Graf. Geochemie der Erdöllagerstätten erläutert an den rumänischen Vorkommen.— Abhandl. prakt. Geol. Bergwirtschafslehre, 1930, 20, Halle.
41. T. G. Sahama. Spurenelemente der Gesteine im Südlichem Finnisch Lapland.— Bull. Commiss. géol. Finlande, 1945, N 135, 83.
42. J. Scott, G. Collins, G. W. Hodgson. Trace metals in the Mc Murray oil sands and other cretaceous reservoirs of Alberta.— Canad. Mining and Metallurg. Bull., 1954, 47, 501, 36.
43. A. Treibs. Über das Vorkommen von Chlorophyllderivaten in einem Ölschiefer aus der oberen Trias.— Justus Liebigs Ann. Chem., 1934, 509, 103.
44. A. Treibs. Chlorophil- und Hämin-Derivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Erdwachsen und Asphalten.— Justus Liebigs Ann. Chem., 1934, 510, 42.
45. A. Treibs. Chlorophyll- und Hämin-Derivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Kohlen, Phosphoriten.— Justus Liebigs Ann. Chem., 1935, 517, 2, 172.
46. J. Zlotnicka. Korelacja horyzontow ropnych metoda pier Wiastkow sladowysh w popiolach rop.— Nafta (Krakow), 1955, 11, 12, 275.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

В. А. Соколов

О МИГРАЦИИ ГАЗОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ И ИХ ОБМЕНЕ С АТМОСФЕРОЙ

В своей замечательной работе «О газовом обмене земной коры» В. И. Вернадский дал основы научных представлений о составе и классификации природных газов и о различных видах газопроявлений [2].

Эта работа, опубликованная 50 лет назад, сохраняет свое научное значение и сейчас, а высказанные В. И. Вернадским мысли обусловили постановку и развитие новых работ в этой области.

Изучение газов многочисленных газовых и нефтегазовых месторождений, различных газопроявлений, газов, содержащихся в горных породах, в углях и различных минералах, позволило накопить к настоящему времени большой материал, характеризующий состав природных газов.

Идеи о газовом обмене земной коры послужили основой для прямых газовых методов поисков нефтяных и газовых месторождений [13, 14]. При работах в этой области проводилось изучение процессов вертикальной миграции газов и особенностей их распределения в толщах пород. Было установлено наличие «газовых аномалий», т. е. закономерно расположенных концентраций газов, в толщах пород над залежами нефти и газа на разных уровнях разреза вплоть до поверхностных слоев. Наличие таких аномалий, являющихся следствием вертикальной миграции газов, свидетельствует о непрерывно идущих процессах газового обмена земной коры с атмосферой. Эти аномалии являются поисковым признаком нефтяных и газовых месторождений.

В области изучения природных редких инертных газов и атмосферы также накопился большой материал. Все эти новые данные позволяют расширить и углубить те представления о составе природных газов и газовом обмене, которые были выдвинуты В. И. Вернадским.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СОСТАВЕ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

В. И. Вернадский выделял — с точки зрения химического состава — газы земной поверхности, газы, проникающие земную кору, и газы, связанные с высокотемпературными процессами. Накопленный к настоящему времени материал позволяет дать в кратком виде следующие общие представления о составе этих газов.

Газы поверхностных почвенных и подпочвенных слоев Земли, если исключить присутствующий в этих слоях воздух, характеризуются присутствием главным образом CO_2, который является продуктом окисления органических веществ растительного и животного происхождения.

В анаэробных условиях процессы разложения органических источников приводят к образованию газов, содержащих преимущественно метан.

Исследования, проведенные при газовой съемке, показали, что в почвенных и подпочвенных слоях, кроме CO_2, в качестве примесей образуются повсеместно метан и закись азота N_2O. Средний состав газов, образующихся в почвенных и подпочвенных слоях, полученный на основании многочисленных анализов, представлен в табл. 1.

Таблица 1

Средний состав газов, образующихся в почвенных и подпочвенных слоях

Тип газа	Состав газа (за исключением воздуха), %			
	CO_2	CH_4	N_2O	N_2
Почвенные и подпочвенные газы (в условиях доступа воздуха) . .	99,9	0,05	0,06	—
Болотные газы	6	60	—	34

Азот, появляющийся в болотных газах, в большой своей части является воздушным азотом.

Кроме упомянутых в табл. 1 компонентов, в почвенных и подпочвенных газах встречаются небольшие примеси некоторых других газообразных веществ. Углеводороды C_2 и выше практически отсутствуют. В зонах газовых аномалий над нефтегазовыми и каменноугольными месторождениями доля метана и других газов глубинного происхождения увеличивается. На участках интенсивных газовыделений содержание глубинных газов может доходить почти до 100%.

Газы, проникающие земную кору, В. И. Вернадский подразделял на различные типы газовых «струй»— углекислотные, азотные, метановые, водородные и другие.

По современным данным, в составе газовых скоплений или залежей в осадочных породах в качестве главных компонентов встречаются CH_4, CO_2 и N_2. В нефтяных месторождениях газы обогащены тяжелыми углеводородами C_2--C_4, которые в некоторых случаях доминируют в их составе. Часто встречается примесь H_2S. В залежах природных газов в качестве примесей встречаются также гелий и аргон.

Первоначально казалось, что водород является компонентом, крайне редко встречающимся в природных газах. Однако исследования последнего времени подтвердили правильность выделения В. И. Вернадским отдельного типа «водородных струй». Водород в значительных концентрациях был обнаружен в газах ряда рудных месторождений Кавказа [6]. Исследование газов Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции также показало, что в составе газов ряда скважин присутствует водород, а по мере углубления его концентрация возрастает, составляя в некоторых случаях 30—40% и больше [5]. Водород был обнаружен в газах Норильского района, в газах каменноугольных месторождений, в газах некоторых скважин Нижнего Поволжья, в газах Хибинского массива и т. д. Характерно также присутствие водорода в газах, содержащихся в калийных и других солях [7, 10, 12, 19].

Средний состав скоплений горючих газов в осадочных породах (без учета примеси водорода и редких газов) представлен в табл. 2.

В табл. 2 не учтены скопления CO_2 и N_2, а также рассеянные газы, содержащиеся в осадочных породах. В составе рассеянных газов содержатся в качестве основных компонентов CO_2, CH_4, N_2, присутствуют также тяжелые углеводороды, водород, сероводород, гелий, аргон. Общее количест-

во рассеянных газов гораздо больше, чем газов, содержащихся в виде скоплений, пригодных для промышленной эксплуатации.

В составе газов изверженных пород присутствуют CO_2, N_2, CH_4, H_2. В газах Хибинского массива были обнаружены тяжелые углеводороды $C_2 — C_6$ и водород [12]. Вулканические газы, образование которых связано с высокой температурой, содержат помимо таких компонентов, как CO_2 и N_2, также H_2, CO, H_2S, CH_4 и другие углеводороды, сернистые и галоидные соединения и др.

Таблица 2

Средний состав скоплений горючих газов в осадочных породах (в %)

Тип газового скопления	CH_4	Тяжелые углеводороды	CO_2	H_2S	N_2 и др.
Скопления горючего (метанового) газа	88	3	1	Следы	8
Газы нефтяных месторождений	75	17	1,5	0,2	6,3
Газы каменноугольных месторождений	96	0,1	1,9	Следы	2

Накопленный большой материал по составу природных газов дал возможность построения более детальных их классификаций [1, 15, 8, 18, 5, 16].

МИГРАЦИЯ ГАЗОВ В ТОЛЩАХ ОСАДОЧНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

Газы, содержащиеся в земной коре как в рассеянном, так и в концентрированном состоянии, мигрируют с той или иной интенсивностью в зависимости от физических и физико-химических условий, существующих в толщах горных пород.

Выделение газа из водного раствора при снижении давления, всплывание газа, отжатие газа и воды, содержащей газ, из уплотняющихся отложений могут обусловить аккумуляцию газа при наличии соответствующей «ловушки», т. е. пористых отложений в своде складки, прикрытых плохо проницаемыми породами выклинивающихся пористых пластов и т. п. Большие скопления углеводородных газов образуются вместе с нефтью, вследствие высокой их растворимости в нефти.

Образовавшиеся скопления газа подвергаются рассеянию благодаря фильтрации и всплыванию газа по трещинам и зонам нарушений сплошности пород, образующимся при тектонических подвижках, благодаря непрерывно идущим процессам диффузии и уносу газов водой, омывающей газовые и нефтегазовые скопления.

Рассеянные газы, содержащиеся в горных породах вне этих скоплений, также подвергаются миграции. Основную роль играют здесь диффузионные процессы и перенос растворенных газов водой.

Генерация газов и их поступление восполняют потери, происходящие вследствие их миграции в поверхностные слои и далее в атмосферу. В результате всех этих процессов устанавливается некоторое относительное равновесие между генерацией и поступлением газов и их рассеянием.

Фильтрация и диффузия газов из их скоплений в осадочных породах обусловливают наличие газовых аномалий над ними, имеющих различные формы в зависимости от строения горных пород и характера процесса. Фильтрация газа обусловливает наличие резких максимумов над зонами нарушений и трещин. Во многих случаях газовые аномалии, прослеживаемые на разных уровнях разреза, имеют кольцевую форму, где зоны максимальных концентраций окаймляют ловушку, содержащую скопление газа [13, 14, 17].

Изучение газонасыщенности пород по кернам скважин в контуре газоносности и за контуром показало, что вся толща пород над залежью гораздо более насыщена газами, чем те же породы за контуром газоносности. Эта газонасыщенность пород над залежью характеризует вертикальную миграцию газов.

В самой толще пород для отдельных компонентов газов часто наблюдается хроматографическое распределение вокруг залежи. Так, например, по данным Б. П. Ясенева, в породах, покрывающих газонефтяное месторождение Кум-Даг, с помощью применявшейся аппаратуры удалось проследить распространение углеводородов C_1 — C_5 на расстоянии 170 *м* над залежью, углеводородов C_1—C_4 на 225 *м* над залежью (глубина 800 *м*). Миграция углеводородов C_1—C_3 прослеживается здесь до земной поверхности. По данным П. А. Левшунова, наблюдается хроматографическое распределение углеводородов по газосодержащему пласту за пределами залежи [9].

Изучение диффузии газов через осадочные горные породы показало, что коэффициенты диффузии D весьма различны у разных типов пород. По данным П. Л. Антонова, значения коэффициентов диффузии метана для исследованных типов пород лежат в пределах 10^{-5}—10^{-9} *см*^{2}/*сек*. Наименьшие значения D наблюдались у некоторых аргиллитов, кварцевых песчаников, алевролитов и известняков с глубин 2—3 *км*. Для глинистых пород и обводненных песков значения коэффициентов диффузии в большинстве случаев лежат в пределах 10^{-6} *см*^{2}/*сек*. Наличие фильтрационной проницаемости приводит к повышению значений D до 10^{-5} *см*^{2}/*см* и выше.

У плотных плохо проницаемых пород были обнаружены при этом явления торможения и затухания диффузии. Скорость диффузии с течением времени постепенно снижалась, а иногда диффузия почти совсем прекращалась. Диффузия в этих случаях не подчинялась законам Фика. Наблюдавшиеся особенности диффузий отдельных углеводородов свидетельствовали о том, что проникновение газов через породу, по-видимому, контролируется порами молекулярных размеров, и действие таких пород аналогично действию «молекулярных сил».

При проведении газового карротажа, по данным Г. Г. Григорьева, в ряде случаев наблюдалось, что породы, непосредственно покрывающие газовую залежь, будучи плотными и плохо проницаемыми, обладают в то же время значительной газонасыщенностью, резко повышающейся по мере приближения к залежи [17]. Покрышка над залежью, обладающая подобной, очень низкой проницаемостью, образовавшейся в результате сжатия и цементации породы, является важнейшим фактором, обусловливающим сохранение газовой залежи.

Фильтрация газа по образовавшейся трещине или зоне нарушения представляет собой процесс, который сравнительно быстро устанавливается, доходя до максимального значения газового потока, определяемого перепадом давления, проницаемостью породы и свойствами газа.

Диффузия газа через толщу породы представляет собой медленно идущий процесс, и интенсивность диффузионного потока лишь постепенно нарастает, доходя до максимального значения, определяемого свойствами породы и газа. Время, потребное для достижения стационарности процесса, может быть очень большим [14]. В табл. 3 приведено время, необходимое, чтобы диффузионный поток газа через толщу пород в 1 *км* при давлении газа 100 *атм* достиг 0,9 и 0,99 от стационарного при различных значениях коэффициента диффузии.

Как видно из табл. 3, при таких значениях D, как 10^{-8} *см*^{2}/*сек* и ниже, время, необходимое для достижения диффузионного потока, близкого к стационарному, очень велико, и не приходится говорить о стационарности диффузионного потока даже в толщах наиболее древних горных пород, содержащих и покрывающих газовые залежи.

Таблица 3

Время, необходимое для достижения диффузионного потока, близкого к стационарному

D, $см^2/сек$	0,9 от стационарного потока, 10^4 лет	0,99 от стационарного потока, 10^4 лет
$1 \cdot 10^{-5}$	12	24,4
$1 \cdot 10^{-6}$	122	244
$1 \cdot 10^{-7}$	1 220	2 440
$1 \cdot 10^{-8}$	12 200	24 400

Однако осадочные породы с такой низкой диффузионной проницаемостью встречаются сравнительно редко. Кроме того, подобные плотные породы обладают обычно некоторой трещиноватостью, которая, если брать не отдельные небольшие образцы, а значительные площади и объемы пород, может резко увеличить общую фильтрационную и диффузионную проницаемость породы.

В зависимости от степени трещиноватости и фильтрационной проницаемости время, необходимое для достижения газового потока, близкого к стационарному, может составлять при указанных условиях несколько сотен или десятков тысяч лет и меньше.

Резкая неоднородность отдельных участков горных пород в отношении их фильтрационной и диффузионной проницаемости приводит к большему разнообразию условий накопления и сохранения газовых залежей. При высокой фильтрационной проницаемости зон нарушений, образующихся при тектонических подвижках, интенсивность газового потока может быть такой, что даже очень мощная залежь дегазируется за весьма короткий в геологическом смысле срок. В то же время толща пород, где фильтрация ограничена, а средний коэффициент диффузии для всей толщи невелик, может сохранять газовую залежь очень длительное время.

На больших глубинах вследствие сжатия пород резко снижается их фильтрационная и диффузионная проницаемость.

При стационарном диффузионном потоке при гидростатическом перепаде давления (1 *атм* на 10 *м* погружения) и при значении D, равном $1 \cdot 10^{-6}$ $см^2/сек$, за 1 млн. лет из залежи метана через каждый 1 $м^2$ будет уходить в атмосферу 6,3 $м^3$ метана. Для залежей газа, образовавшихся в мезозойское время, например, 100 млн. лет назад, потери газа составят 630 $м^3$ через каждый 1 $м^2$. Трудно представить, чтобы газовая залежь могла хотя бы частично сохраниться при таких потерях, тем более, что фильтрация и другие процессы миграции еще увеличивают размер потерь.

Значения диффузионной проницаемости толщ пород, характеризующие минимальные величины потерь газа, ставят ограничения для времени возможного образования газовых залежей. Если ловушка заполнена газом или нефтью с газом, то сохранность газовой залежи или газовой шапки в нефтяной залежи может быть обусловлена как сравнительно недавним образованием залежи, так и непрерывным подтоком газа, восполняющим его потери, или же крайне низкими значениями D и наличием явлений торможения и затухания диффузии.

ГАЗООБМЕН ЗЕМНОЙ КОРЫ С АТМОСФЕРОЙ

Образование земной коры, по А. П. Виноградову, шло путем выплавления легкоплавких силикатов параллельно с дегазацией, и только вещество мантии могло обеспечить поступление на поверхности Земли всего имеющегося здесь количества газов и легколетучих соединений [4].

Газы, которые не вступали в химическое соединение с твердым веществом, были, вероятно, утеряны еще на стадии протопланеты. Газы современной атмосферы, в том числе и инертные, образованы самой Землей на протяжении последующих стадий ее существования [4].

На состав и плотность современной атмосферы Земли, являющейся результатом выделения газов из земных недр и взаимного обмена с газами земной коры, влияли химические и биохимические процессы, приводящие к поглощению и изменению одних компонентов и выделению других.

Независимо от воззрений на историю и условия образования Земли имеются основания считать, что первоначальная атмосфера Земли была иной, чем сейчас. Изменения состава атмосферы были связаны с упомянутыми выше причинами и с появлением на Земле живых организмов [15, 20, 21, 22, 11].

Газы, выделявшиеся из мантии и глубоко расположенных частей земной коры, где имелась высокая температура, попадали в атмосферу через вулканы и различные выходы. В этих газах, кроме воды, содержались CO_2, H_2, CO, N_2, H_2S, CH_4 и другие углеводороды, а также иные соединения (HCl, HF, SO_2, $B(OH)_3$ и др.) и инертные газы (He, Ar и др.).

Выделение этих газов на первоначальных этапах существования Земли как вполне сформировавшейся планеты обусловливало определенный состав атмосферы. Наиболее реакционноспособные компоненты, особенно хорошо растворимые в воде, вступали в различные реакции и переходили в другие соединения, представляющие собой твердые вещества.

К числу наиболее устойчивых газообразных веществ, которые могли лучше других сохраняться в атмосфере, относятся N_2, CO_2, CH_4, тяжелые инертные газы. Можно также предполагать и присутствие CO. Что касается таких компонентов, как H_2 и He, то они с течением времени терялись в мировое пространство.

С появлением растительных организмов стал развиваться биохимический циклический процесс поглощения CO_2 растительностью с выделением кислорода и обратный процесс выделения CO_2 в атмосферу в результате окисления органических остатков кислородом. На этот процесс круговорота углерода особенное внимание обращал В. И. Вернадский [3].

Общее течение этого процесса приводило к переходу углерода CO_2, содержащегося в атмосфере, в осадочные породы в виде различных органических соединений и каменного угля. Выделение CO_2 из земной коры постепенно пополняло запасы CO_2 в атмосфере.

Метан, равно как и другие углеводороды, а также CO и H_2 в присутствии кислорода и озона, особенно в верхних слоях, под действием солнечного излучения подвергались окислению. В результате этих процессов современная атмосфера характеризуется малым содержанием CO_2 (0,03%) и присутствием в качестве главных компонентов азота и кислорода. Следует отметить, что вопрос о происхождении кислорода атмосферы требует еще более глубокого изучения в связи с особенностями его изотопного состава [4].

Механизм миграции летучих веществ из пород мантии с очень больших глубин заключает в себе много неясного.

По мере углубления горные породы вследствие увеличивающегося сжатия становятся все более плотными и менее проницаемыми. Коэффициенты диффузии газов в таких породах на глубинах 10—20 *км* и глубже, по-видимому, очень низки: 10^{-8}—10^{-10} *см*^{2}/*сек* и ниже. Это ограничивает значимость диффузионного проникновения газов.

При указанных величинах коэффициента диффузии дальность диффузионного проникновения даже за такой промежуток времени, как 500 млн. лет, будет лежать согласно расчетам в пределах от нескольких десятков до нескольких сотен метров. Некоторое увеличение диффузионного потока на таких глубинах связано с повышением температуры и аномально высоким

давлением газов. Однако, учитывая упомянутые выше явления торможения и затухания диффузии для плотных пород, вряд ли можно говорить о большой роли диффузионного потока в проникновении газов на земную поверхность.

Еще более неясными являются возможности диффузионного проникновения летучих веществ на глубинах, исчисляемых десятками и сотнями километров, где при давлениях, превышающих критические, исчезают различия между твердым, жидким и газообразным состоянием вещества.

Вследствие медленности диффузионного проникновения газообразных веществ через очень сильно сжатые породы, в которых могут сохраняться лишь поры молекулярных размеров, важнейшую роль в процессе выделения этих глубинных газов из мантии и глубоко расположенных частей земной коры играют процессы прорыва газов через образующиеся нарушения и трещины в земной коре. Часть выделяющихся из мантии газов вследствие медленности диффузии задерживается в земной коре, а другая часть выделяется в атмосферу через вулканы и различные выходы газов.

Некоторая часть этих глубинных газов попадает в осадочные породы.

Рассмотрение процессов выделения газов из земной коры и газообмена с учетом количеств участвующих газов представляет большие трудности

Из круговорота между живым веществом и CO_2 атмосферы часть углерода непрерывно уходит, захороняясь в осадочных породах. Этот углерод органических веществ осадочных пород частично возвращается в атмосферу в виде углеводородов, которые переходят здесь в CO_2 и H_2O.

Количество углерода, накопившееся в осадочных породах, оценивается величиной порядка 10^{16} *m*. Этот углерод как результат биохимической деятельности попадает сюда из атмосферы. Можно считать, что в среднем ежегодное накопление углерода в осадочных породах составляло величину порядка 10^7 *m* [15]. По-видимому, такое количество углерода в виде CO_2 и других углеводородсодержащих газов выделяется в атмосферу из мантии и глубоких зон земной коры. Если бы не было этого непрерывного пополнения CO_2, то современные запасы CO_2 в атмосфере (около $6 \cdot 10^{11}$ *m*) были бы сравнительно быстро поглощены растительностью и таковая стала бы постепенно исчезать.

Этот процесс выделения CO_2 и других газов из земных недр происходил, по-видимому, неравномерно, и колебания притока этих газов отражались на химических и биохимических процессах, происходивших на земной поверхности.

Настоящий очерк отнюдь не претендует на полноту освещения затронутых проблем и касается лишь отдельных исследований, проводившихся в последнее время в области изучения состава и миграции природных газов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт ядерной геофизики и геохимии

Литература

1. В. В. Белоусов. Очерк геохимии природных газов. ОНТИ, 1937.
2. В. И. Вернадский. О газовом обмене земной коры.— Изв. Российской АН, 1912.
3. В. И. Вернадский. Очерки геохимии. ОНТИ, Горгеолнефтеиздат, 1934.
4. А. П. Виноградов. Химическая эволюция земли. Чтение им. В. И. Вернадского. Изд-во АН СССР, 1959.
5. И. В. Высоцкий. Основы геологии природного газа. Гостоптехиздат, 1954.
6. М. Г. Гуревич, Г. В. Кац, И. М. Овчинников, А. М. Спуков. «Материалы к геохимической характеристике природных газов рудных месторождений Кавказа».— В сб.: «Вопросы геохимии», II. Изд-во АН СССР, 1960.
7. А. И. Кравцов, В. А. Соколов, М. М. Элипсон. О составе и происхождении газов угольных месторождений.— Труды МГРИ, 1955, т. XXVIII.
8. А. Л. Козлов. Проблемы геохимии природных газов. Гостоптехиздат, 1950.
9. П. А. Левшунов. Содержание и дифференциация тяжелых углеводородов Березовского газоносного района.— Геология и геофизика, 1960, № 4.

10. З. Н. Несмелова. Геохимические особенности газов соленосных пород.— Труды ВНИГРИ, 1961, вып. 174, геохим. сб. № 7.
11. А. И. Опарин, В. Г. Фесенков. Жизнь во Вселенной. Изд-во АН СССР, 1956.
12. И. А. Петерсилье. О происхождении углеводородных газов и рассеянных битумов Хибинского щелочного массива.— Геохимия, 1962, № 1.
13. В. А. Соколов. Газовая съемка. ОНТИ, 1936.
14. В. А. Соколов. Прямые геохимические методы поисков нефти. Гостоптехиздат, 1947.
15. В. А. Соколов. Очерки генезиса нефти. Гостоптехиздат, 1948.
16. В. А. Соколов. Миграция газа и нефти. Изд-во АН СССР, 1956.
17. В. А. Соколов, Г. Г. Григорьев. Методика и результаты газовых геохимических нефтегазопоисковых работ. Гостоптехиздат, 1962.
18. М. И. Суббота. Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений. Гостоптехиздат, 1954.
19. А. И. Фридман. Газоносность некоторых месторождений полезных ископаемых, связанных с изверженными породами.— Труды МГРИ, 1961, т. XXXVII.
20. Poole J. H. The evolution of the Earth atmosphere.— Roy. Dublin Soc. Sci. Proc., 25, 201—224, 1951.
21. Urey H. C. On the carly chemical history of the Earth and the origin of life.— Nat. Acad. Sci. Proc. 1952, 38, 351—363.
22. Rubey W. W. Developement of the hydrosphere and atmosphere with special reference to probable composition of the early atmosphere. Crust of the Earth (A Symposium), 651—672, Baltimore, Maryland, 1955.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Г. Бранш, Р. Кулом (Франция)

НЕКОТОРЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФРАНЦУЗСКИХ УЧЕНЫХ В ОБЛАСТИ ГЕОХИМИИ И ЯДЕРНОЙ ГЕОЛОГИИ

ИСТОРИЯ

В этом докладе будет кратко отображено развитие геохимии и поисков руд во Франции после окончания войны.

Следует отметить, что классические работы русских и скандинавских школ геохимии лишь с 1950 г. стали распространяться за пределами очень ограниченных кругов.

Геохимия как независимая научная дисциплина начала развиваться у нас лишь в самые последние годы в горячих спорах и столкновениях с приверженцами узконатуралистических минералогических и геологических концепций, не опиравшихся на физико-химические закономерности.

Управление по разведке и эксплуатации руд при Комиссариате атомной энергии в 1946 г. наметило первой целью учет наших ресурсов ядерных материалов. Стало очевидным, что анархические поиски, которые, как правило, до сих пор в горно-металлургической промышленности велись наудачу, следует заменить методическими изысканиями, проводимыми многочисленными специалистами, и что наземные поисковые работы должны опираться на глубокое аналитическое изучение в лаборатории.

Минералогическая служба была создана в 1947 г. Вначале ей поручали традиционные исследования, связанные с поисково-разведочными работами: по петрографии, минераграфии, минералогическому определению, химическому анализу. В последнем случае лабораторные исследования включали прежде всего микрохимию и кристаллооптику с целью изучения весьма рассеянного оруденения или аллювиальных концентраций. Позднее, в дополнение к классическим методам исследования, была применена радиокристаллография.

Исследования, связанные с геохимическими поисками урана, начались в 1953 г. Они включали изучение новых методов анализа (в частности флюорометрии) и внедрение статистических методов обработки результатов. Лабораторные работы становились все более многочисленными и сложными по мере того, как районы поисков расширялись. Для разрешения проблем, поставленных геологией, была применена новая техника: спектрография, термический анализ, измерение излучений и т. д. Параллельно с серийными работами в 1955 г. была разработана важная программа исследований. Само собой разумеется, что первые из них относились к геохимии природных радиоактивных элементов, а также к минералогии урана и тория.

Все возрастающее количество образцов для анализа потребовало приобретения аппаратуры, хорошо приспособленной к анализам больших серий и проб, и разработки соответствующих методов. Кроме того, необ-

ходимость количественного определения все более низких содержаний элементов заставила обратиться к особым методам, особенно к нейтронной активации.

Одним словом, Минералогическая служба стала вполне оснащенной и подготовленной для того, чтобы справиться с проблемами научного характера и запросами промышленности. Каждый год ее участие в различных исследованиях приносит большую пользу и, кроме того, также большое количество аналитических результатов. Затем в течение нескольких месяцев математическая обработка результатов является одним из главных занятий сотрудников Минералогической службы.

ОРГАНИЗАЦИЯ СЛУЖБЫ

В настоящее время Служба состоит из семи рабочих групп, соответствующих разным методам исследования. Каждой из них поручают одновременно серийные анализы и специальные исследования. Большинство выполняемых работ требует участия нескольких групп. Кратко деятельность Службы по группам можно охарактеризовать следующим образом.

Минералогический анализ

Широкое применение микрохимии и кристаллооптики. Изучение распределения радиоактивности в породах с помощью авторадиографии.

Микроскопическое изучение

Шлифы и аншлифы изготовляются с помощью автоматов. При изучении под поляризационным микроскопом очень часто применяется теодолитный столик и пуш-интегратор. Распределение рудных минералов или урансодержащих зонок уточняется при помощи контактной хроматографии [1].

Термические анализы

Постоянное использование термовесового и дифференциального термического анализов и дилатометрии.

Были смонтированы установки для термического дифференциального анализа, из которых одна была предназначена для ускоренного анализа (нагрев на 10° в *мин*).

Эти методы применяются исключительно при изучении глин, органических веществ, карбонатов параллельно с химическими и дифракционными рентгеновскими методами.

Образцы подготавливаются при помощи отмучивания, седиментации или электродиализа.

Химия

Классические методы усовершенствованы в отношении скорости, воспроизводимости и правильности результатов. Объемный анализ осуществляется на автоматических приборах. Потенциометрия, колориметрия, пламенная фотометрия проводятся на приборах с непосредственной регистрацией.

Органические вещества анализируются автоматическими установками. Количественные определения малых содержаний урана осуществляются флюорометрически. Минералогической службой Комиссариата атомной энергии выполнено большое количество работ, связанных с этим ме-

---

[1] Очевидно, имеется в виду метод отпечатков.— *Прим. ред.*

тодом. Отработанные методы используются в поисковых геохимических группах, ежегодно выполняющих несколько десятков тысяч количественных определений.

Широко используется бумажная хроматография, не столько для минералогических, сколько для геохимических исследований. Эти работы во Франции поставлены Комиссариатом атомной энергии.

Рентгеновские методы

Интенсивные исследования развертываются в двух областях: дифракционной и флюоресцентной спектрометрии. Приборы снабжены пропорциональными счетчиками Грейгера-Мюллера или сцинтилляционными счетчиками и регистрирующими установками.

Можно количественно определять элементы с атомным номером выше 12. Результаты дифракционных исследований обрабатываются при помощи перфокарт.

Эмиссионная спектроскопия

Служба располагает пятью призменными и дифракционными спектрографами с большой разрешающей способностью, а также дифракционным монохроматором для атомной абсорбционной спектроскопии. Некоторые элементы определяются количественно на квантометре. Широко используются методы постоянных энергий. Для некоторых видов количественного анализа применяются методы Чакова, Русанова, Стиллвуда.

Ядерная геология

Эта группа оборудована для количественного определения всех природных радиоэлементов любых концентраций, даже очень малых. Она имеет электронную аппаратуру для обнаружения частиц или γ-излучений (ионизационные камеры, счетчики или сцинтилляторы), установки с автоматической подачей образцов на круглосуточно работающую аппаратуру, непосредственно выдающую результаты с постоянной точностью, многоканальные амплитудные анализаторы с магнитной памятью в сочетании с α- или β-спектрометрами. Измерение производится или непосредственно на геологических пробах, или после радиохимического разделения с помощью смол, растворителей или хроматографии.

Несколько месяцев назад возможности были расширены благодаря применению методов нейтронной активации в реакторах, некоторые из которых стало возможным осуществлять в Фонтенэ или в Саклэ.

Обработка результатов

Ежегодно свыше 100 000 аналитических результатов получаются от различных лабораторий Минералогической службы. Очевидно, что скорее в экономических, чем в научных целях необходимо извлекать максимальную пользу из полученных результатов. Мы можем обработать эти результаты на ординаторе JBM/7090 вычислительной группы Центра Саклэ; прямой кабель с недавнего времени соединяет Фонтенэ и Саклэ для передачи информации.

ТЕКУЩИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Мы теперь приведем несколько примеров исследований, которые проводились Минералогической службой Комиссариата атомной энергии. Мы не коснемся всех работ, относящихся непосредственно к специальной

минералогии урана и тория. Мы также не будем говорить об исследованиях, которые имели целью налаживание аналитических методов.

Некоторые из этих исследований проведены совместно с университетскими лабораториями.

1) Фиксация UO_2, ионов филлитами

Условия миграции и фиксации урана, роль коллоидов, осаждение различных урансодержащих минералов, таких как скупит и ретзерфордин.

2) Роль гуминовых коллоидов в адсорбции ионов уранила

Приготовление гуминовых кислот и многочисленных гуматов, определение способности к обмену. Область стабильности растворов.

3) Исследование урансодержащих сланцев Вогезов

Соотношение между ураном, филлитами, органическим веществом и разными элементами, в особенности мышьяком.

4) Изучение пермского бассейна Лодев (Геро)

Очень детальная стратиграфия бассейна. Роль карбонатов. Идентификация нескольких типов органического вещества и роль каждого из них в геохимии урана.

5) Изучение осадочных бассейнов олигоцена Центрального Французского массива

Проводилось главным образом с целью исследования глин и находящегося в них урана. Получены ценные данные о геологии и структуре этих бассейнов.

6) Изучение пород с анальцимом

Генезис анальцимолитов, седиментология, связь с признаками медо- и урановосности.

7) Геохимия природных радиоэлементов

Поведение урана и тория в изверженных породах.

Поведение урана и тория в цикле изменений.

Законы миграции и распределения в различных типах пород основаны на статистической обработке большого числа анализов. Систематическое использование логнормального закона и поиски признаков корреляции между элементами позволяют вывести геохимические объективные критерии.

8) Геохронология

В настоящее время Служба не располагает оборудованием для масс-спектрометрического анализа. Работы по геохронологии ограничиваются измерением молодых возрастов (меньше 500 000 лет) во вторичных оруденениях и определением скорости отложения подводных осадков при помощи изотопов тория и протактиния.

9) Морская седиментология

В сотрудничестве с Университетом и Океанографическим центром в Монако проводится изучение геохимии морских отложений континентального Французского плато и морских впадин Средиземного моря.

10) Составление металлогенической карты Франции

Служба участвует в этих работах. Намечается составление геохимической карты.

У нас нет возможности вдаваться здесь в подробности этих исследований, тем более, что все эти работы освещаются в печатных трудах, издаваемых в специальной периодике (Доклады Парижской Академии наук, работы Французского минералогического и геологического обществ) или в виде рапортов Комиссариата атомной энергии. Перечень этих изданий дан в списке литературы.

Служба принимает многочисленных французских и зарубежных стажеров для ознакомления с методами нашей работы.

Выводы

Начав свою деятельность в трудных послевоенных условиях и следуя традиционной концепции, которая выражена в ее названии, Минералогическая служба стала современной лабораторией наук о Земле.

Кроме оборудования, она имеет в своем распоряжении научный персонал, который освоил геохимические идеи так, как их понимали Вернадский и Ферсман, т. е. они связывают фундаментальные исследования с конкретными проблемами поисков руд.

Важные достижения в области открытия материалов для ядерной промышленности показали, что все эти труды окупились.

Минералогическая служба, Департамент поисков и разведки руд, Центр ядерных исследований, Фонтене-о-Роз

Литература

1. H. Agrinier. Microanalyse qualitative des terres rares (cériques et yttriques), du thorium et de l'uranium dans les minéraux.— Rapport CEA, N 374, 1955.
2. H. Agrinier. Détermination semi-quantitative du vanadium dans les sols par chromatographie ascendante sur papier.— C. R. Acad. sci., 1958, **246**, 2761—2763.
3. H. Agrinier. Chromatographie sur papier du molybdène. Application à la détermination semi-quantitative de cet élément dans les minéraux, les roches et les sols.— C. R. Acad. sci., 1959, **249**, 2365—2366.
4. H. Agrinier. Dosage semi-quantitatif de Be dans les roches et les sols par chromatographie sur papier.— Chim. analyt., 1960, N 12, 600—602.
5. H. Agrinier. Détermination semi-quantitative rapide de Bi dans les minéraux par chromatographie ascendante sur papier.— C. R. Acad. sci., 1961, **253**, 380—381.
6. H. Agrinier. Détermination semi-quantitative de As dans les minéraux par chromatographie ascendante sur papier.— C. R. Acad. sci., 1961, **253**, 1980—1981.
7. H. Agrinier. Détermination semi-quantitative de Se dans les minéraux et les sols par chromatographie ascendante sur papier.— C. R. Acad. sci., 1962, **254**, 1850—1851.
8. P. Assadi. Etude des fluorines colorées des gisements d'uranium.— C. R. Acad. sci., 1962, **254**, 3713—3714.
9. G. Branche, J. Chervet, C. Guillemin. Nouvelles espéces uranifères françaises.— Bull. Soc. franç. mineral. et cristallogr., 1951, 74, Rapport CEA, N 128.
10. G. Branche, M. E. Ropert, F. Chantret, R. Poiget, B. Morignat. La francevillite, nouveau minéral uranifére.— C. R. Acad. sci., 1957, **245**, 89—91.
11. G. Branche, F. Chantret. Réalisation d'une installation d'analyse thermique différentielle.— Rapport CEA, N 1253, 1959.
12. G. Branche. Notions générales sur l'analyse par fluorescence X. Serv. Minéral., mars 1960, 83 p.
13. F. Chantret. Essai de datage des minéraux d'uranium de formation récente par autoradiographie.— C. R. Acad. sci., 1961, **253**, 500—501.
14. F. Chantret, R. Pouget. Etude préliminaire des relations uranium-matiéres organiques dans le gisement de l'Herault.— Rapport CEA, N 2069, 1961.
15. F. Chantret. Emploi d'un monochromateur dans un cas particulier d'orientation optique.— Bull. Soc. franç. mineral. et cristallogr. 1962, **85**, 191.
16. F. Chantret, A. Guillemaut, R. Pouget. Identification et dosage de l'analcime.— Rapport CEA, N 2203, 1962.
17. C. Coquema, R. Coulomb, M. Goldsztein, J. C. Schiltz. Méthodes de chronologie par le déséquilibre radioactif.— Rapport CEA, N 2034, 1961.
18. J. Chervet, C. Guillemin, Hemery, Pellas. Composition chimique et âge geologique de pechblendes françaises et de l'uraninite de la Côte d'Ivoire.— Rapport CEA, N 236, 1953.
19. J. Chervet, G. Branche. Contribution à l'étude des minéraux secondaires d'uranium français.— Sci. terre, 1955, **111**, N 1—2. Nancy.
20. J. Chervet. La fergusonite d'Ampasipoana (Madagascar); mode d'altération et transport de l'uranium.— Note CEA, N 231, 1958.
21. J. Chervet, R. Coulomb. Comportement géochimique de l'uranium dans le cycle d'altération.— Conf. Genéve, 1958, 15/P/1250.
22. J. Chervet. Les minerais de l'uranium. Nouveau traité de Chimie minérale. t. XV, fasc. 1, p. 52—94. Publ. sous la direction de P. Pascal, 1960.

23. J. Chervet. Formation de minéraux néogènes sur les haldes d'anciennes mines d'uranium et sur le carreau des mines en exploitation.— Rapport CEA, N 1587, 1960.
24. R. Coulomb, M. Goldsztein. Recueil de méthodes de dosage de l'uranium utilisées en géochemie.— Note Cea, N 156.
25. R. Coulomb. Étude statistique de la dispersion géochimique de l'uranium dans les sols. Note CEA, N 164, 1956.
26. R. Coulomb, M. Goldsztein, M. Lemercier. L'uranium dans quelques granites français.— Geochim. et cosmochim. acta, 1958, 15, 10—17.
27. R. Coulomb, M. Goldsztein, M. Lemercier. Etude de la répartition statistique de l'uranium dans les granites. Contribution à la prospection géochimique des grands massifs.— Congr. Géol. Internat. Mexico, XX Sess., 1956. Sympos. explorat. géochim., t. 1. Mexico, 1958, p. 63—77.
28. R. Coulomb. Contribution a la géochimie de l'uranium dans les granites intrusifs. (Thèse) Rapport CEA, N 1173, 1959.
29. R. Coulomb. Radioactivité du batholite d'Elbéma (Hoggar). Rapport CEA, N 1121, 1959.
30. R. Coulomb. Les méthodes géochimiques dans les recherches de gisements.— Energie Nucl., 1960, 2, 1, 27—32.
31. R. Coulomb, M. Goldsztein. Utilisation d'un spectromètre gamma à 100 canaux dans quelques problèmes du géologie nucléaire.— Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1961, 84, 13—19.
32. E. Coulomb. Dosage de quelques oligoéléments dans les matériaux géologiques par irradiation neutronique et chromatographie sur papier.— C. R. Acad. sci., 1962, 254, 4328—4329.
33. J. Geffroy, A. Lenoble. Note sur le gisement uranifère de Sagmülhen, près de Sulzburg (Forêt Noire). Sa place parmi les gites uranifères européens.— Bull. Soc. geol. France, ser. 6, 1953, XXX, 441—450.
34. J. Geffroy, J. A. Sarcia. Contribution a l'etude des pechblandes françaises.— Ecole Nat. Supérieure de Géol., Nancy, 1954.
35. J. Geffroy, J. A. Sarcia. La notion de «gite épithermal uranifère» et les problèmes qu'elle pose. Bull. Soc. Geol. France, ser. 6, 1958, 8, 173—190. Rapport CEA, N 1136.
36. J. Geffroy, J. A. Sarcia. Quelques remarques relatives à la géochemie des filons épithermaux à pechblende.— Bull. Soc. Géol. France, 1958, 8, 531—536. Rapport CEA, N 1013.
37. J. Geffroy, J. A. Sarcia, J. Chervet. Les minéraux uranifères français et leurs gosements. Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucleaires. I. N. S. T. N., Saclay, Press. Univ. France. Paris, 1960.
38. M. Goldsztein. Prospection géobotanique de l'uranium dans l'Estérel.— Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, 80, 318—324.
39. M. Goldsztein, S. Guillermo. Radioactivité des laves de la Chaîne des Puys.— Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1961, 84, 6—8.
40. R. Pouget. Méthode d'analyse chimique des roches silicatées. Rapport CEA, N 2176, 1962.
41. M. A. Semat. Caractéristiques physico-chimique des minéraux uranifères supergènes.— Rapport CEA, N 1590, 1960.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ»,
ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

И. П. Семененко

АБСОЛЮТНАЯ ГЕОХРОНОЛОГИЯ И ИСТОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СКЛАДЧАТЫХ ЗОН ДОКЕМБРИЯ ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

В настоящее время накопились многочисленные данные по определению абсолютного возраста геологических формаций Восточно-Европейской платформы, которые позволяют нам предложить в настоящей статье схему ее строения и истории развития складчатых орогенических поясов на основе принятой геохронологической шкалы докембрия.

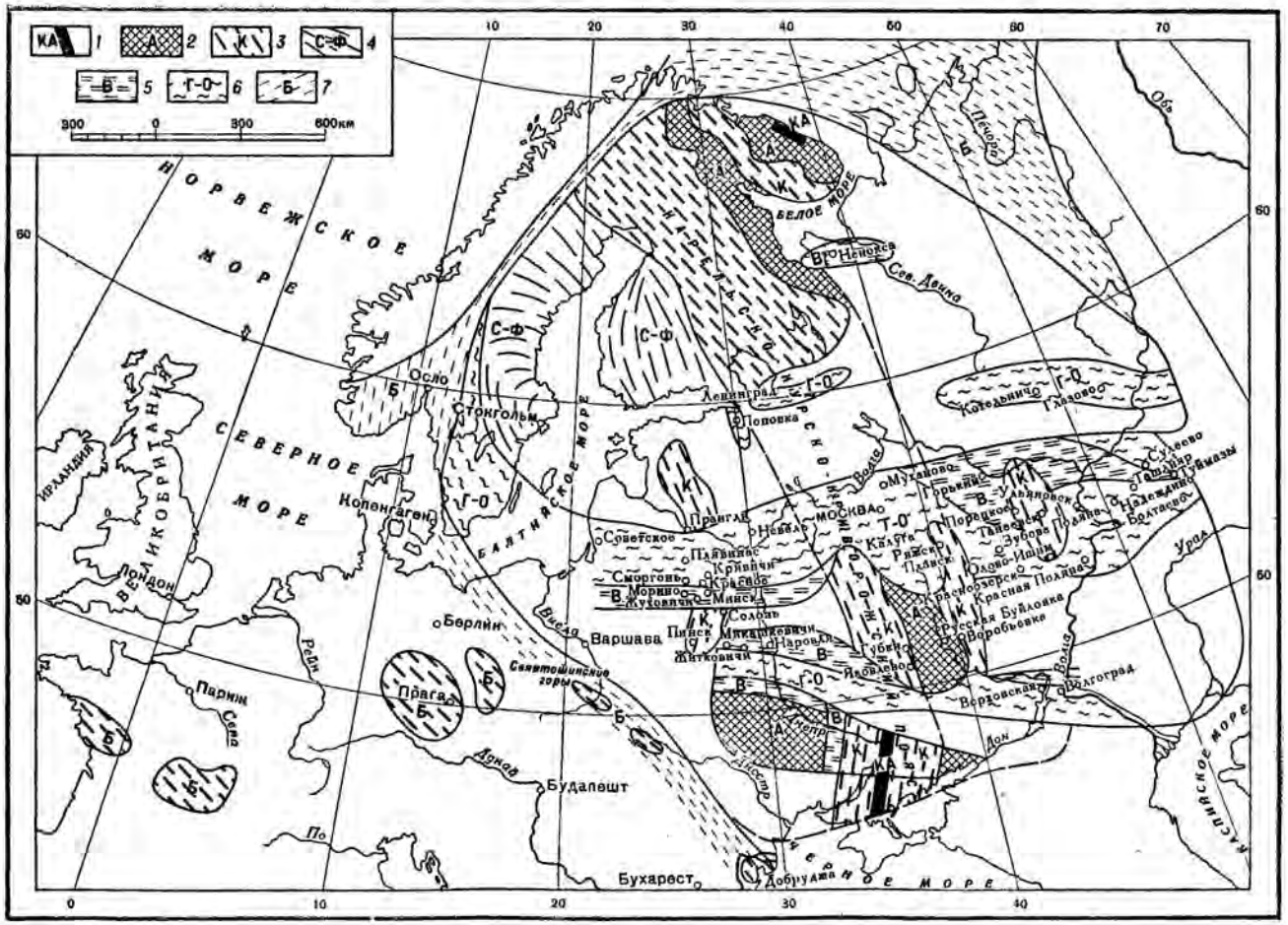
А. А. Полкановым предложена на основе возрастных определений схема строения Балтийского щита. А. П. Виноградовым, А. И. Тугариновым, Э. К. Герлингом и другими опубликованы определения возраста для пород из скважин кристаллического фундамента на обширной территории Русской плиты от Урала до Балтийского моря. В Академии наук Украинской ССР с учетом возрастных определений предложена схема строения и истории Украинского щита, охватывающая отрезок времени от 1200 до 3500 млн. лет, а также проведены определения возраста основных групп пород формаций Балтийского щита на территории Швеции, районов развития курской серии на Русской плите, рифея фундамента Карпат и рифейских формаций к западу от Украинского щита.

Н. И. Полевой опубликованы данные определений абсолютного возраста по глауконитам рифейских платформенных отложений на Русской плите.

Для тектонической карты Европы (рисунок) нами впервые в 1960 г. была предложена схема истории формирования докембрийских складчатых систем Восточно-Европейской платформы в целом на базе геохронологической шкалы для докембрия СССР (таблица). На основании корреляции геологических формаций докембрия по данным абсолютного возраста Украинский щит и Балтийский щит на основной их территории, начиная с 1650/1700 млн. лет, т. е. с конца нижнего протерозоя (докембрия III), представляли уже консолидированные платформенные сооружения по отношению к центральной части — Русской плите.

Формированием в периоды 1700/1650—1950/2000 млн. лет складчатого пояса, представленного карельскими, свекофеннскими, курскими и криворожскими складчатыми сооружениями, простирающимися через Балтийский щит, Русскую платформу и Украинский щит, заканчивается развитие подвижных зон Балтийского и Украинского щитов.

Только в юго-западной части Балтийского щита на территории Швеции и на севере западной окраины Украинского щита наблюдаются краевые части подвижных зон верхнепротерозойского времени, для которых установлен абсолютный возраст от 1150/1200 до 1650 млн. лет. Им соответствуют готская, овручская и волынская складчатые системы.



Карта докембрийской тектоники Европы. Составил Н. П. Семененко, 1960

Докембрий I: *1* — катархей (КА, 2700—3500 млн. лет). Докембрий II: *2* — архей (А, 1900—2700 млн. лет). Докембрий III, протерозой, типы складчатости: *3* — карельско-криворожская (К, 1700—2000 млн. лет); *4* — свекофеннская (С-Ф 1700—2000 млн. лет); *5* — волынская (В, 1500—1700 млн. лет); *6* — готско-овручская (Г-О, 1300—1500 млн. лет) и пост-овручская) 1150—1300 млн. лет). Докембрий IV, рифей. *7* — байкальская складчатость (Б, 540—1150 млн. лет)

На больших пространствах Русской плиты между Балтийским и Украинским щитами в период верхней части докембрия III — протерозоя в отрезке времени 1150/1200—1650/1700 млн. лет развивались подвижные зоны, на месте которых сформировались готские, овручские и волынские складчатые системы.

Наиболее широко проявились фазы складчатости возрастом от 1150 до 1450 млн. лет. Эти складчатые сооружения выражаются в виде поясов субширотного простирания, сложенных различными метаморфическими и кристаллическими сланцами и гнейсами, интрудированными гранитами. В этих образованиях в скважине Зубовые Поляны в доломитах среди зеленых сланцев и гнейсов, по данным И. М. Веселовской, установлены следы фауны. Возраст пород из скважины Зубовые Поляны составил 1200 млн. лет.

Среди этих посткурских образований можно выделить три группы:

1. Группа раннеготского возраста, отвечающая посткарельской и посткриворожской — волынской складчатости юго-западной части Украины возрастом 1500—1700 млн. лет, встречена в ряде скважин на большой территории Русской платформы. Возрасты 1600—1650 млн. лет установлены А. Я. Крыловым для Ташлияр (Татарский свод), Верховская, Волгоград. Для районов Белоруссии, по данным Э. К. Герлинга, установлены возрасты 1500—1700 млн. лет; для Минска — 1600—1630; Жуховичи — 1660; Наровля — 1660; Житковичи — 1690—1730; Глуньковичи — 1500—1750 млн. лет.

2. Группа овручско-готских складчатых структур возрастом 1300—1500 млн. лет обнаружена скважинами, по определениям А. И. Тугаринова и Э. Г. Герлинга, в пунктах: Невель, Глазово, Муханово (1300 млн. лет), Кривичи (1370 млн. лет), Калуга, Волгоград, Котельнич, Усть-Славянск, Глебовичи, Лососино, Зубковичи (1400—1450 млн. лет), Копили, Сморгонь (1500 млн. лет).

3. Наконец, устанавливают и еще более молодые постовручские складчатые структуры возрастом 1150—1300 млн. лет, обнаруженные в пунктах: Болтаево (1150 млн. лет), Ульяновск (1250 млн. лет), Зубова Поляна (1200 млн. лет), Советское (1120 млн. лет), Красное (1000 млн. лет), Зеленое (1270 млн. лет) и в пержанской зоне овручской складчатости УССР.

В общем области овручско-готской и постовручской складчатости возрастом от 1150/1200 до 1450/1500 млн. лет вытягиваются в виде поясов субширотного простирания, сложенных различными сланцами и гнейсами, интрудированными гранитами. Наряду с ними параллельно протягиваются окаймляющие их пояса волынской складчатости возрастом 1500—1650/1700 млн. лет.

Центральный пояс овручско-готской складчатости на Русской платформе может быть прослежен с перерывами от Урала на востоке до Балтийского моря в районе Калининграда на западе. Восточный Волго-Уральский район центрального пояса проходит через такие пункты, для которых по образцам из скважин определены абсолютные возраста в лаборатории Института геохимии и аналитической химии Академии наук СССР (Болтаево — 1150 млн. лет; Надеждино — 1420; Таймузы — 1040; Муханово — 1300; Красная Поляна — 1370; Ульяновск — 1250; Краснозерск — 1120; Зубова Поляна — 1200 млн. лет). Протяженность восточного участка центрального пояса более 800 *км*, и ее продолжением в центре южнее Москвы являются пункты: Плавск (1150 млн. лет) и Калуга (1450 млн. лет). На северо-западе Белоруссии этот пояс овручско-готской складчатости прослеживается в пунктах: Глебовичи (1400 млн. лет), Лососино (1440 млн. лет), Зубковичи (1430 млн. лет), Зеленое (1270 млн. лет), Красное (1000 млн. лет), Сморгонь (1500 млн. лет), Кривичи (1370 млн. лет). Наконец, западный прибалтийский участок готского складчатого пояса прослеживается в Невеле (1300 млн. лет), Плявинас (890 млн. лет), Красное

Схема геохронологической шкалы докембрия

Мегацикл	Индекс	Группа	Возраст
Докембрий IV Рифей 1100/1200	R_4	Четвертая рифейская и нижнекембрийская	550—620
	R_3	Третья рифейская	620—800
	R_2	Вторая рифейская	800—920
	R_1	Первая рифейская	920—1150
Докембрий III Протерозой 1900/2000	Pt_4	Четвертая протерозойская	1150—1300
	Pt_3	Третья протерозойская	1300—1500
	Pt_2	Вторая протерозойская	1500—1700
	Pt_1	Первая протерозойская	1700—2000
Докембрий II Архей 2700	Ar_4	Четвертая архейская	1900/2000—2100
	Ar_3	Третья архейская	2100—2300
	Ar_2	Вторая архейская	2300—2500
	Ar_1	Первая архейская	2500—2700
Докембрий I Катархей 3650	KAr_3	Третья катархейская	2700—3000
	KAr_2	Вторая катархейская	3000—3500
	KAr_1	Первая катархейская	>3500

(1000 млн. лет) и Советское близ Калининграда (1120 млн. лет) [1]. Этот пояс на западе, очевидно, непосредственно переходит в пояс готид западной части южной Швеции.

В пределах южной части Русской платформы наблюдается южный пояс овручско-готской складчатости, прослеживающийся у г. Волгограда (1450 млн. лет); он лежит на одной широте с собственно овручской складчатостью Украинского кристаллического щита. В этом же поясе на территории Белоруссии возраст 1440 млн. лет установлен в Микашкевичах.

[1] Следует, вероятно, отнести к рифейской группе зону Плявинас—Красное возрастом 900—1000 млн. лет.

Таблица

Европейской части СССР (в млн. лет) 1961 г.

Орогенические мегациклы и циклы		Возраст
VI Байкальские 540—1100	Эокембрийский — Пононский — Раховский	15) 550—620
	Верхний	14) 720—800
	Средний	13) 800—920
	Нижний — Чуйский	12) 920—1150/1200
V Готские, Овручские и Волынские 1200—1700	Постовручский	11) 1100—1200—1300
	Овручский — Верхний Готский	10) 1300—1500
	Волынский — Нижний Готский	9) 1500—1700
IV Карельские, Криворожские и Свекофеннские 1700—2000		8) 1700—1900/2000
III Беломорские и Бужско-Подольские 2000—2300	Бужский	7) 1900/2000—2100
	Подольские	6) 2100—2300
II Саамские и Днепровские 2300—2700	II Верхние	5) 2300—2500
	I Нижний	4) 2500—2700
I Катархейские 2700—3600		3)
		2)
		1)

Наконец, на Русской платформе наблюдается и северный пояс овручско-готской складчатости, прослеженный на востоке в пунктах Глазово (1300 млн. лет) и Котельнич (1420 млн. лет).

Таким образом, на Русской платформе обширным развитием пользуются овручско-готские, постовручские и волынские сооружения, которые наблюдаются в Украинском щите только на его северо-западной окраине, в Балтийском щите только на его западной окраине — в южной Швеции. Эти складчатые пояса сложены биотитовыми, гранатовыми, биотито-гранато-силлиманитовыми, кордиеритовыми и двуслюдяными силлиманито-гранатовыми гнейсами и слюдяными, слюдяно-ставролитовыми и другими

сланцами местами с прослоями гиперстеновых гнейсов и норитовых метабазитов, инъицированных гранитами. Менее развиты кристаллические и метаморфические сланцы, например, сланцы, переслаивающиеся с известковыми прослоями, встречены в Грязях, Ольховке, Хреновом, в Зубовой Поляне, а также к северо-западу от Волгограда. Метаморфические сланцы — аргиллиты серицитизированные, хлоритизированные, биотитизированные и турмалинизированные — наблюдаются в скважинах между Пензой и Саратовом.

На широкое развитие структурно-фациального пояса гнейсов с подчиненными слоями сланцев субширотного простирания между меридианами Горького и Уфы и далее на запад от Москвы до Балтийского моря указывает Л. А. Варданьянц. Он отнес их к верхнеархейским образованиям, основываясь главным образом на петрографических аналогиях и представлениях о более глубоком метаморфизме гнейсовых ступеней для более древних образований. Известно, что эти критерии являются более надежными; нами, например, установлены породы возрастом 2700—3500 млн. лет в Белозерско-Конкском районе Украинского щита, представленные метаморфическими сланцами. В пределах наметившихся овручско-готских и волынских складчатых поясов также выступают переработанные блоки и массивы Курской группы возрастом 1700—1900 млн. лет, показанные на карте.

Украинский и Балтийский щиты в период формирования волынских и овручско-готских подвижных зон представляли собой платформенные образования по отношению к центральной части Русской платформы. В рифее консолидируется и центральная ее часть — Русская плита.

Подвижные геосинклинальные и складчатые зоны рифея развиваются вдоль западной части Балтийского щита и в пределах Грампианской геосинклинали и далее на юге прослеживаются к западу от Украинского щита в фундаменте Карпат. На северо-востоке и востоке рифейская складчатость развивается на Тимане, на западе Шпицбергена и Урале, выступая здесь в ядрах крупных антиклинориев.

В западной части Балтийского щита по границе с каледонскими складчатыми сооружениями в соответствии со схемой А. А. Полканова структуры этого возраста прослеживаются на севере на острове Кильдин и полуострове Рыбачьем и далее, на территории Швеции. Здесь структуры рифейского времени представлены даласландской (1100 млн. лет), визингской и альмазокрской сериями (900—800 млн. лет).

Рифейские или байкальские структуры устанавливаются далее на юге в кристаллическом фундаменте в ядрах альпийской складчатости Карпат. Так, в Раховском массиве Карпат метаморфические сланцы IV рифейской группы имеют возраст 630 млн. лет. В фундаменте Предкарпатской впадины сланцы III рифейской группы имеют возраст 700 млн. лет. Рифейские складчатые сооружения прослеживаются в Свянтошинских горах в Польше. Таким образом, западный край платформы рифейского времени, окаймляемый подвижной геосинклинальной зоной Байкальской складчатости, проходит от юго-западной окраины Швеции через Свянтошинские горы восточнее Предкарпатского прогиба. И далее на юг Байкальские складчатые сооружения выходят на поверхность в Добрудже.

Следует указать, что развитие западной карпатской рифейской подвижной складчатой области продолжалось и в период каледонского орогенеза. Каледонские складчатые структуры параллельно с рифейскими прослеживаются в Свянтошинских горах и в фундаменте советской части Карпат. По данным Зноско, эта ветвь каледонид прослеживается от г. Бергена через район г. Копенгагена и по территории Польши западнее Гданьска, Варшавы до Свянтошинских гор.

За пределами Восточно-Европейской платформы складчатые (ассинтские) образования, сложенные рифеем, наблюдаются в Чешском массиве, Руд-

ных горах, Словацких Карпатах, Вогезах и Шварцвальде, в Центральном Французском массиве и, наконец, на самом западе Европы — в Англии, Ирландии и Шотландии. По геологическим представлениям чешских геологов, к самым молодым докембрийским образованиям относятся сланцы альгонка. В кристаллических образованиях Молданубикума Чешского массива выходят, по предположению чешских геологов, и более древние докембрийские образования, которые сильно переработаны герцинскими гранитными интрузиями. На юг от Центральной Европы рифейские складчатые сооружения возрастом 600—1000 млн. лет прослеживаются в Африке, Аравийском щите и Египте. Проведенное нами определение возраста рибекита из этого района, представленного Шурманом, дало возраст 1000 млн. лет.

В рифейское время на платформе возникают разломы, и в связи с ними происходят вулканические излияния и образование тектонических рвов — впадин, в которых накапливаются рифейские осадочно-вулканогенные толщи платформенного типа. Абсолютный возраст разреза рифейских платформенных отложений определяется Н. И. Полевой по глауконитам.

На Русской плите верхнюю переходную часть разреза рифея представляет валдайская свита возрастом 540—620 млн. лет, которая перекрывается заведомо нижнекембрийскими палеонтологически охарактеризованными отложениями балтийского комплекса, датируемыми по глаукониту возрастом 540 млн. лет.

Ниже в разрезе рифея Русской плиты залегает сердобская свита возрастом 650—720 млн. лет и еще ниже — каверинская, нижняя возрастная граница которой составляет 940 млн. лет.

Начало рифейских разломов на Русской платформе датируется, по-видимому, возрастом 1100—1150 млн. лет по диабазам, секущим нижнебавлинскую серию Башкирии.

Как мы видели выше, формирование складчатого фундамента Русской плиты заканчивается около 1150—1200 млн. лет, и этими данными датируется граница между началом платформенного рифейского этапа Русской плиты и верхним протерозоем, закончившимся формированием овручско-готской складчатой системы и ее завершающей постовручской фазой.

Следует отметить наметившиеся две тенденции в перемещении возрастной границы между рифеем (докембрием IV) и протерозоем (докембрием III). С одной стороны, стремление шведских геологов даласландскую серию возрастом 1100—1150 млн. лет присоединить к протерозою и поднять нижнюю возрастную границу рифея (иотния Швеции) до 800—900 млн. лет. С другой стороны, имеется стремление некоторых исследователей, изучающих уральские разрезы рифея, опустить рифей до 1500 млн. лет, проведя границу с протерозоем между бурзянской и тараташской сериями.

Вместе с тем М. А. Гаррис и другие нижнюю границу разреза рифея Урала справедливо заканчивают каратауской серией. Инзерская свита в составе средней части этой серии имеет возраст 940 млн. лет.

В Уральской складчатой области пояс готид Русской платформы сложен, очевидно, толщами юрматинской и бурзянской серий (возраст авзянской свиты юрматинской серии составляет 1260 млн. лет, а айской свиты в составе бурзянской серии — 1350 млн. лет).

Архейские и катархейские складчатые сооружения пользуются относительно небольшим площадным распространением и выступают часто в переработанных срединных массивах: в восточной части Балтийского щита, на Русской плите и в Украинском щите.

На Русской плите архейские складчатые сооружения (докембрий III) возрастом 2000—2500 млн. лет, установленные в срединных массивах, выступающих в области курской складчатости, представляют фундамент для курских складчатых сооружений. В Балтийском щите архейские складчатые структуры развиты в западной Карелии, где они представлены

беломоридами (1950—2100 млн. лет). В ядре северной части Кольского полуострова выступают архейские и катархейские группы пород возрастом от 2000 до 3400 млн. лет, выделяются архейские группы — саамиды возрастом до 2700 млн. лет и катархейские группы древнее 2700 млн. лет.

Наиболее широко архейские и катархейские образования представлены в Украинском щите, где бужская и подольская складчатые зоны возрастом 1950—2100 и 2100—2250 млн. лет слагают юго-западную часть щита, которая являлась платформенной для криворожской складчатой зоны. В центральной части щита среди подвижных складчатых зон криворожской складчатости в срединных массивах и блоках по Днепру и Саксагани выступают нижнеархейские образования днепровской группы возрастом 2300—2700 млн. лет и катархейские образования, представляющие фундамент для криворожской группы складчатости ярусов.

К катархейской группе возрастом 2700—3000 млн лет относится таромская серия гнейсов, мигматиты, слагающие метабазиты Лоцманской каменки и Старых Кайдак и др.

Как установлено исследованиями В. Д. Ладиевой и М. Н. Ивантишина, в последнее время к катархейским образованиям возрастом 3000—3500 млн. лет относится конкско-белозерская серия осадочно-вулканогенных сланцев и ямбургская серия мигматитов и метабазитов. Здесь в районе Ямбурга установлены и самые древние возрасты земной коры — 3500—3600 млн. лет. Эти две катархейские группы слагают Запорожский срединный массив, в состав которого входит и конкско-белозерская зона с типичными геосинклинальными складками с самыми древними промышленными месторождениями железных руд. С запада Запорожский срединный массив окаймляется Бузулукским синклинорием и с востока — Павлоградским синклинорием, сложенным сложной криворожской группой.

Институт геологии АН Украинской ССР

Литература

1. А. П. Виноградов, А. И. Тугаринов, К. Г. Кнорре, Е. В. Бибикова, В. И. Лебедев. О возрасте кристаллического основания Русской платформы. Доклады сов. геологов. «Определение абсолютного возраста дочетвертичных формаций». Изд-во АН СССР, 1960.
2. М. М. Веселовская. О древних карбонатных породах на Русской платформе (по данным глубокого бурения).— Докл. АН СССР, 1956, 109, № 3.
3. Л. А. Варданьянц. Докембрийский кристаллический фундамент Русской платформы. В кн.: «Стратиграфия и корреляция докембрия». Доклады сов. геологов, Изд-во АН СССР, 1960.
4. М. А. Гаррис. О корреляции докембрия Южного Урала и восточной части Русской платформы по данным калий-аргонового метода.— В кн.: «Вопросы геохронологии и геохимии докембрия и палеозоя Южного Урала и восточной части Русской платформы». Уфа, 1961.
5. А. А. Полканов, Э. К. Герлинг. Геохронология Балтийского щита. Доклады сов. геологов. «Определение абсолютного возраста дочетвертичных геологических формаций». Изд-во АН СССР, 1960.
6. Н. И. Полевая. Глаукониты как индикатор геологического времени.— Геохимия, 1960, № 1.
7. Н. П. Семененко. Геохронологическая шкала докембрия по данным АН УССР.— Труды IX сессии комиссии по опред. абсолют. возраста геол. формаций. Изд-во АН СССР, 1961.
8. Н. П. Семененко. Геохронологическая шкала СССР.— Труды X сессии комиссии по опред. абсолют. возраста геол. формаций. Изд-во АН СССР, 1962.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Г. А. Казаков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИГОДНОСТИ ГЛАУКОНИТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

ВВЕДЕНИЕ

До недавнего времени определения абсолютного возраста производились почти исключительно по минералам магматогенных и метаморфических пород. Получаемые цифры, порой даже очень точные, оказывались в ряде случаев геологически трудно интерпретируемыми в силу неопределенности взаимоотношений изверженных и фаунистически охарактеризованных осадочных пород. В связи с этим перед геохронологией возникла задача найти метод непосредственного определения абсолютного возраста осадочных пород, минуя косвенные определения их возраста по взаимоотношениям с магматическими породами. Попытки определения абсолютного возраста осадочных пород по сильвинам [5, 23], эффузивам, переслаивающимся с фаунистически доказанными толщами [7, 8], цирконам и слюдам из бентонитовых глин [18], глинистым породам [12] не решили данную проблему. Необходимо было найти такой минерал, который образуется одновременно с осадочной породой, широко распространен в природе, содержит много калия и достаточно прочно удерживает аргон. Лишь после того, как почти одновременно геохимики СССР и США применили для определения абсолютного возраста глауконит, проблема исследования возраста осадочных пород стала осуществимой. Первые цифры абсолютного возраста глауконитов, полученные K/Ar и Rb/Sr-методами, были опубликованы в США Вассербургом, Хайденом, Иенсеном [24], Липсоном [21], Кормье [16], Куртисом и Рейнольдом [17], а в СССР С. С. Сардаровым [11], Х. И. Амирхановым, С. Б. Брандтом, К. С. Магатаевым [1], М. М. Рубинштейном [10], Г. А. Казаковым и Н. И. Полевой [6]. Результаты в большинстве случаев находились в относительно хорошем согласии с данными, полученными по минералам геологически одновозрастных магматогенных пород. Наряду с хорошо согласованными цифрами возраста встречались и такие определения, которые показывали омоложенные результаты. Были высказаны самые различные соображения о вероятных причинах этого явления. Среди них отмечались неустойчивость кристаллической решетки глауконитов и легкость диффузии аргона, ионный обмен, воздействия метаморфизма и ряд других причин. Однако никто не дал всестороннего анализа причин, искажающих значения возраста, и не поставил систематических экспериментальных исследований в данном направлении. Автор, принимая непосредственное участие в коллективной работе по составлению последокембрийской шкалы абсолютной геохронологии по глауконитам [6], провел исследование, имевшее цель дать ко-

личественную оценку влияния важнейших природных процессов и воздействия лабораторных методов сепарации на сохранность аргона и калия в глауконитах.

ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГЛАУКОНИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗРАСТА

Прежде чем приступить к исследованию сохранности аргона и калия в глауконитах, необходимо было выяснить, меняется ли химический состав и структура глауконитов во времени от рифейского к современному возрасту, и если меняется, то с какими процессами это связано. Нами был изучен химический состав глауконитов различного геологического возраста, фаций и типа вмещающих пород и произведено сравнение с химическим составом основных генетических типов глин, изученных А. Б. Роновым и З. В. Хлебниковой [9]. На основании 167 силикатных анализов глауконитов, нанесенных на треугольную диаграмму, отображающую пределы колебаний химического состава основных генетических типов глин, было установлено, что поле распространения глауконитов лежит в области распространения морских глин. Это еще раз убеждает нас в том, что глаукониты являются глинистыми образованиями, возникшими именно в морских условиях. Рассчитанный средний химический состав глауконитов (на основании 138 силикатных анализов) по основным возрастным группам (Q, Kz, Mz, Pz) показывает четко выраженную эволюцию их химического состава во времени. Содержание K, Mg, Fe^{2+}, Al уменьшалось в ходе геологического развития, а Na, Ca, Fe^{+3} — увеличивалось (табл. 1). В соответствии с этим отношением CaO/MgO, Fe_2O_3/FeO, SiO_2/Al_2O_3 возрастало, а K_2O/Na_2O падало от палеозойского к современному времени (табл. 2). Химический состав глауконитов эволюционировал во времени от докембрия к современному возрасту сходно с эволюцией химического состава основных типов осадочных пород, изученной А. П. Виноградовым и А. Б. Роновым [3, 4]. Следовательно, аутигенные минералы, и в частности глаукониты, являясь продуктами химических процессов преобразования осадков, несут в себе наследственные черты общей планетарной необратимой химической эволюции осадочных пород во времени.

Таблица 1

Изменение среднего химического состава глауконитов с возрастом (вне зависимости от типа вмещающих пород) (в вес. %)

Геологический возраст	Количество анализов	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O+	H_2O-	Сумма
Q	13	49,67	7,10	23,32	2,75	0,45	3,48	1,69	4,60	0,51	6,27	0,66	100,45
Kz	40	48,55	7,78	19,75	2,79	0,21	3,25	1,25	6,17	0,71	7,55	1,99	100,00
Mz	62	49,54	9,35	18,46	2,64	0,31	2,70	1,45	6,25	0,65	5,85	1,74	100,00
Pz	23	50,37	11,23	15,76	2,92	0,34	3,73	0,43	7,50	0,53	5,93	1,26	100,00

Анализ кристаллохимических формул глауконитов показывает существование прямой зависимости между содержанием калия и алюминия в шестерной координации, что заставляет предполагать тесную связь межслоевого калия с зарядом октаэдрического слоя (табл. 3).

С точки зрения абсолютной геохронологии основной интерес представляет вопрос содержания в глауконитах калия как источника аргона. На основании 318 анализов калия глауконитов различного возраста от рифейского до современного были построены графики зависимости содер-

жания калия от возраста минерала; оказалось, что от палеозоя до настоящего времени среднее для каждого периода содержание калия в глауконитах падало от 5,71 до 3,79 (рис. 1). В рифейский этап развития Земли среднее содержание калия изменяется незначительно и лежит в пределах 5,45—5,41%. А. П. Виноградов и А. Б. Ронов [3, 4] на основании данных средних химических анализов основных типов осадочных пород показали, что содержание калия в древних осадках было бо́льшим, чем в современных. Анализ явления привел их к выводу о том, что это связано с большей распространенностью калийсодержащих гидрослюдистых глинистых минералов и калиевых полевых шпатов в осадочных породах нижнего палеозоя и докембрия по сравнению с более молодыми. В свою очередь это обусловлено большей площадью выходов на земную поверхность изверженных пород в докембрии, которая в ходе геологического времени сокращалась. В полной мере это справедливо и для объяснения уменьшения содержания калия в глауконитах во времени. Основными поставщиками калия в иловые воды осадков помимо собственно растворенного калия морских вод являются калийсодержащие минералы. На их основе в диагенезе осадков идет формирование калийсодержащих аутигенных минералов типа глауконита. Поступление «калиевого материала» развивалось в сторону его уменьшения в ходе геологического времени. Это было главной причиной уменьшения калия в глауконитах от рифейского до современного этапа. Второй дополнительной причиной уменьшения во времени среднего содержания калия в глауконитах можно считать интенсивное развитие с начала палеозоя жизни и, в частности, наземной растительности. Оно привело к ассимиляции значительных количеств калия. Развивающиеся организмы являлись как бы губкой, впитывающей и удерживающей все время значительное количество калия в процессе его круговорота. Значительную долю калия, освобождающегося при разрушении горных пород, задерживают также и почвы. Почвенный покров, возникавший в результате жизнедеятельности организмов на древней стадии развития, был маломощен и непостоя-

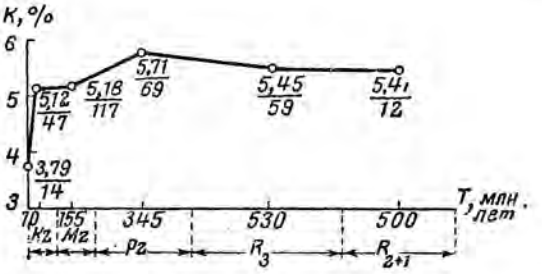


Рис. 1. Изменение содержания калия в различных фракциях глауконитов во времени (по системам, включая серии рифейской группы). В числителе — среднее содержание K, %; в знаменателе — количество анализов

Таблица 2

Изменение во времени отношений важнейших минералообразующих окислов в глауконитах

Геологический возраст	K_2O/Na_2O	CaO/MgO	Fe_2O_3/FeO	SiO_2/Al_2O_3
Q	9,02	0,49	8,48	6,98
Kz	8,70	0,39	7,08	6,23
Mz	9,61	0,54	6,99	5,30
Pz	14,15	0,11	5,39	4,48

Таблица 3

Зависимость содержания межслоевых катионов от количества алюминия в тетраэдрическом (Al^{IV}) и октаэдрическом (Al^{VI}) слоях глауконита

Геологический возраст	$Na^{1+} + Ca^{2+}$	K^{1+}	Al^{IV}	Al^{VI}	Al^{IV}/Al^{VI}
Q	0,20	0,41	0,42	0,17	2,7
Kz	0,18	0,57	0,41	0,26	1,6
Mz	0,19	0,57	0,41	0,38	1,0
Pz	0,09	0,67	0,39	0,55	0,7

нен. Уменьшение площадей выхода кристаллических пород на дневную поверхность, ассимиляция калия растительными и животными организмами, фиксация в почвенном покрове, наряду с увеличением массы океанов [2], обедняло калием во́ды осадков и осадочных пород в последокембрийское время. С этим в основном связано уменьшение содержания калия во времени в глауконитах — аутигенных минералах, состав которых отражает состав среды формирования осадков.

Наш вывод о причинах уменьшения со временем содержания калия в глауконитах и глинах отличен от взглядов Ховера [20], Вивера [25], Бурста [15]. Эти авторы рассматривают природу и механизм изменения глинистых минералов, в том числе и глауконитов, с позиции постепенного упорядочения слоев в решетках минералов и уменьшения количества слоев, способных к разбуханию, т. е. связывая это с эпигенетическими процессами. Если стать на подобную точку зрения, то естественно предполагать, что во всех древних глауконитах существуют только неспособные к разбуханию слои порядка 10 Å, и, таким образом, с какого-то времени решетка претерпевала «насыщение» калием.

Рассматривая данные Ховера ([20], табл. 1, стр. 318), можно увидеть, что и в древних (кембрийских) и в молодых (кайнозойских) глауконитах встречаются разности с малым и большим содержанием слоев, способных к разбуханию (кембрий — 15 Å, эоцен — 10 Å), и, как следствие этого, — с различным содержанием калия. Нам думается, что значительное приобретение (проценты!) калия в последиагенетической стадии невозможно без изменения самого минерала. Основной каркас и основное количество калия в решетке приобретаются в процессе становления минерала в диагенезе. Длительность стадии диагенеза бывает различной в разных условиях, охватывая отрезок времени до нескольких миллионов лет, чаще гораздо меньший. Учитывая погрешность К/Ar метода, можно полагать, что это не будет влиять на результаты определения абсолютного возраста в особенности для древних образцов.

Из приведенных нами средних химических анализов (табл. 4) и кристаллохимических формул (табл. 5) видно, что наибольшее количество калия содержат глаукониты, залегающие в песчано-алевролитовых и карбонатных породах и меньше всего — в глинистых. В природе сплошь и рядом встречаются глаукониты и с низким и с высоким содержанием калия, залегающие в неперекристаллизованных карбонатных породах (например, от 8,5 до 5,1% K_2O в ордовике Прибалтики и Ленинградской области; от 7,51 до 3,5% K_2O в кайнозое Новой Зеландии и Сирии и т. д.).

В то же время среднее содержание калия в известняках, по работам Кларка с поправками Мезона [22], А. П. Виноградова и А. Б. Ронова, значительно ниже (K_2O — 0,33%), чем во всех других осадочных породах. За счет какого материала возможно было бы приобретение глауконитами калия в плотных неизмененных карбонатных породах? Объяснить это можно, очевидно, только первичным калием грунтовых растворов и иловых вод карбонатного осадка стадии осадконакопления и диагенеза.

Способность к выветриванию пород, зависящая от климата, тектонической активности и химизма вод древних морских бассейнов и рек, способность к фиксации элементов в осадочном процессе — весь этот сложный комплекс физико-химических процессов на древних стадиях жизни Земли был несколько иной, неповторяющийся в развитии. С этими неповторяющимися условиями и связывается развитие и различия в химическом составе глауконитов разного возраста и фаций.

Поэтому при рассмотрении глауконита как минерала, пригодного для измерения абсолютного возраста осадочных пород, следует пренебречь представлением о возможной потере и приобретении им калия (проценты!) без изменения минерала в течение его бытия.

Таблица 4

Средний химический состав глауконитов в соответствии с типом вмещающих пород (в %)

Тип вмещающих пород	Число химических анализов	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	TiO_2	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O+	H_2O-	Σ
Пески и алевролиты .	74	49,25	8,91	18,65	2,70	0,26	3,32	1,07	6,54	0,70	6,27	2,33	100,00
Глины	16	51,70	11,32	14,94	1,83	0,32	3,03	1,69	5,07	1,05	6,85	2,20	100,00
Карбонаты	19	49,80	9,67	17,54	2,60	0,27	3,42	0,63	7,31	0,51	6,09	2,16	100,00

Таблица 5

Усредненные кристаллохимические формулы глауконитов в соответствии с типом вмещающих пород

Тип вмещающих пород	Число химических анализов	Межслоевые катионы	В октаэдрах	В тетраэдрах	Сорбционная вода
Пески и алевролиты . .	74	$(K_{0,60}Na_{0,09}Ca_{0,08}[H_3O]_{0,56})_{1,33}$	$(Mg_{0,36}Fe^{2+}_{0,16}Fe^{3+}_{1,01}Al_{0,35})_{1,88}(OH)_2$	$[Al_{0,41}Ti_{0,01}Si_{3,58}O_{10}]$	$\cdot 0,56\ H_2O$
Глины	16	$(K_{0,46}Na_{0,14}Ca_{0,13}[H_3O]_{0,43})_{1,13}$	$(Mg_{0,32}Fe^{27}_{0,11}Fe^{3+}_{0,79}Al_{0,69})_{1,82}(OH)_2$	$[Al_{0,34}Ti_{0,02}Si_{3,64}O_{10}]$	$\cdot 0,52\ H_2O$
Карбонаты.	19	$(K_{0,67}Na_{0,07}Ca_{0,05}[H_3O]_{0,81})_{1,10}$	$(Mg_{0,36}Fe^{2+}_{0,16}Fe^{3+}_{0,95}Al_{0,44})_{1,91}(OH)_2$	$[Al_{0,38}Ti_{0,01}Si_{3,61}O_{10}]$	$\cdot 0,52\ H_2O$

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ДОСТОВЕРНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА ГЛАУКОНИТОВ

Прежде чем приступать к исследованию пригодности глауконита для геохронологии, необходимо было выяснить возможности потерь аргона и калия его зелеными неизмененными разностями различного геологического возраста и тем самым решить в принципе основной вопрос — пригоден или непригоден глауконит как минерал для возрастных определений.

Определение аргона производилось объемным методом, изотопный состав измерялся на масс-спектрометре МС-2М. Точность определений аргона оценивается в среднем $\pm$ 5% для докембрийских и 5—10% для мезокайнозойских образцов. Калий определялся либо дипикриламиновым методом, либо методом фотометрии пламени. Погрешность определения содержания калия $\pm$3%. Все определения абсолютного возраста пересчитаны с использованием констант $\lambda_K = 5{,}57 \cdot 10^{11}$ лет$^{-1}$ и $\lambda_\beta = 4{,}72 \cdot 10^{-10}$ лет$^{-1}$

Анализ неизмененных зеленых разностей глауконитов различного возраста, химического состава, цвета и условий залегания свидетельствует о том, что аргон и калий прочно удерживаются минералом на протяжении сотен миллионов лет. Сравнение цифр абсолютного возраста по глауконитам с цифрами, полученными для геологически одновозрастных толщ по минералам из магматогенных пород, показало их хорошие соответствия. Таким образом, было выяснено, что при получении омоложенных результатов возраста причину искажения следует искать не в неустойчивости решетки глауконитов, теряющей свободно аргон, а в тех вторичных процессах, которые затрагивают минерал в стадии его преобразования в осадочных породах или при сепарации в лабораторных условиях.

МИГРАЦИЯ АРГОНА ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ГЛАУКОНИТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ УСЛОВИЙ

Одним из первостепенных факторов, влияющих на пригодность минерала для целей абсолютной геохронологии, является величина потери аргона в связи с прогревом, в некоторой степени отображающей процесс температурного воздействия в зонах глубокого захоронения. Глаукониты ордовикского, кембрийского и синийского (рифейского) возраста фракций 0,25—0,1 *мм* подвергались последовательному прогреву в аргоновой установке с интервалами через 100° и выдержкой на каждой температурной остановке от 6 до 8 час. Результаты опытов (рис. 2) свидетельствуют, что аргон в заметном количестве начинает выделяться из глауконита лишь при 300°. Выделение аргона заканчивается при 600°. Характер выделения аргона в различных гранулометрических фракциях сходен. Данный опыт не подтвердил результаты, полученные Дагестанским филиалом АН СССР [1] по низкотемпературным (при 100° приводилось значение потерь до 20%) потерям аргона глауконитами.

Установлено некоторое «опережение» процесса выделения аргона по сравнению с началом второго эндотермического эффекта на термограммах (380—400°), связанным в свою очередь с выделением кристаллизационной воды.

Это заставило уточнить причину начала выделения аргона из минерала. Содержание валентных форм железа в ходе прогрева глауконитов резко меняется в интервале 200—300° (FeO от 3,53 до 1,49%), т. е. температур начала выделения аргона из минерала.

Окислительно-восстановительные реакции ведут к перестройке атомов кислорода вокруг атомов железа. Это нарушает кристаллическую решетку глауконита и дает толчок началу выхода аргона. Значительно увеличивается выделение аргона в интервале 300—400°, когда дополнитель-

но накладывается процесс интенсивного выделения кристаллизационной воды. В совокупности эти два процесса, нарушающие структуру минерала, освобождают из него прочно удерживаемые атомы аргона. Изменения кристаллической решетки глауконитов, происходящие при прогреве образцов, фиксируются рентгенографическими исследованиями. До температуры в 300° ощутимых изменений в кристаллической решетке не замечено. В температурном интервале 300—400° рентгенограммы и дифрактометрические кривые показывают заметное изменение интенсивности и появление ряда линий, количество которых увеличивается при нагреве до 500° (рис. 3). На изменение интенсивности линий влияет только температура нагрева, а не среда опыта (воздух, вакуум). Особенно резко это фиксируется в триаде линий с межплоскостным расстоянием 3,64; 3,32 и 3,09 (линии 5,6,7). При нагреве выше 300° заметно ослабление интенсивности линий с $d = 3{,}64$ и 3,09 и усиление линии с $d = 3{,}32$. Нагрев до 400° ведет к резкому возрастанию интенсивности линии с $d = 2{,}89$, и вместо трех появляются четыре хорошо диагносцируемые линии.

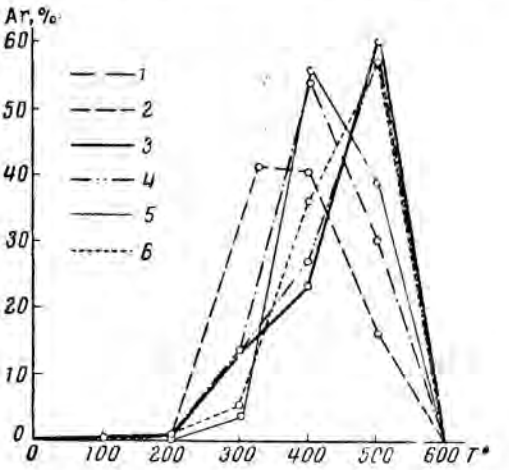


Рис. 2. Кривые выделения аргона из глауконита при нагреве

1 — Маарду, 0,25—0,1 *мм* (Q_1); *2* — Купа, 0,01 *мм* (Cm_1); *3* — Улахан-юэттаэх, 0,25—0,1 *мм* (Sn_2); *4* — то же, 0,01 *мм*; *5* — Хорбусуопне, 0,25 *мм* (Sn_2); *6* — то же, 0,01 *мм*

Изменение интенсивности линий на рентгенограммах и кривых отражения дифрактометра образцов глауконитов, нагретых выше 300°, т. е. выше точки начала выхода аргона, может служить косвенным критерием при выборе глауконитов для абсолютной геохронологии.

ОТНОШЕНИЕ Ar^{40}/K^{40} В ГЛАУКОНИТАХ РАЗНОГО ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Анализ содержания калия и аргона в глауконитах разного гранулометрического состава одного и того же образца от 0,25 *мм* до менее 0,01 *мм* показал, что отношение Ar^{40}/K^{40} остается неизменным. Следовательно гранулометрический состав глауконитов не играет существенной роли при определении их возраста. Некоторое предпочтение можно отдать более крупнозернистым фракциям, содержащим большее количество калия (и соответственно аргона).

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КАТИОННОГО ОБМЕНА В ГЛАУКОНИТАХ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА

Для абсолютной геохронологии важно знать не столько общую емкость обмена, представляющую собой суммарную емкость обмена многих ионов (K, Na, Ca, Mg), сколько емкость обмена калия. Кроме того, если реакции обмена являются не только поверхностными, а в них принимают участие ионы кристаллической решетки, то это могло быть причиной потерь аргона глауконитами.

Реакции обмена калия были выполнены на образцах глауконитов различного возраста во фракции 0,25—0,1 *мм* с использованием 0,5 н рас-

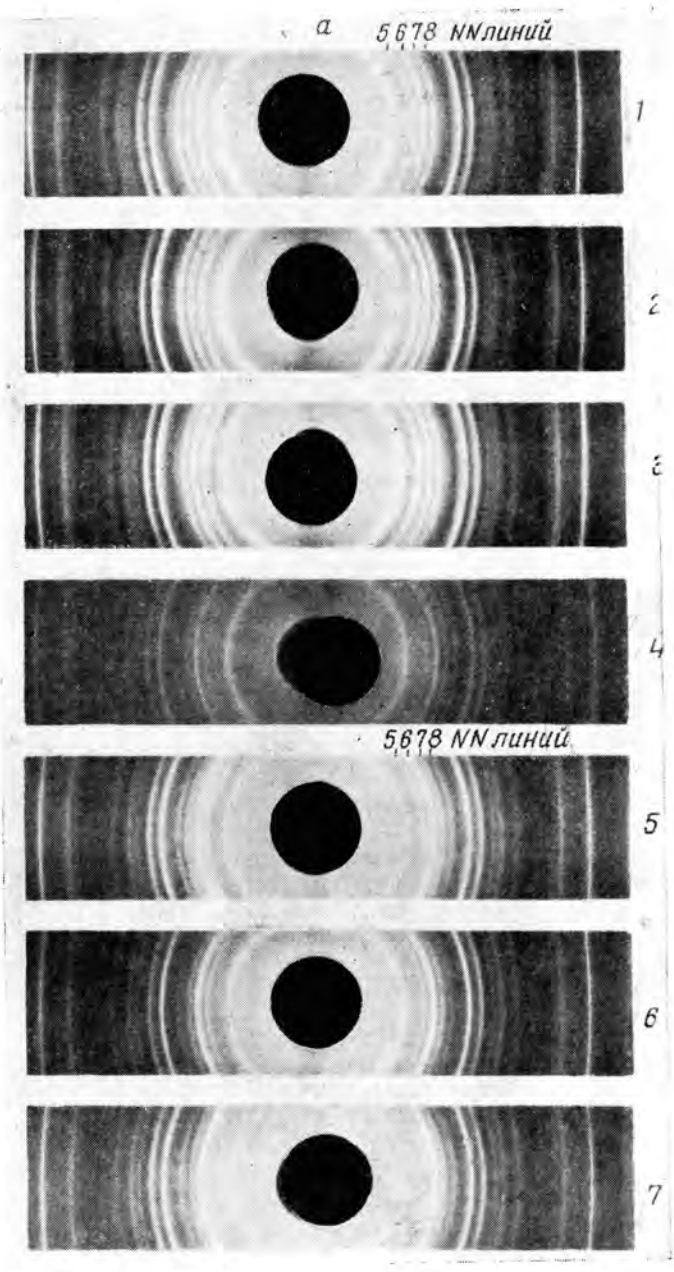
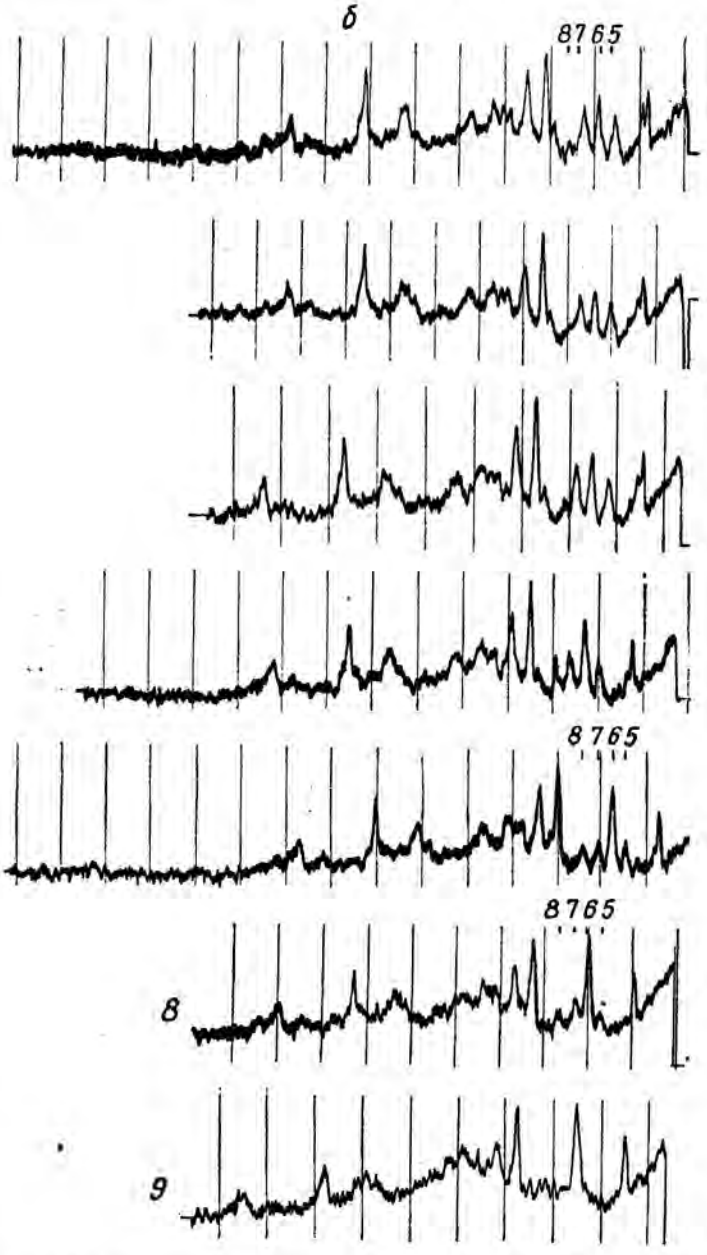


Рис. 3. Рентгенограммы (*а*) и дифрактометрические кри
(фракция 0,25—0,1 *мм*), прогретых в

1 — глауконит исходный, неизмененный; *2*— прогретый на воздухе, 400°; *5* — прогретый в вакууме, 400°; *6* — прогретый на воздухе, 600°; *9* — прогретый

твора NH_4Cl, 0,1 н раствора HCl и забуферированного малеиновой кислотой 0,1 н $BaCl_2$ (pH = 6,7), а также методом электродиализа. Применение названных выше реагентов дало одно и то же количество обменного калия, равное 1 *мг-экв* на 100 *г* минерала (табл. 6), что соответствует не более 0,1 вес. % и практически не играет существенной роли при расчете



вые (*б*) отражений глауконитов месторождения Маарду ЭССР течение 6 часов на воздухе и в вакууме

300°; *3* — прогретый в вакууме, 300°; *4* — прогретый на воздухе, 500°; *7* — прогретый в вакууме, 500°; *8* — прогретый на воздухе, в вакууме, 600°

возраста (например, для ордовика 467 и 474 млн. лет). Количество аргона до и после реакции катионного обмена остается одним и тем же. Мельчайшие составные микрокристаллы глауконита прочно удерживают аргон и калий. После электродиализа в результате распада глобул микрокристаллы глауконита имели 0,124 $мм^3/г$, а исходный глобулярный глауко-

нит — 0,126 *мм*³/*г* радиогенного аргона. Природным отображением процесса распада зерен глауконита на составные субпелитовые частицы является образование «неоглауконита».

Таблица 6

Количество обменного калия в глауконитах на основании десорбции 0,5 н NH_4Cl, 0,1 н $BaCl_2$, 0,1 н HCl и методом электродиализа

Десорбент	Навеска в *г*	pH раствора	Количество сливов	Количество выделившегося калия, γ	Выделившееся количество калия в *мг-экв* на 100 *мг* глауконита
0,5 н NH_4Cl	10	—	7	3970	1,02
0,1 н HCl	10	—	6	3120	0,80
0,1 н $BaCl_2$	10	6,7	8	4430	1,13
Электродиализ	10	4,5—5,3	13	3910	1,02

Таким образом, в природе существует возможность такого хода процесса выветривания, когда происходит не растворение глауконита, а разъединение его глобул на мельчайшие составные частицы и перенос в таком состоянии. Абсолютный возраст глобулярного глауконита Егорьевского месторождения верхнеюрского возраста, по нашим определениям, 139 млн. лет, а неоглауконита из тех же слоев — 146 млн. лет (т. е. практически один и тот же).

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ НА СОХРАННОСТЬ АРГОНА И КАЛИЯ В ГЛАУКОНИТАХ

Сущность процесса выветривания глауконитов сводится к замещению микрокристаллов в глобуле глинистыми минералами. Таким образом, в любом выветрелом глауконите измеряются возраста неизменного глауконита и возраста новообразованных глинистых минералов. Это смешение сказывается на результатах определений абсолютного возраста в сторону омоложения тех глауконитов, в которых накопилось больше новообразований. Исследование выветрелых глауконитов с Ленинских гор в

Таблица 7

Результаты анализа абсолютного возраста глауконитов различных стадий выветривания

Место отбора образцов	Геологический возраст	Содержание K, %	Содержание Ar^{40}, $см^3/г \cdot 10^{-4}$	Ar^{40}/K^{40}	Абсолютный возраст, млн. лет	Окраска минерала
Ленинские горы, Москва	Cr_1^{nc}	5,45	0,272	0,0074	129	Зеленый неизмененный
»	Cr_1^{nc}	5,28	0,186	0,0053	93	Буровато-зеленый, слабо измененный
»	Cr_1^{nc}	1,95	0,049	0,0037	65	Бурый, сильно измененный
Егорьевское месторождение	J_3^v	4,36	0,24	0,0081	139	Зеленый неизмененный
»	J_3^v	4,02	0,20	0,0072	125	Буровато-зеленый, измененный

Москве и с Егорьевского месторождения мезозойского возраста показало, что заметное побурение зерен приводит к омоложению возраста до 10%. Бурые разности глауконитов (со значительной степенью замещения глинистыми минералами) теряют половину и более накопленного аргона, а также калий (табл. 7). Изменение окраски глауконитов является хорошим индикатором его пригодности для абсолютной геохронологии. На выветрелых глауконитах определяется лишь верхний (наиболее молодой) предел возраста.

ВЛИЯНИЕ ТЕРРИГЕННОЙ ПРИМЕСИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЙ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА

Определение абсолютного возраста валовых проб глауконитсодержащих пород, выделенных из них мономинеральных фракций и собственно глауконита по образцам мелового, кембрийского и рифейского возраста показало, что терригенная примесь значительно искажает результаты возраста в сторону их удревнения. Наиболее древний возраст имеет валовая проба и полевошпатовая фракция, а мономинеральная фракция глауконита — наиболее молодой, отвечающий геологическому времени формирования толщи. Ошибка в определении абсолютного возраста неочищенных глауконитов будет тем больше, чем больше разница в возрасте глауконита и терригенных минералов примеси.

ВЛИЯНИЕ ГЛУБИНЫ ЗАХОРОНЕНИЯ ГЛАУКОНИТОВЫХ ПОРОД НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АБСОЛЮТНОГО ВОЗРАСТА ГЛАУКОНИТОВ

В подавляющем большинстве глауконитовые встречаются в осадках платформенных и миогеосинклинальных областей, характеризующихся сравнительно небольшими температурами, не превышающими у основания осадочного чехла 150—200° [13, 14]. Исходя из того, что выделение аргона

Таблица 8

Сравнение результатов определений абсолютного возраста аптских и альбских глауконитов, отобранных у поверхности и на различных глубинах из скважин

Место отбора образцов	Геологический возраст	Глубина захоронения, м	Содержание K, %	Ar^{40}/K^{40}	Абсолютный возраст, млн. лет
Р. Белая, Сев. Кавказ	Cr_1^{apt}	Поверхность	6,39	0,0058	102
»	»	»	6,35	0,0053	93
Р. Б. Лаба	»	»	5,72	0,0059	103
Р. Баксан	»	»	5,72	0,0059	103
»	»	»	5,00	0,0061	107
Р. Постожа (М. М. Рубинштейн)	»	»	4,43		103
Скв. Выселки, опорная	»	2405	5,11	0,0061	107
Скв. Петровская	»	2500,45	4,50	0,0065	113
Р. Б. Лаба	Cr^{alb}	Поверхность	4,29	0,0055	97
»	»	»	4,38	0,0057	100
Скв. Ики-Бурол № 3 (Г. И. Теплинский)	»	740	4,61		96
Скв. Самарская	»	592	5,25	0,0054	96
Скв. Маргаритовская	»	1050	4,78	0,0058	102

из глауконитов начинается при 300°, можно было заключить, что при погружении на 3—5 *км* глаукониты не теряют ощутимых количеств аргона. Данное предположение подтвердилось опытами по анализу альб-аптских глауконитов, отобранных в естественных обнажениях на северном склоне Кавказа и с различных глубин по скважинам Предкавказья. В пределах погрешности K/Ar метода цифры возраста оказались сходными (табл. 8). Аналогичный результат получен при сравнении возраста рифейских глауконитов из естественных обнажений западного склона Южного Урала (р. Нугуш инзерская свита; 876 млн. лет) и глубоких скважин Предуралья (скв. Шихан № 5; гл. 3524 *м*, инзерская свита; 865 млн. лет). Тем самым опровергаются утверждения Эверендена и др. [19] об обязательных потерях аргона глауконитами, захороненными на несколько миллионов лет при температуре в 100° на глубину в несколько тысяч футов (3—3,7 *км*).

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ГЛАУКОНИТА КИСЛОТАМИ И ТЯЖЕЛЫМИ ЖИДКОСТЯМИ ПРИ СЕПАРАЦИИ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА

На достоверность получаемых цифр абсолютного возраста помимо геологических процессов оказывает влияние обработка пород кислотами и тяжелыми жидкостями при выделении мономинеральных фракций. Определение абсолютного возраста глауконитов ордовикского и юрского возраста, подвергнутых кислотной обработке и сепарации жидкостями Туле и Клеричи, показало омоложение результатов возраста по сравнению с необработанными образцами. Обработка образцов HCl концентрации выше 1 н ведет к искажению результатов возраста (потеря аргона). Из тяжёлых жидкостей можно употреблять бромоформ.

Выводы

Проведенное экспериментальное изучение показало, что неизмененные разности глауконитов являются достаточно надежными индикаторами абсолютного возраста осадочных пород и могут быть использованы в геологической практике. Основой для выявления неизмененных разностей глауконитов является сочетание рентгенографических, минералогических и химических анализов.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

Литература

1. Х. И. Амирханов, К. С. Магатаев, С. Б. Брандт. Определение абсолютного возраста осадочных минералов радиологическими методами.— Докл. АН СССР, 1957, 117, № 4.
2. В. В. Белоусов. О геологическом строении и развитии океанических впадин.— Изв. АН СССР, серия геол., 1955, № 3.
3. А. П. Виноградов, А. Б. Ронов. Эволюция химического состава глин Русской платформы.— Геохимия, 1956, № 2.
4. А. П. Виноградов, А. Б. Ронов. Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей ее тектонического движения.— Геохимия, 1956, № 6.
5. Э. К. Герлинг, Н. Е. Титов. О *K*-распаде калия.— Изв. АН СССР, серия хим., 1949, № 2.
6. Г. А. Казаков, Н. И. Полевая. Некоторые предварительные данные по разработке последокембрийской шкалы абсолютной геохронологии по глауконитам.— Геохимия, 1958, № 4.
7. Н. И. Полевая, Г. А. Мурина, Н. П. Чернова. О возможности определения абсолютного возраста эффузивных пород.— Докл. АН СССР, 1955, 105, № 3.

8. Н. И. Полевая, Г. А. Мурина, В. Д. Спринцсон, Г. А. Казаков. Определение абсолютного возраста осадочных и вулканогенных формаций. Доклады сов. геологов на XXI сессии Междунар. геол. конгр. Определение абсолютного возраста дочетвертичных формаций. Изд-во АН СССР, 1960.
9. А. Б. Ронов, З. В. Хлебникова. Химический состав важнейших генетических типов глин.— Геохимия, 1957, № 6.
10. М. М. Рубинштейн. Новые данные об абсолютном возрасте магматических образований Грузии.— Труды V сессии комиссии по опред. абсолют. возраста геол. формаций. Изд-во АН СССР, 1959.
11. С. С. Сардаров. Усовершенствованный метод изотопного разбавления для определения содержания радиогенного аргона в геологических образованиях.— Труды V сессии комиссии по опред. абсолют. возраста геол. формаций. Изд-во АН СССР, 1958.
12. Н. П. Семененко, Е. С. Бурксер, М. П. Ивантишин. Сравнительная характеристика возраста горных пород Украинского кристаллического массива.— Труды V сессии комиссии по опред. абсолют. возраста геол. формаций. Изд-во АН СССР, 1958.
13. Г. М. Сухарев, Ю. К. Тарнауха, С. П. Власова. Геотермические особенности нефтяных и газовых месторождений Кавказа. Сов. геология, 1962, № 12.
14. Н. И. Хитаров. Глубинные процессы и задачи их экспериментального исследования.— В сб.: «Экспериментальные исследования в области глубинных процессов». Изд-во АН СССР, 1962.
15. J. F. Burst. Mineral heterogeneity in glauconite pellets.—Amer. Mineralogist, 1958, 43.
16. R. J. Cormier. Rubidium-strontium ages of the mineral glauconite and their application to the construction of a Post-Precambrium time scale.— U. S. Atom. Commiss., 1957.
17. G. H. Curtis, J. H. Reynolds. Notes of the potassium-argon dating of sedimentary rocks.— Bull. Geol. Soc. America, 1958, 69, 2.
18. G. Edwards, U. Henle, J. Osmond, A. Adams. Further progress in absolute dating of the Middle Ordovician.— Bull. Geol. Soc: Amer., 1959, 70, 12.
19. J. F. Everenden, G. H. Curtis, R. W. Kestler, A. A. Obradovich. Argon diffusion in glauconite, microcline, sanidine, leucite and phlogopite.— Amer. J. Sci., 1960, 258, 8.
20. J. Hower. Some factors concering the nature and origin of glauconite.— Amer. Mineralogist, 1951, 46.
21. J. F. Lipson. K-Ar dating of sediments.— Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 10, № 1/2, 149
22. B. Meson. Principles of geochemistry. N. Y.— London, 1952.
23. F. Smits, W. Gentner. Argonbestimmungen in Kalium Mineralien. I. Bestimmungen an tertiaren Kalisalzen.— Geochim. et cosmochim. acta. 1950, 1, N 1, 22.
24. G. J. Wasserburg, R. J. Hayden, K. J. Jensen. Ar-K dating of igneous rocks and sediments.—Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 10, № 3, 153.
25. C. E. Weaver, S. S. Goldich, H. Baadsgaard, G. Edwards. Investigation in radioactivity dating of sediments.— Bull. Amer. Petrol. Geologists, 1959, 43.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Д. Калп (США)

СХОДИМОСТЬ И РАЗНОГЛАСИЯ K - Ar И Rb - Sr МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА ПО СЛЮДАМ

ВВЕДЕНИЕ

K - Ar и Rb - Sr изотопные возраста, измеренные по слюдам, могут быть согласными только в том случае, если минерал в течение всей своей жизни оставался закрытой химической системой. В действительности мы часто можем наблюдать такое согласие для одного и того же минерала (табл. 1). Что касается разногласий, возникающих между K - Ar и Rb - Sr возрастами, то они не были объяснены в достаточной степени. Такие разногласия, вероятно, зависят от многих факторов, но наиболее важными среди них, по-видимому, являются температура и обмен основаниями под действием грунтовых вод. Степень воздействия того или другого фактора в большой мере зависит от характера и совершенства данного кристалла слюды.

В лаборатории автора были сделаны попытки изучения влияния обоих этих факторов. Настоящая статья касается главным образом новой экспериментальной работы по изучению катионно-обменных свойств биотита, так как разногласия в возрастах гораздо чаще наблюдаются для биотита, чем для мусковита. При этом для характера разногласий возрастов по биотиту типично, что K - Ar возраст $>$ Rb - Sr возраста.

Предварительные результаты этой работы были опубликованы ранее [18].

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭФФЕКТ

Известно, что аргон может быть сравнительно легко удален из биотита при умеренно низких температурах. Следовательно, даже эпейрогеническое погружение может понизить K - Ar изотопные возраста по сравнению с истинным их значением. Локальный нагрев, подобный возникающему, например, при внедрении молодых даек в древний метаморфический комплекс, может понизить K - Ar возраста, измеренные по биотитам, на гораздо большем расстоянии от даек, чем по роговым обманкам [3, 12]. Более того, как было отмечено Хартом [12], при этих условиях для одного и того же биотита Rb - Sr возраст остается значительно выше K - Ar.

Подобные результаты были получены Лонгом, Калпом и Эккельманом [21] для района западной части Северной Каролины, где Rb - Sr возраста для биотитов, взятых по профилю, перпендикулярному термальному фронту (возраст фронта 350 млн. лет), в древнем основании (1100 млн. лет) оказались постоянно выше, чем K - Ar. Таким образом, при условии ограниченного нагрева диффузия аргона, по-видимому, протекает быстрее, чем диффузия стронция, хотя обе они имеют место. Следовательно, при

Таблица 1

Сравнение K-Ar и Rb-Sr возрастов для образцов идентичных минералов

№ п.п.	Место взятия	K, %	K-Ar возраст	Rb-Sr возраст
	1. Мусковиты из пегматитов, гранитов и гнейсов			
1	Блэкстоун Лейк, Монтана (P) * [8]**	—	2520±50	2540±70
2	Северо-западный Энгл, Миннесота (P) [8]	—	2510±50	2500±70
3	Райс Бэй, Миннесота (Gr) [11] . .	—	2500±80	2450±100
4	Северо-западный Энгл, Миннесота (P) [11]	—	2480±70	2500±70
5	Крисмес Лейк, Монтана (P) [8] . .	—	2470±50	2640±50
6	Виннипег Ривер, Манитоба (P) [8]	—	2340±50	2500±50
7	Бонневиль, Уайоминг (P) [1] . . .	—	2250±70	2275±100
8	Сильверлиф Майн, Манитоба (P) [1]	—	2160±60	2480±100
9	Саус Харрис, Шотландия (P) [9]	—	1570±50	1570±40
10	Катлер, Онтарио (P) [29]	—	1540±50	1635±60
11	Катлер, Онтарио (P) (крупный мусковит) [29]	—	1475±50	1600±60
12	Катлер, Онтарио (Gr) [29]	—	1440±50	1480±75
13	Катлер, Онтарио (P) (мелкий мусковит) [29]	—	1390±45	1660±60
14	Катлер, Онтарио (Gr) [29]	—	1310±40	1470±100
15	Фредриктаун, Миссури (P) [25] . .	—	1405±40	1370±40
16	Декатервиль, Миссури (P) [25] .	—	1290±40	1370±40
17	Багдад, Аризона (P) [1]	—	1360±40	1310±70
18	Хардинг Майн, Нью-Мексико (P) [1]	—	1255±40	1220±60
19	Сильвер Плум, Колорадо (P) [1]	—	1210±40	1280±60
20	Викенбург, Аризона (P) [1] . . .	—	1120±30	1220±60
21	Ван Хорн, Техас (P) [28]	—	1090±20	1030±20
22	» »	—	1020±20	1030±20
23	Тордал, Норвегия (P) [17]	—	990±30	930±60
24	Джаккалсвотер, Южная Африка (P) [1]	—	920±30	900±40
25	Иннитарра, Австралия (P) [16] . .	—	890±30	880±40
26	Дублин, Ирландия (P) [16]	—	390±15	405±15
27	Харт Рейндж, Австралия (P) [16]	—	370±10	385±15
28	Территаун, Нью-Йорк (P) [20] . .	—	375±10	385±45
29	Пикскилл, Нью-Йорк (Gr) [20] . .	—	355±10	345±10
30	Хут Оул, Северная Каролина (P) [17]	—	335±10	330±15
31	Честнат Флэт, Северная Каролина (P) [1]	—	335±10	350±20
32	Спрус Пайн, Северная Каролина (P) [4]	—	335±10	350±20
33	Элбертон, Джорджия (Gr) [6] . .	—	235± 7	230±14
34	Ван Хорн, Техас (S) [28]	—	980±20	970±30

* P — пегматиты; T — тоналиты;
Gr — граниты; M — мусковиты;
Ga — габбро; B — биотиты;
Q — кварцевые монцониты; S — сланцы;
Be — бентониты; Gn — гнейсы;
Ad — адамеллиты; N — нориты; A — амфиболиты.

** Номер ссылки по списку литературы.

Таблица 1 (продолжение)

№ пп	Место взятия	K, %	K-Ar возраст	Rb-Sr возраст
	2. Биотиты из пегматитов, гранитов, габбро и других изверженных пород			
35	Кандердин, Австралия (Gr) [16] . .	—	2450±100	2600±80
36	Сакред Харт, Миннесота (Gr) [11]	—	2420±70	2400±80
37	Сакред Харт, Миннесота (Gr) [[11]	—	2430±70	2450±80
38	Кенора, Онтарио (Gr) [2]	—	2490±70	2400±80
39	Раунд Лейк, Онтарио (Gr) [2] . .	—	2570±80	2400±80
40	Бен Айленд, Миннесота (Gr) [11] .	—	2410±70	2360±90
41	Гууз Айленд, Миннесота (Gr) [11]	—	2450±70	2340±100
42	Эхо Лейк, Миннесота (Gr) [11] . .	—	2560±80	2470±100
43	Северо-зап. Энгл, Миннесота (P) [11]	—	2480±70	2470±80
44	Нэшварук, Миннесота (Gr) [11] .	—	2530±70	2330±100
45	Маунтин Айрон, Миннесота (Gr) [11]	—	2330±70	2510±100
46	Грасси Айленд, Миннесота (T) [11]	—	2380±70	2280±90
47	Кифер, Онтарио (Gr) [2]	—	2390±70	2360±70
48	Уинд Ривер Каньон, Уайоминг (Gr) [1]	—	1350±40	1820±60
49	Хиллмен, Миннесота (T) [11] . .	—	1780±60	1690±60
50	Уормен, Миннесота (Q) [11] . .	—	1760±60	1720±60
51	Сант Клауд Ред, Миннесота (Gr) [11]	—	1640±50	1650±60
52	Гренит Фоллс, Миннесота (Gr) [11]	—	1690±50	1650±60
53	Скоури Море, Шотландия (P) [9]	—	1660±50	2020±60
54	Викинг Лейк, Саскачеван (P) [1]	—	1380±60	1850±80
55	Шерман, Уайоминг (Gr) [1]	—	1380±40	1330±50
56	Катлер, Онтарио (Gr) [29]	—	1335±40	1240±50
57	» »	—	1335±40	1225±50
58	» »	—	1295±40	1200±50
59	» »	—	1280±40	1270±50
60	Тикоминго, Оклахома (Gr) [25] . .	—	1250±40	1280±40
61	Гренитвилл, Миссури (Gr) [25] . .	—	1280±40	1260±40
62	Юнавин Каньон, Нью-Мексико (Gr) [1]	—	1300±40	1290±50
63	Альбукерк Нью-Мексико (Gr) [1]	—	1300±40	1270±50
64	21°25′ Ю; 135° 50′ В, Австралия (Ad) [14]	—	1460±40	1460±75
65	Зороастер Каньон, Аризона (Gr) [1]	—	1340±40	1280±50
66	Сильвер Плум, Колорадо (Gr) [1]	—	1230±40	1270±50
67	Кварц Крик, Колорадо (Gr) [1] .	—	1280±40	1230±50
68	Ллано, Техас (Gr) [1]	—	1060±30	1040±40
69	Пайкс Пик, Колорадо (Gr) [1] . .	—	1060±30	1020±40
70	Беббит, Миннесота (Ga) [11] . .	—	1060±30	1090±40
71	Вейви, Лейк, Онтарио (Q) [26] . .	—	990±30	1010±40
72	Уилберфорс, Онтарио (P) [26] . .	—	920±30	940±40
73	» » .	—	960±30	970±40
74	Ван Хорн, Техас (P) [28]	—	1010±20	910±20
75	Эль Пасо, Техас (Gr) [28]	—	980±20	880±20
76	Пайкс Пик, Колорадо (Gr) [1] . .	—	980±30	960±40
77	Бенкрофт, Онтарио (P) [1]	—	850±25	930±40
78	Кейптаун, Южная Африка (Gr) [1]	—	505±15	560±50

Таблица 1 (продолжение)

№ п.п.	Место взятия	K, %	K-Ar возраст	Rb-Sr возраст
79	Миирс, Оклахома (Ga) [25] . . .	—	510±15	505±30
80	Сан Хозе дель Гуавире, Колумбия (P) [22]	—	485±25	495±25
81	Боисдейл Хилль, Новая Шотландия (Gr) [5]	—	518±15	442±22
82	Вичита Маунтинс, Оклахома (Gr) [1]	—	460±15	480±30
83	Лейк Алтус, Оклахома (Gr) [25] .	—	480±15	470±20
84	Бессемер, Алабама (Be) [16] (глубокая шахта)	—	420±15	450±40
85	Критаун, Шотландия (Gr) [16] . .	—	390±15	400±15
86	Дублин, Ирландия (Gr) [16] . . .	—	380±15	400±15
87	Вестморленд, Англия (Ad) [16] . .	—	390±15	395±15
88	» »	—	390±10	395±15
89	Территаун, Нью-Йорк (P) [20] . .	—	370±10	360±11
90	Квинс Порт, Новая Шотландия (Gr) [5]	—	366±10	348±17
91	Лэррис Ривер, Новая Шотландия (Gr) [5]	—	362±11	318±17
92	Шип Харбоур, Новая Шотландия (Gr) [5]	—	370±11	354±17
93	Лейк Джаспери, Новая Шотландия (Gr) [5]	—	368±11	353±17
94	Зап. Никтау, Новая Шотландия (Gr) [5]	—	370±11	336±16
95	Альбей Кросс, Новая Шотландия (Gr) [5]	—	374±11	333±16
96	Бёр Ривер, Новая Шотландия (Gr) [5]	—	370±11	348±18
97	Никтаук Фоллс, Новая Шотландия (Gr) [5]	—	325±10	370±20
98	Хог Айленд, Мэн (Q) [16]	5,5	365±15 355±10	365±30
99	Сант-Маргарет Бэй, Новая Шотландия (Gr) [5]	—	340±10	346±17
100	Атвуд Брук, Новая Шотландия (Gr) [5]	—	341±10	305±15
101	Шелберн, Новая Шотландия (Gr) [5]	—	300±10	310±16
102	Дартмур, Англия (Gr) [5]	—	270±10	285±10
103	Стоун Маунтин, Джорджия (Gr) [21]	—	295±10	285±15
104	Декалб Ко., Джорджия (Gr) [6] . .	—	300±10	275±15
105	Монт Орфано, Италия (Gr) [15] .	—	268±8	273±8
106	Элбертон, Джорджия (Gr) [21]	—	245±10	250±10
107	Лендс Энд, Англия (Gr) [16] . . .	—	250±5	270±10
108	Элбертон, Джорджия (Gr) [6] . .	—	235±7	239±13
109	Редстоун, Нью-Хемпшир (Gr) [1] .	—	168±5	188±20
110	Чингелбрук, Швейцария (Gr) [15]	—	75±2	72±3
111	Бристоль Теннел (Gr) (L. Long) . .	7,8	53±2	52±3
	3. Биотиты с согласными возрастами из метаморфических пород			
112	Сейведж Бэй, Миннесота (Gn) [11]	5,4	2600±80	2590±100
113	Инглиш Ривер, Миннесота (Gn) [11]	7,4	2630±80	2590±100
114	Мууз Айленд, Миннесота (Gn) [11]	5,8	2590±80	2500±100
115	Райс Бэй, Миннесота (Gn) [11] . .	7,6	2520±80	2490±100

Таблица 1 (продолжение)

№ п.п.	Место взятия	K, %	K-Ar возраст	Rb-Sr возраст
116	Бигхорн, Уайоминг (Gn) [8] . . .	5,5	2540±50	2600±70
117	Гарднер Лейк, Монтана (A) [8] . .	7,7	2340±50	2590±60
118	Инт. Фоллс, Миннесота (Gn) [2]	5,6	2670±80	2490±80
119	Сев.-Зап. Мортон, Миннесота (Gn) [2]	6,6	2570±70	2420±80
120	Мортон, Миннесота (Gn) [11] . .	6,9	2530±70	2430±80
121	Батолит Раунд Лейк, Миннесота (Gn) [2]	7,4	2520±70	2320±70
122	Эмерсон Лейк, Миннесота (Gn) [11]	7,5	2360±70	2380±80
123	Квад Крик, Монтана (N) [8] . . .	6,3	2290±60	2380±50
124	Виннипег Ривер, Манитоба (Gn) [8]	5,4	2160±50	2200±70
125	Кобальт, Онтарио (Gn) [2]	7,8	1990±60	2100±70
126	Монтевидео, Миннесота (Gn) [11]	6,4	1850±60	1740±70
127	Гранит Фоллс, Миннесота (Gn) [11]	5,2	1750±60	1690±60
128	Эдит Ривер, Австралия (Gn) [14]	6,4	1695±60	1660±90
129	Мак Грес, Миннесота (Gn) [11] . .	6,8	1710±50	1650±60
130	Денхем, Миннесота (Gn) [11] . .	7,1	1680±50	1680±50
131	Риконич Бридж, Шотландия (Gn) [9]	7,8	1590±50	1510±40
132	Гуаруаре Ривер, Колумбия (Gn) [22]	5,4	1205±60	1100±30
133	Катлер, Онтарио (Gn) [29]	7,8	1275±40	1260±50
134	Бёр Маунтин, Нью-Йорк (Gn) [20]	4,7	870±20	820±30
135	Спарта, Нью-Джерси (Gn) [20] . .	7,3	830±15	845±20
136	Бёр Маунтин, Нью-Йорк (Gn) [16]	—	865±30	870±30
137	Хайландс Нью-Джерси (Gn) [16]. .	—	830±30	895±30
138	Парди Порт, Теннесси (Gn) [21] . .	6,7	800±30	890±30
139	Нац. Парк Шенандоа, Вирджиния (Gn) [26]	7,5	800±25	825±40
140	Парди Порт, Сев. Каролина (Gn) [26]	6,8	770±25	835±40
141	Хиберна, Нью-Джерси (Gn) [26] . .	8,1	790±25	845±40
142	Бёр Маунтин, Нью-Йорк (Gn) [26]	7,7	780±25	825±40
143	Хопсон, Теннесси (Gn) [21] . . .	6,0	420±20	440±20
144	Роан Маунтин, Теннесси (Gn) [4]	7,6	380±10	895±20
145	Лейк Хаммерслей, Нью-Йорк (S) [19]	8,2	350±11	345±10
146	Честнат Ридж, Нью-Йорк (S) [19]	7,3	380±11	350±11
147	Территаун, Нью-Йорк (Gn) [20]	7,7	360±10	340±10
148	Шерман, Коннектикут (Gn) [19] .	7,5	355±14	325±13
149	Дейтон Бенд, Сев. Каролина (Gn) [4]	8,1	320±10	325±10
150	Лох Райвен, Мериленд (Gn) [27] .	—	290±10	295±20
151	Бетгихилл, Шотландия (S) [9] . .	7,9	390±12	425±10
152	Снеллвиль, Джорджия (Gn) [21] .	7,7	275±10	290±10
153	Мидделтаун, Коннектикут (S) [6]	—	232±5	225±15
154	Бриони, Италия (Gn) [15]	7,7	18±2	16±2
	4. Биотиты с несогласными возрастами из метаморфических пород			
155	Танганьика (Gn) [17]	2,1	3600±100	475±80
156	Сиу Лукаут, Миннесота (Gn) [2]	7,4	2420±70	2070±70
157	Девол, Пенсильвания (Gn) [26] .	7,3	1010±30	455±30
158	Ван Хорн, Техас (S) [28]	7,7	1020±30	930±20
159	Ван Хорн, Техас (Gn) [28] . . .	7,1	940±20	835±30
160	Девол, Пенсильвания (Gn) [26] .	7,1	900±25	595±30
161	Эль Пасо, Техас (Gn) [28]	6,1	860±20	670±50

Таблица 1 (окончание)

№ п.п.	Место взятия	K, %	K-Ar возраст	Rb-Sr возраст
162	Корризо Маунтинс, Техас (Gn) [28]	5,9	780±20	545±20
163	Дарк Крик, Сев. Каролина (Gn) [4]	7,5	660±20	760±30
164	Хемптон, Теннесси (Gn) [21] . . .	6,4	640±20	720±25
165	Бёр Маунтин, Нью-Йорк (Gn) [26]	7,5	630±20	790±40
166	Кон Шохокен, Пенсильвания (Gn) [26]	7,8	550±20	355±30
167	Территаун, Нью-Йорк (Gn) [20] . .	5,7	445±15	325±10
168	Вудсток, Мериленд (Gn) [27] . . .	—	430±15	290±20
169	Кэй, Сев. Каролина (Gn) [21] . .	7,4	440±15	335±15
170	Дактаун, Теннесси (Gn) [21] . . .	6,2	435±15	330±15
171	Манхеттен, Нью-Йорк (Gn) [20] .	5,0	360±10	305±7
172	Феникс, Мериленд (Gn) [27]	—	355±10	290±20
173	Тоусон, Мериленд (Gn) [27] . . .	—	340±10	285±20
	$K^{40}\lambda_\beta = 4{,}72 \cdot 10^{-10}$ лет$^{-1}$			
	$\lambda_K = 5{,}85 \cdot 10^{-11}$ лет$^{-1}$			
	$Rb^{87}\lambda_\beta = 1{,}47 \cdot 10^{-11}$ лет$^{-1}$			

совпадающих K - Ar и Rb - Sr возрастах для биотита можно принять, что последнее тепловое воздействие было достаточно велико, чтобы привести к нулю как K - Ar, так и Rb - Sr часы. Если благодаря одному термальному эффекту имело место неполное приведение их к нулю, то Rb - Sr возраста будут превышать K - Ar.

В случае регионального метаморфизма различия в возрастах незначительны; они, очевидно, должны быть больше при наличии резкого термального импульса, например, при внедрении дайки в приповерхностные породы. Поскольку мусковит и микроклин несколько менее подвержены такой диффузионной потере, чем биотит, Rb - Sr измерения возраста по этим генетически связанным фазам будут более строго ограничивать термальную историю района.

ГИПОТЕЗА О КАТИОННОМ ОБМЕНЕ

Наложенное термальное воздействие понижает как K - Ar, так и Rb - Sr возраста для слюды, но любое несогласие, возникающее при этом, приведет к тому, что K - Ar возраст окажется меньше чем Rb - Sr. Однако это явление не может явиться причиной часто наблюдаемого разногласия в метаморфических биотитах, поскольку Rb - Sr возраста здесь обычно ниже K - Ar. Мы не знаем приемлемого механизма, с помощью которого биотит может получить значительные количества избыточного Ar^{40} или потерять калий без потери Ar^{40}; поэтому K - Ar возраста для биотитов всегда являются достоверным минимумом. Таким образом, низкие Rb - Sr возраста должны быть результатом преимущественного удаления радиогенного стронция по сравнению с радиогенным аргоном или добавления рубидия. Наиболее вероятным процессом, приводящим к подобному эффекту, по-видимому, является катионный обмен. Этот гипотетический процесс может быть описан следующим образом.

Биотит обладает хорошими катионообменными свойствами, что проявляется, например, при действии на него кальция, содержащегося в обычных грунтовых водах (то, что этот процесс действительно является эффективным и обычным, легко подтверждается превращением биотита в коммерческий вермикулит). Одновременно процесс катионного обмена затрагивает только один калиевый слой (плоскость отдельности). Когда

этот слой становится доступным действию грунтовых вод, по существу весь калий и аргон теряются из него, так что отношение Ar^{40}/K^{40} в оставшемся минерале сохраняется неизменным. В то же время радиогенный Sr^{87} обменивается с обычным стронцием, поскольку кальций грунтовых вод содержит около 0,1 % обычного стронция. Рубидий же с высокой хемосорбционной способностью частично или полностью сохраняется; в некоторых случаях при благоприятной относительной концентрации ионов слои могут даже захватить дополнительный рубидий. Результатом этого является понижение Rb-Sr возраста по сравнению с K-Ar.

Для проверки этой гипотезы был выбран биотит с видимым K-Ar возрастом около 800 млн. лет и Rb-Sr изотопным возрастом в 460 млн. лет.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Выделение метаморфического биотита из отобранных раздробленных гнейсов проводилось путем стандартных методик: на магнитном сепараторе Карпко, воздушном столе, магнитном сепараторе Франтц и окончательно в бромоформе. После этих процедур оставались лишь незначительные количества роговой обманки и других видимых включений.

Предварительные опыты по ионному обмену были проведены в круглодонной колбе с растворами хлорида магния различной концентрации. Система состояла из нихромовой мешалки, обратного холодильника, нагревательной рубашки и ртутного затвора. Такое устройство позволяло проводить опыты при температуре вплоть до 95°.

Большинство экспериментов велось путем пропускания раствора $CaCl_2$ сквозь стеклянную колонку диаметром 1 *см*, наполненную биотитом. При подготовке колонки ее сначала наполняли на 8—10 *см* стеклянными шариками, затем сверху насыпали биотит и постукиванием добивались, чтобы весь биотит заполнил промежутки между шариками. Это предотвращало слипание пластинок биотита и обеспечивало вертикальную их установку, что облегчало прохождение обменного раствора.

Начальная скорость потока была равна примерно 1 *мл/мин*, причем она уменьшалась с увеличением степени катионного обмена. В нескольких первых порциях фильтрата просачивающийся раствор анализировался на калий. Концентрация калия не изменялась, что указывало на его постоянное удаление.

После окончания ионообменного опыта биотит промывался 50 *мл* чистой воды и 10—25 *мл* метанола, затем высушивался под лампой. Анализ калия проводился по методике, описанной Лонгом и Калпом [20].

Для анализа на рубидий и стронций использовалась методика, описанная Лонгом и Калпом [20], измененная согласно советам, данным Хартом и Жилетти.

К 250 *мг* биотита добавляли индикаторные количества рубидия и стронция (0,02 *мкмоль* Sr^{86} и 0,5 *мкмоль* Rb^{87}). Эта смесь растворялась в плавиковой и хлорной кислотах и выпаривалась, для того чтобы дать возможность кристаллам перхлората вырасти и осесть. Кристаллы несколько раз промывались чистой водой, затем к ним добавлялась серная кислота и смесь выпаривалась досуха. Полученный осадок может быть непосредственно помещен в масс-спектрометр для анализа на рубидий. Декантат, оставшийся от кристаллизации перхлората, упаривался до 2 *мл* и вносился в колонку катионита Даэкс 50-X8, зернистостью 200—400 меш. Колонка промывалась 180 *мл* 2,5 н соляной кислоты, причем порции элюата постоянно отбирались для анализа. Колонки заранее были прокалиброваны на все эти элементы на пламенном фотометре, так что приблизительные объемы, в которых вымывался каждый элемент, были известны. При анализе стронция пламенный фотометр использовался для визуального контроля чистоты освобождения от кальция, а по-

сле того, как весь кальций был вымыт, раствор собирался для определения стронция. Затем он выпаривался в присутствии азотной кислоты, и полученные нитраты наносились на нить масс-спектрометра. Если количество калия и рубидия было так мало, что оказывалось недостаточным для образования кристаллов перхлората на первой стадии анализа, то в этом случае рубидиевая фракция отбиралась между окончанием выхода железа и натрия (визуально) и началом появления кальция (по окраске пламени).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Несколько предварительных опытов было проведено с образцами биотита [1] весом по 50 *мг*, помещенными в 50 *мл* раствора кальция и магния концентрацией 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001 М. Приготовленные смеси нагревались в стеклянной системе в течение 115 час. при температуре несколько ниже 100°. Рентгеновский анализ показал, что в опытах с наивысшими концентрациями катионов образовалось значительное количество вермикулита. 50 *мг* образца при тех же условиях в 250 *мл* 1 М раствора магния полностью превращались в вермикулит. Вермикулит превращался в биотит в сходных условиях при значительном преобладании катиона калия в растворе, даже если в нем и присутствовали незначительные количества магния и кальция.

Опыты с катионом магния, проводимые в закрытой стеклянной системе при повышенных температурах, были не более эффективны, чем подобные эксперименты, проводимые на колонках при комнатной температуре с Mg^{2+} или Ca^{2+} в качестве обменного иона. В этой серии опытов, вероятно, достигалось экспериментальное равновесие. Фракция обмененного калия была в общем пропорциональна отношению Mg^{2+} к биотиту. Сходность влияния магния и кальция можно легко увидеть при сравнении количества удаленного калия в колонках экспериментов В и 2. Наиболее эффективное удаление на единицу обменноспособного катиона наблюдалось в эксперименте на колонке при высокой температуре (А).

Условия и результаты как серийных экспериментов, так и экспериментов на отдельных колонках сведены в табл. 2. Параллельные анализы на калий показывают отличную сходимость; ошибка анализов на рубидий и стронций принимается равной 3%. При вычислении ошибки в определении абсолютного возраста принималось во внимание качество масс-спектральных опытов и поправка на содержание обыкновенного стронция.

Колонки 1, 2 и 3 были разделены на пять приблизительно равных частей и проанализированы на калий. Увеличение содержания калия к низу колонок указывает на то, что удаление калия из решетки строго зависит от концентрации его в омывающем растворе.

Колонки 1—5 показывают, что 30 *мг/л* кальция могут вызвать такой же обмен основаниями, как и 1500 *мг/л*. На колонках 5, 6, 9, 10, 11 и 12 видно, что гораздо большее влияние на ход обмена основаниями оказывает количество проходящего раствора, чем увеличение количества кальция Эти наблюдения, очевидно, связаны с тем фактом, что в случае более концентрированных растворов не достигается равновесие.

В колонках 4, 7 и 13 были сделаны индикаторные добавки Rb^{87} к обменным растворам. Количество рубидия, действительно добавленного к биотиту, может быть определено из отношения Rb^{85}/Rb^{87} в образцах без добавки Rb^{87}. 0,01 *мг/л* рубидия не влияет на количество обмененного калия (колонка 4), но 0,1 *мг/л*, очевидно, несет достаточно калия ($\sim$ 0,001 *мг/л*), чтобы поддерживать содержание его в биотите (колонки 7 и 13). (Количество калия, содержащееся в добавке Rb^{87}, было заранее определено методом изотопного разбавления.)

[1] Размер их $<$ 200 меш.

Таблица 2

Опыты по катионному обмену с биотитом
(образец JE 2—59, плоскогорье Нью-Йорк—Нью-Джерси)

Опыт	Навеска, *г*	Объем раствора, *л*	Концентрация раствора, *мг/л*	Температура, °	Продолжительность, дни	K, %	Rb^{87}, *мг/л*	Sr^{87}, *мг/г*	Возраст, млн. лет	
									K-Ar	Rb-Sr
Первоначальный образец						7,46 7,32	135 131 132	0,79 (32,4 обыкн.) 0,74 (31,3 обыкн.)	763±25 770±25	400±30 380±30
А. Закрытая стеклянная система—обмен Mg										
Серия 1	4	1	24 000 Mg	~100	7	1,64			685±20	
Серия 2	10	1	24 000 Mg	~100	33	6,93			740±30	
Серия 3	10	1	24 000 Mg	~100	30	4,36 *			1290±40 (первонач. 1530)	
Б. Колонка—обмен Mg										
Колонка А	10	16	24 000 Mg	~80	11	0,52	10	0,06	165±5	405±30
Колонка В	10	7	24 000 Mg	~25	11	6,12 6,08	105	0,66	755±25	450±50
В. Колонка—обмен Ca и Rb										
Колонка 1	10	7	300 Ca	~25	3	6,53; верх 6,87; середина 7,13; низ				
Колонка 2	10	10	1500 Ca	~25	3	5,92 6,03 } верх 6,44; середина 7,01; низ	114	0,78 (31,5 обыкн.)	830±40	460±50

Таблица 2 (продолжение)

Опыт	Навеска, *г*	Объем раствора, *л*	Концентрация раствора, *мг/л*	Температура, °	Продолжительность, дни	K, %	Rb^{87}, *мг/л*	Sr^{87}, *мг/г*	Возраст, млн. лет	
									K-Ar	Rb-Sr
Колонка 3	10	12	300 Ca	~25	~5	6,09; верх 6,51; середина 6,78; низ				
Колонка 4	2	10	30 Ca 0,01 Rb^{87}	~25	3—4	6,02	Rb^{87}/Rb^{85}= =2,54 (обычно 2,59)			
Колонка 5	2	20	30 Ca	~25	~21/2	5,93	104	0,67	785±25	435±40
Колонка 6	2	40	30 Ca	~25	—	3,45	63	0,34	805±25	350±40
Колонка 7	2	40	30 Ca 0,1 Rb^{87}	~25	~5	7,41	Rb^{87}/Rb^{85}= =2,43	0,74 (27,3 обыкн.)	775±25	400±30
						7,38	127			
Колонка 9	2	10	30 Ca	~25	~1	6,74				
Колонка 10	2	20	30 Ca	~25	~4—5	5,00				
Колонка 12	2	40	30 Ca	~25	~4—5	2,08				
Колонка 11	2	80	30 Ca	~25	~9—10	0,98			695±20	
Колонка 13	2	~16	30 Ca 0,1 Rb^{87}	~25	~7	7,50	124	0,81 (27,5 обыкн.)		440±40
Колонка 15	2	~16	0,3 Ca 1,0 Rb (обыкн. Rb)	~25	~7	7,63	161	0,74 (31,4 обыкн.)		300±30

* Данные для другого образца с первоначальным содержанием K = 5,64%.

Эксперименты, представленные в табл. 2, показывают, что интенсивный обмен основаниями может происходить даже при исключительно низкой концентрации иона кальция (30 *мг/л*). Природные условия приближаются к опытам, проведенным при комнатной температуре. Через поперечное сечение диаметром 1 *см* было пропущено от 40 до 80 *л* раствора. Это был бы очень медленный процесс в природе, но время нахождения минерала в зоне грунтовых вод измеряется тысячами и десятками тысяч лет.

Важно сравнить эти концентрации с теми, которые действительно наблюдаются в нормальных грунтовых водах. В недавно опубликованной обзорной статье [24] приведены следующие пределы концентрации кальция: воды с высоким содержанием кремнезема — 2,4—43 *мг/л*; воды, богатые железом, 2,7—264 *мг/л*; воды, богатые кальцием, 25—73 000 *мг/л*; воды, богатые магнием, 16—140 *мг/л*; воды, богатые натрием, 2,15—597 *мг/л*; воды, содержащие высокие концентрации NO_3^{1-}, F^{1-} и PO_4^{3-}, 5,5—92 *мг/л*; воды, содержащие тяжелые металлы и другие составляющие, 4—452 *мг/л*. В большинстве этих вод содержание магния несколько ниже, чем кальция.

Суммируя, можно сказать [23], что большинство вод, ассоциирующих с гранитами и кремнистыми песками, содержат <10 *мг/л* кальция; в областях развития доломитов или известняков грунтовые воды обычно несут 30—100 *мг/л*. Мягкие воды содержат только 1—2 *мг/л* магния, в то время, как в областях развития доломитов его содержание поднимается до 20—100 *мг/л*. Притоки р. Святого Лаврентия несут 5—38 *мг/л* кальция, реки, впадающие в озеро Онтарио, 14—61 *мг/л*; реки, впадающие в озеро Эри, 35—47 *мг/л* кальция. Следовательно, в областях распространения гранитных метаморфических комплексов можно ожидать около 10 *мг/л* кальция. Анализ воды (выполненный Ledoux and Company), отобранной вблизи места взятия образца биотита, использованного для изучения (JE 2—59), показал 30 *мг/л* кальция. Таким образом, пришли к заключению, что эксперименты на колонках при комнатной температуре с 30 *мг/л* Ca^{2+} точно приближаются к природным условиям. Степень обмена, следовательно, будет зависеть прежде всего от первоначальной структуры слюды, размеров ее кристаллов, величины водного потока и времени пребывания в нем биотита.

Можно ожидать, что любые слои слюды, открытые для кальций-калиевого замещения, будут количественно терять аргон. Одновременно можно было бы ожидать замещения Sr^{87} обыкновенным стронцием, поскольку природный кальций несет 0,01—1,0% стронция.

Содержание рубидия в природных водах известно плохо; содержание калия обычно 1—2 *мг/л*. Для большинства пород земной коры отношение K/Rb около 100. Хорошо отфильтрованные воды, взятые вблизи биотита, использованного для изучения, были проанализированы методом изотопного разбавления в лаборатории автора и дали 0,001 *мг/л* рубидия и 0,06 *мг/л* стронция.

Сделан вывод, что условия экспериментов могут существовать в природе.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО КАТИОННОМУ ОБМЕНУ

Главным и наиболее удивительным результатом является устойчивость K-Ar возрастов при условиях исключительно интенсивно идущего обмена основаниями. Это лучше всего видно по данным, собранным в табл. 3. Было отмечено, что 50% калия может быть удалено без значительного влияния на возраст. Даже после того, как в обмен было вовлечено

80% калия, возраст понизился только на 10%. Это результат послойного замещения. Если слой однажды был открыт для обмена основаниями, то как калий, так и аргон теряются количественно.

Таблица 3

Влияние катионного обмена на K-Ar возраст

г Ca или Mg на *г* биотита	Уменьшение содержания K, %	K-Ar возраста	*г* Ca или Mg на *г* биотита	Уменьшение содержания K, %	K-Ar возраста
Первоначальный образец	0	770±20	0,0003	20	785±25
			0,0006	53	805±25
0,0024	7	740±30	0,0060	78	685±20
0,0017	18	755±25	0,0012	87	695±20
0,0015	19	830±40	0,0038	93	165±5

Если удалено больше 90% калия, минерал, очевидно, так сильно разрушен, что преимущественно начинает теряться аргон. Заслуживает внимания то, что эта исключительная ситуация имела место только в эксперименте на колонке при повышенной температуре. Эти результаты помогают объяснить наблюдения, сделанные в лаборатории, свидетельствующие о том, что даже явно выветрелые биотиты и слюды в мягких каолинизированных породах часто, по-видимому, дают правильный возраст.

Почти во всех случаях, где определялись Rb-Sr возраста, они тоже оставались неизмененными, если единственным обменивающимся ионом был кальций. Даже там, где K-Ar возраст был значительно занижен (колонка А), вероятно, вследствие газовой диффузии из разрушенной структуры, рубидий и радиогенный Sr^{87} были удалены вместе вследствие преобладающей концентрации кальция. Отметим, что в эксперименте на колонке А содержания как рубидия, так и радиогенного Sr^{87} были понижены в 10 раз.

Из экспериментальной колонки 7 видно, что хотя некоторое количество Rb^{87} (0,1 *мг/л*), добавленного в основно-обменный раствор, заместило Rb^{85}, общее содержание рубидия осталось неизменным. Отсюда, по-видимому, следует, что при этих условиях концентрация рубидия в растворе достаточно высока, чтобы поддерживать его постоянное содержание в биотите.

Наиболее интересным экспериментом, связанным с проблемой разногласий возрастов, является колонка 15. Здесь отношение Rb/Ca очень сильно увеличено, и абсолютная концентрация Rb в 10 раз завышена по сравнению с колонками 7 или 13. Результат удивителен, даже если не наблюдалось потери калия (возможно благодаря замещению калием, случайно попавшим в обменный раствор вместе с рубидием). Общее содержание рубидия в биотите возросло на 21%, содержание стронция упало на 7%, и, следовательно, Rb-Sr возраст понизился почти на 25%, — все цифры выходят за рамки экспериментальной ошибки.

Требуются дальнейшие исследования в этом интервале содержаний кальция и рубидия, но имеющиеся результаты дают возможность предположить, что у биотитов благодаря их высокой способности к обмену основаниями в условиях грунтовых вод с содержанием рубидия 0,1—1 *мг/л* или даже меньше могут оказаться заниженными Rb-Sr возраста, в то время как K-Ar останутся неизмененными.

СРАВНЕНИЕ K-Ar И Rb-Sr ВОЗРАСТОВ ПРОАНАЛИЗИРОВАННЫХ СЛЮД

В итоге ранних работ проблема разногласий стала еще более запутанной в большой степени из-за неопределенности в периоде полураспада Rb^{87}. После получения превосходных физических определений ее Гленденином и Флином [7] ($T_{1/2} = 4{,}7 \pm 0{,}1 \cdot 10^{10}$ лет) оказалось, что большинство слюд имеют согласные K-Ar и Rb-Sr возраста. В табл. 1 сведены почти все имеющиеся данные по слюдам, для которых оба изотопных отношения определены методом изотопного разбавления.

Рассмотрим первые 33 определения, выполненные для образцов мусковита. Все они имеют согласные возраста в пределах экспериментальной ошибки, не превышающей удвоенное стандартное отклонение, кроме мусковитов из двух районов — юго-восточной Манитобы и Катлер, Онтарио. Обе эти области, по-видимому, испытали интенсивный прогрев во время Гренвилльского орогенеза 1100 млн. лет назад. Отсюда следует, что, кроме случаев интенсивного прогрева, для мусковитов характерны согласные K-Ar и Rb-Sr возраста. Здесь мы не имеем значительных расхождений. Среднее отклонение для всех образцов, кроме образцов из района Катлера и Манитобы, равно $+0{,}5 \pm 0{,}8\%$. Если бы был использован период полураспада, равный $5{,}0 \cdot 10^{10}$ лет, то среднее отклонение составило бы около $+6{,}0\%$.

При термальном воздействии K-Ar возраст понижается сильнее, чем Rb-Sr. Заметим, что этот эффект гораздо сильнее сказывается на мелкокристаллическом мусковите (табл. 1, № 13), чем на крупнокристаллическом (табл. 1, № 11) из одной и той же пегматитовой провинции. Мы не имели данных о том, что мусковит был подвержен обмену основаниями при действии грунтовых вод, т. е. в пределах экспериментальной ошибки Rb-Sr возраста не ниже K-Ar. Такая закономерность не является неожиданной, поскольку мусковит обладает гораздо меньшей способностью к обмену основаниями, чем биотит. Даже мусковиты из гнейсов (табл. 1, № 34) имеют согласные возраста.

Во второй части табл. 1 приведены сравнительные данные для всех биотитов из изверженных пород, и снова мы видим, что отличная сходимость результатов здесь является правилом — из 77 образцов 72 имеют согласные возраста.

Некоторые биотиты из гранитов Новой Шотландии (табл. 1, № 92, 100, 81) и западного Техаса (табл. 1, № 41, 42), по-видимому, имеют несколько заниженные Rb-Sr возраста по сравнению с K-Ar, что более обычно у хуже раскристаллизованных биотитов полиметаморфических пород. В трех образцах мы имели резкое несогласие, причем K-Ar возраста ниже Rb-Sr (табл. 1, № 48, 53, 54). Для этих образцов имеются некоторые данные о более позднем прогреве этих областей. В районе Скоури Море (табл. 1, № 53) имел место лаксфордианский метаморфизм 1600 млн. лет назад [9], который, очевидно, вновь завел K-Ar часы. Если исключить эти три образца, а также образец из района Катлера, поскольку все они находились в областях более позднего прогрева, среднее отклонение Rb-Sr возраста от K-Ar будет равно $-0{,}9 \pm 0{,}6\%$.

Отсюда сделан вывод, что, если не было сильного прогревания, K-Ar возраст хорошо раскристаллизованных биотитов из интрузивных пород будет совпадать с Rb-Sr возрастом. Если кристаллы плохого качества и были подвергнуты воздействию грунтовых вод, то Rb-Sr возраста могут быть ниже K-Ar (табл. 1, № 81, 91, 95).

Возраста 43 образцов биотита из метаморфических пород, по существу, совпадают между собой в пределах экспериментальной ошибки (2δ), остальные 22 (около одной трети) — несогласны. Для всех них, кроме № 163, 164, 165 (табл. 1), Rb-Sr возраст ниже. Эти три образца взяты из обла-

стей, прогретых более молодым метаморфизмом, и поэтому неудивительно, что K-Ar возраста здесь занижены. (Несколько других образцов были взяты из этих же областей, но для них эффект обмена основаниями проявился, по-видимому, в большей мере, чем термальный эффект, так что для них Rb-Sr возраста все же ниже, чем K-Ar.) Остальные 19 образцов имеют заниженные в различной степени Rb-Sr возраста — от максимального занижения на 87% по сравнению с истинным возрастом в случае древних образцов из Танганьики (табл. 1, № 155) до 8% для образца 158.

По крайней мере три фактора, по-видимому, влияют на подготовку образцов к процессам изменения: 1) это в основном образцы из полиметаморфических областей; 2) они большей частью плохо раскристаллизованы по сравнению с биотитами из изверженных пород; 3) эти биотиты имеют тенденцию к более низким содержаниям калия, что указывает на наличие здесь обмена основаниями. Образец с наибольшими разногласиями в возрастах (табл. 1, № 155) был наиболее сильно изменен в процессе обмена основаниями, в результате чего содержание калия понизилось в нем до 2%. Любого из этих факторов может быть достаточно для подготовки материала к процессам изменения.

Выводы

1. Частичные термальные эффекты, недостаточные для того, чтобы совершенно заново завести изотопические часы в слюдах, будут являться причиной разногласий, причем K-Ar возраст окажется несколько ниже, чем Rb-Sr возраст. Это разногласие редко превышает 10%, максимальная его величина достигала 25%. Влияние этого термального эффекта может быть подтверждено путем изотопных измерений на других генетически связанных минералах.

2. Обмен основаниями под действием грунтовых вод в приповерхностных зонах является обычным процессом. Критические факторы здесь — это структурные особенности слюды, присущая ей способность к обмену основаниями, концентрация двухвалентных ионов в воде и величина ее потока.

3. 50% калия может быть удалено из биотита в ходе обмена основаниями без влияния на K-Ar возраст. Даже при удалении 80% калия, K-Ar возраст понизится только на 10%.

4. Если в грунтовой воде присутствует значительное количество рубидия, он будет добавлен к слюде, в то время как радиогенный Sr^{87} будет удален, и таким образом Rb-Sr возраст понизится относительно неизменившегося K-Ar.

Этот процесс, по-видимому, в достаточной степени объясняет обычное расхождение между K-Ar и Rb-Sr возрастами для метаморфических биотитов.

5. Имеющиеся данные о разногласиях между изотопными возрастами для различных минералов могут дать ценные сведения о геохимической истории района.

Геохимическая лаборатория Ламонтской геологической обсерватории, Колумбийский Университет, Палисайд, Нью-Йорк

Литература

1. L. T. Aldrich, G. W. Wetherill, G. L. Davis, G. R. Tilton. Radioactive ages of micas from granitic rocks by Rb-Sr and K-Ar Methode.— Trans. Amer. Geophys. Union, 1958, 39, 1124—1134.
2. L. T. Aldrich, G. W. Wetherill. Rb-Sr and K-Ar ages of rocks in Ontario and Northern Minnesota,— J. Geophys. Res., 1960, 65, 337—340.
3. E. J. Catanzaro, J. L. Kulp. Discordant zircons from the Little Belt, Beartooth and Catalina Mts.— Geochim. et cosmochim. acta (в печати).

4. G. L. Davis, G. R. Tilton, G. W. Wetherill. Mineral ages from the Appalachian Province in North Carolina and Tennessee.— J. Geophys. Res., 1962, 67, 1987.
5. H. W. Fairbairn, P. M. Hurley, W. H. Pinson, R. F. Cormier. Age of the granitic rocks of Nova Scotia.— Bull. Geol. Soc. America, 1960, 71, 399—414.
6. H. W. Fairbairn, W. H. Pinson, P. M. Hurley, R. F. Cormier. A comparison of the ages of coexisting biotite and muscovite in some paleozoic granite rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, 19, 7—9.
7. K. F. Flynn, L. E. Glendenin. Half-life and Beta spectrum of Rb^{87}.— Phys. Rev., 1960, 116, 744—748.
8. P. W. Gast, J. L. Kulp, L. E. Long. Absolute age of early Precambrian Rocks in the Bighorn Basin of Wyoming and Montana and S. E. Manitoba.— Trans. Amer. Geophys. Union, 1958, 39, 322—334.
9. B. J. Giletti, S. Moorbath, R. St. J. Lambert. A geochronological study of the metamorphic complexes of the Scottish Highlands.— Quart. J. Geol. Soc. London, 1961, 117, 233—272.
10. L. E. Glendenin. Present status of the Decay Constants.— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1961, 91, 166—180.
11. S. S. Goldich, A. O. Nier, H. Baadsgaard, J. H. Hoffman, H. W. Krueger. Precambrian geology and geochronology of Minnesota. U. of Minn. Press, 1961.
12. S. R. Hart. Mineral ages and metamorphism.— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1961, 91, 192—197.
13. S. R. Hart. The use of hornblendes and pyroxenes for K-Ar dating.— J. Geophys. Res., 1961, 66, 2995.
14. P. M. Hurley, N. H. Fisher, W. H. Pinson, H. W. Fairbairn. Geochronology of proterozoic granites in Northern Territory. Australia.— Bull. Geol. Soc. America, 1961, 72, 653—662.
15. E. Jager, H. Faul. Age measurements on some granites and gneisses from the Alps.— Bull. Geol. Soc. America, 1959, 70, 1553—1558.
16. Geochronology of Rock Systems,— J. L. Kulp (Ed.).— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1961, 91, 159—594.
17. J. L. Kulp. Неопубликованные результаты лаборатории автора.
18. J. L. Kulp, W. H. Bassett. Base exchange effects on K-Ar and Rb-Sr. isotopic ages.— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1961, 91, 225.
19. L. E. Long. Isotopic age study. Dutchess Co., N. Y. Bull. Geol. Soc. America, 1962, 73, 997—1006.
20. L. E. Long, J. L. Kulp. Isotopic Age Study of the Metamorphic History of the Manhattan and Reading Prongs.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1962, 73, 969—996.
21. L. E. Long, J. L. Kulp, F. D. Eckelmann. Chronology of major metamorphic events in the Southeastern U. S.— Amer. J. Sci., 1959, 257, 585—603.
22. W. H. Pinson, P. M. Hurley, E. Mencher, H. W. Fairbairn. K-Ar and Rb-Sr ages of biotites from Colombia, S. America.— Bull. Geol. Soc. America, 1962, 73, 907—910.
23. Quality of surface waters of the U. S., U. S. G. S. Water-Supply Paper 1520—1523. Washington, 1957.
24. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, U. S. G. S. Water—Supply Paper 1473, 1959.
25. G. R. Tilton, G. W. Wetherill, G. L. Davis. Mineral ages from the Wichita and Arbuckle Mts., Okla. and the St. Francis Mts., Missouri.— J. Geophys. Res., 1962, 67, 4011.
26. G. R. Tilton, G. W. Wetherill, G. L. Davis, M. N. Bass. 1000 Million years old mineral from the Eastern U. S. and Canada.— J. Geophys. Res., 1960, 65, 4173.
27. G. R. Tilton, G. W. Wetherill, G. L. Davis, C. A. Hopson. Ages of minerals from the Baltimore Gneiss near Baltimore. Md.— Bull. Geol. Soc. America, 1958, 69, 1469.
28. G. J. Wasserburg, G. W. Wetherill, L. T. Silver, P. T. Flawn. A Study of the ages of Precambrian of Texas.— J. Geophys. Res., 1962, 67, 4021.
29. G. W. Wetherill, G. L. Davis, G. R. Tilton. Age measurements on the minerals from the Cutler Batholith. Cutler, Ontario.— J. Geophys. Res., 1960, 65, 2461.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Э. Кауч (ГДР)

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И СОСТАВЛЕНИИ МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКИХ КАРТ НА ТЕРРИТОРИИ ГДР

В основу обзорного металлогенического анализа территории ГДР положены регионально-геологические, тектонические, петрографические и литолого-фациальные представления. При этом оказалось, что в геолого-тектоническом отношении можно выделить складкообразовательные процессы и разнообразный магматизм, происходившие в ассинтскую и варисскую эры, с начальным геосинклинальным вулканизмом, синорогенным интрузивным магматизмом и субсеквентным магматизмом в виде небольших интрузий. В каледонскую эру наблюдаются лишь маломощные геосинклинальные осадки с незначительным геосинклинальным вулканизмом без складкообразования и без связанного с ним завершающего магматизма. Только в районе восточнее г. Гёрлиц и, возможно, на острове Рюген отмечается проявление влияния тектонической складчатости в более мощных каледонских отложениях. На территории ГДР мезозойское и кайнозойское складкообразования проявляются только в виде парагеосинклинальной разрывной складчатости, сопровождающейся завершающим базальтовым вулканизмом.

Благодаря этому сложилось мнение, что на территории ГДР основные поступления металлов с глубины, связанные с магматическими породами, происходили преимущественно во время двух главных складкообразовательных эпох, а именно: ассинтской и варисской. Магматические и связанные с ними металлогенические процессы, происходившие в указанные эпохи, по установленным, например, Билибиным и его учениками общеизвестным закономерностям, могут быть сведены в одну схему, показывающую определенную связь между последовательностью во времени, тектоническими процессами и магматическими явлениями, с одной стороны, и вытекающими из этого металлогеническими процессами, — с другой (таблица).

Вырисовывающиеся таким образом структурно-металлогенические зоны имеют значение для составления металлогенически обоснованных прогнозных карт и этим самым создают основу для поисков месторождений в Германской Демократической Республике, так как на обширной части территории ГДР подвергнутый складчатости палеозойский фундамент перекрывается более молодыми верхнепалеозойскими и мезозойскими осадочными покровными отложениями и в фундаменте, так же как и в парагеосинклинальном покрове, встречаются погребенные и открытые месторождения.

Естественно, что геохимические соотношения при этом играют особую роль. При их исследовании применительно к закономерностям образования

Стратиграфические подразделения (системы)	Абсолютное время (млн. лет назад)	Складчатые пояса	Структурно-формационные комплексы	Магматизм: экструзивный	Магматизм: субвулканический
1	2	3	4	5	6
Третичная		Альпийская эра	Литорально-лагунная песчано-сланцевая формация		
	70	Парагеосинклинальная	Угленосная формация краевых впадин	● Исключительно симатический	● Исключительно симатический
Мел		Сбросово-складчатая парагеосинклинальная область	Литорально-лагунная песчано-сланцевая формация		
			Формация органогенного известняка		
	140		Формации нефтематеринских пород		
Юра			Оолитовая железорудная формация		
			Литорально-лагунная песчано-сланцевая формация		
	185				
Верхний Триас		Варисская эра	Литорально-лагунная песчано-сланцевая формация		
Средний Триас					
Нижний триас	225	Переход к парагеосинклинали	Формация органогенного известняка		
		Поздний этап	Пестроцветная песчано-глинистая формация		
		Общая площадь за исключением Центральной области	Лагунная галогенная формация		

Таблица

южной части ГДР

плутонический: интрузивный (7)	плутонический: палингенный (8)	Степень метаморфизма (9)	Тектонические нарушения: глубинные разломы —— складчатость ~~~ (10)	Оруденение и образование месторождений: плутоническая область (11)	Оруденение и образование месторождений: субвулканическая область (12)	Оруденение и образование месторождений: экзогенная область (13)	Структурно-металлогенические зоны (14)
			неогеновые нарушенные складки			Ni	Зона россыпей тяжелых минералов Зона гидросиликатных никелевых руд
					Pb + Zn		
		1	Субгерцинские			Fe (окисл.)	Зона образования осадочных железных руд, домеловых
			Верхнекиммерийские		Mn + Fe		Зона жильных и метасоматических Mn + Fe руд
					F + Ba		Зона жильных и метасоматических F + Ba руд
							Зона образования осадочных железных руд Зона россыпей тяжелых минералов
			Нижнекиммерийские				
		1	Пфальцские		Bi + Co + + Ni		
					U_3O_8	Cu + Pb + + Zn (восст.)	Зона медистых сланцев

Стратиграфические подразделения (системы)	Абсолютное время (млн. лет назад)	Складчатые пояса				Структурно-формационные комплексы	Магматизм	
							экструзивный	субвулканический
1	2	3				4	5	6
Пермь	260	Варисская эра	Ортогеосинклиналь	Средний этап	Внутренние и краевые впадины	Молассовая формация		
	280							
Карбон						Континентально-вулканогенная формация	● Преимущественно сиалические	● Преимущественно сиалические
						Угленосная формация		
						Флишевая формация		
	320							
Девон				Ранний этап	Область складчатости	Карбонатная формация		
						Силикатно-вулканогенная формация с осадочно-эффузивными железными рудами	● Симатические	● Симатические
						Спилито-кератофировая формация		
					Геосинклинальная область	Кремнисто-марганцевая формация		
	400					Формация глинистых сланцев		
Готландий	420	Каледонская эра	Ортогеосинклиналь	Средние этапы		Карбонатная формация		
Ордовик	480				Область складчатости	Формация глинистых сланцев		

Таблица (продолжение)

плутонический: интрузивный (7)	плутонический: палингенный (8)	Степень метаморфизма (9)	Тектонические нарушения: глубинные разломы (10)	Оруденение и образование месторождений: плутоническая область (11)	Оруденение и образование месторождений: субвулканическая область (12)	Оруденение и образование месторождений: экзогенная область (13)	Структурно-металлогенические зоны (14)
			Саальские		Bi + Co + + Ni Cu + Pb + + Zn		Зона субвулканически-гидротермальной вкрапленности цветных металлов в порфировых породах
				Pb + Zn			Зона гидротермальных Pb + Zn жил
		1 и 9					
●	●		Астурийская	Pb + Zn			Зоны приконтактовых скарнов со Pb и Zn
			Рудногорская	U_3O_8			Зона урановосных жил
●	●		Судетская	Sn + W + + Mo + Li			Зоны пегматитово-пневматолитового Sn + W + + Mo + Li оруденения
		2 и 9					
● (?)			Бретонская			Fe (окисл.)	Зоны подводно-эффузивных железных руд
					Fe		
		3				Mn (окисл.)	
		2, 3, 4 и 9					
●	●		Верхнекаледонская	Pb + Zn			Зона гидротермальных Pb + Zn руд
			Таконская	Ni + Fe			Зона ликвационных магматических руд
							Зона осадочных урановых руд

Стратиграфические подразделения (системы)	Абсолютное время (млн. лет назад)	Складчатые пояса			Структурно-формационные комплексы	Магматизм	
						экструзивный	субвулканический
1	2	3			4	5	6
Кембрий	600	Каледонская эра	Ортогеосинклиналь	Ранние этапы	Геосинклинальная область	Силикатно-вулканогенная формация с осадочными железными рудами	● Симатический
						Спилито-кератофировая формация	
						Формация глинистых сланцев	
Докембрий		Ассинтская эра	Ортогеосинклиналь	Средние этапы	Область складчатости	Карбонатная формация	
						Формация глинистых сланцев Силикатно-вулканогенная формация с осадочными железными рудами	● Симатический
				Ранние этапы	Геосинклинальная область	Спилито-кератофировая формация	
						Формация глинистых сланцев	

рудных месторождений различных металлов затрагивались проблемы, над разрешением которых в настоящее время работают различные организации и которые должны рассматриваться с разных точек зрения.

На основании некоторых примеров вкратце рассмотрим возникающие при этом вопросы.

В области эндогенных геохимических циклов первым вопросом является происхождение встречающихся у нас плутонических комплексов горных пород упомянутых двух геотектонических эпох — ассинтской и варисской, к которым приурочены месторождения цветных металлов, и прежде всего свинцовой руды, наряду с месторождениями олова и вольфрама. Регионально-геолого-геотектоническая и геохимическая позиции наших оловянно-вольфрамовых месторождений как дифференциационных продуктов поздневарисских гранитных плутонов вполне очевидны, в то же время решение вопроса, например, о происхождении встречающихся на территории ГДР месторождений свинца (рис. 1) связано с некоторыми неразрешенными проблемами, освещаемыми ниже.

Таблица (окончание)

плутонический		Степень метаморфизма	Тектонические нарушения: глубинные разломы —— складчатость ~~	Оруденение и образование месторождений			Структурно-металлогенические зоны
интрузивный	палингенный			плутоническая область	субвулканическая область	экзогенная область	
7	8	9	10	11	12	13	14
● (?)		2, 3, 4 и 9	Сардская				
						Fe (окисл.)	Зона шамозитовых руд
●	●		= Ассинтский	Pb + Zn			Зона регионально-метаморфического скарнового оруденения цветных металлов
● (?)		4—9					
						Fe (окисл.)	Зона лептито-железорудных скарнов

Наиболее известным (в отношении содержания свинца) до сих пор и наиболее крупным месторождением свинцовой руды на территории ГДР является Фрайбергское гидротермальное жильное месторождение. Кроме того, мы знаем ряд мелких жил свинцовой руды в Гарце, в Рудных горах и в Тюрингенском лесу, развитых в фундаменте и связанных с варисским магматизмом. Далее нам известны свинцовые оруденения в пермских вулканических породах в районе г. Галле и в Тюрингенском лесу. В покровных породах мы находим свинцовые руды в пермском медистом сланце и в триасовых свинцово-мергелистых банках кейпера Тюрингенского бассейна.

Напрашивалась мысль сопоставить распределение изотопов свинца перечисленных групп проявления руды. При этом были установлены некоторые соотношения, генетическая интерпретация которых с известными условиями может представлять интерес. Для интерпретации генезиса использовались не только известные из литературы анализы свинцовых изотопов, но были получены и новые собственные определения

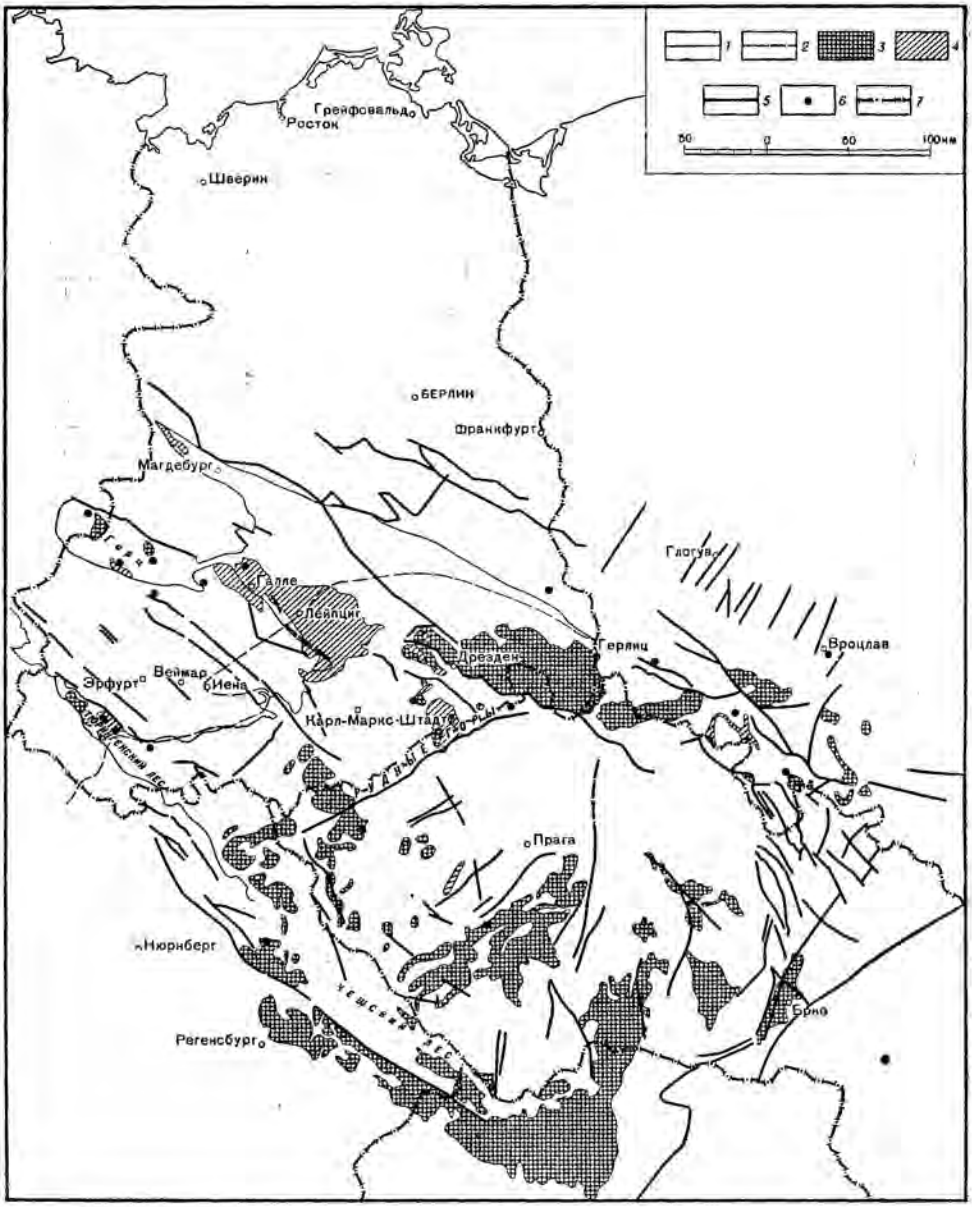


Рис. 1. Схематическая обзорная карта ГДР и прилегающих областей с нанесением тектонических линий, магматических комплексов и точек опробования для определения изотопов свинца

1 — граница распространения медистого сланца; *2* — берег моря в период медистого сланца; *3* — глубинные породы; *4* — эффузивные породы; *5* — глубинные разломы и другие главные линии нарушения; *6* — точки опробования свинца; *7* — границы государств

коллективом Центрального геологического института Государственной геологической комиссии, Геологического института Университета им. Гумбольдта в Берлине и Института физического разделения вещества Немецкой Академии наук в Лейпциге (рис. 2). В наш коллектив входят исследователи: Биркенфельд, Хюбнер, Кеммел, Кауч и Цан.

Изображение анализа свинцовых изотопов производилось на α — β-диаграмме [1], на треугольнике 206, 207 и 208, а также на диаграмме, показывающей вариацию отношений 206/207 к 208/207. Графическая интерпретация на основе изотопа Pb^{207} обусловлена следующим:

1. Изотоп свинца 207 более распространен, чем изотоп 204.

2. Деление основной массы урана 235 закончилось уже примерно 600 млн. лет назад, так что с тех пор лишь относительно небольшие количества радиогенного свинца 207, производного от этого изотопа урана,

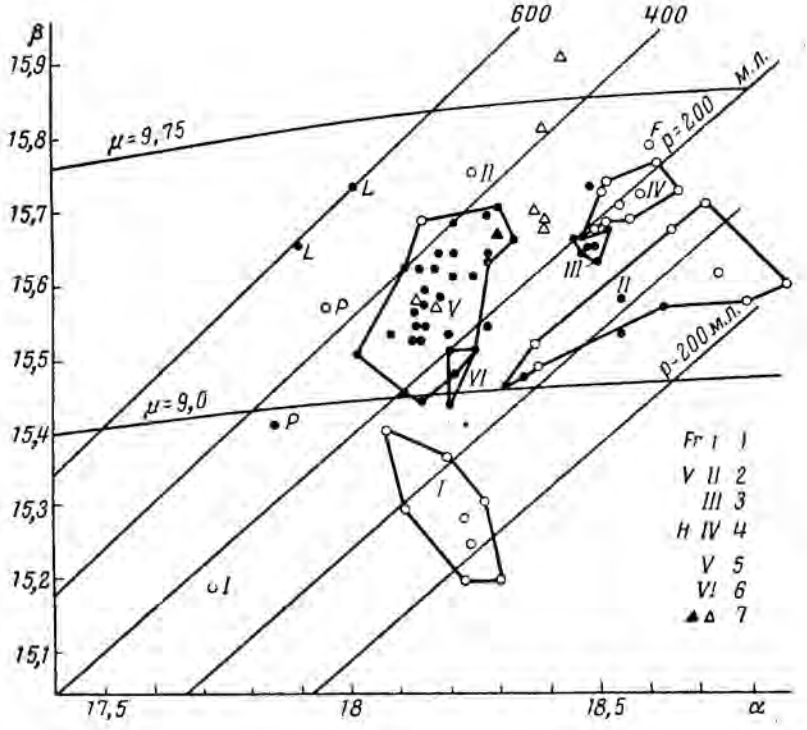


Рис. 2. Изображение изотопного состава свинцов из месторождений геосинклинальных зон ГДР на диаграмме α — β

1 — *FrI* — район Фрайберга и остальная Саксония; *2* — *V II* — Вогезы и Шварцвальд; *3* — *III* — Южная Германия (Кейпер); *4* — *H IV* — Гарц, включая Раммельсберг; *5* — *V* — Прирейнская область; *6* — *VI* — Маубах; *7* — пробы из геосинклинальных месторождений; *F* — Фридрихзеген; *P* — Пршибрам; *L* — Лаузитц

принимают участие в изотопном составе свинца более молодых образцов. Это значит, что количество изотопа свинца 207 с того времени изменялось только незначительно и привнесение молодого уранового свинца, представленного преимущественно свинцом 206, хорошо опознается (рис. 3).

3. Изотоп Pb^{208} ториевого происхождения относительно быстро формируется без образования устойчивых промежуточных фаз, так что в пределах региональной и генетической единицы по отношению 208/207 можно в какой-то мере судить об относительной последовательности рудообразования (рис. 4).

Согласно имеющимся данным по Фрайбергской свинцовой провинции (Саксонский район, включая также Восточную Тюрингию), в ней выявляется относительно древнее, т. е. бедное ториевым свинцом и богатое свинцом 204, изотопное отношение (отношение свинца 207/204 низко!). С уче-

[1] Т. е. на диаграмме 207/206.

том сопоставимости анализов различных лабораторий и различной масштабности полей изотопов свинца в различных вариантах изображения ясно виден сильно колеблющийся привнос молодого уранового свинца. Среди всех других свинцовых проявлений эта провинция характеризуется сильнейшей аномальной тенденцией, выражающейся на α — β-диаграмме в отчетливо «молодом» возрасте. Свинцы Вогезов и Шварцвальда

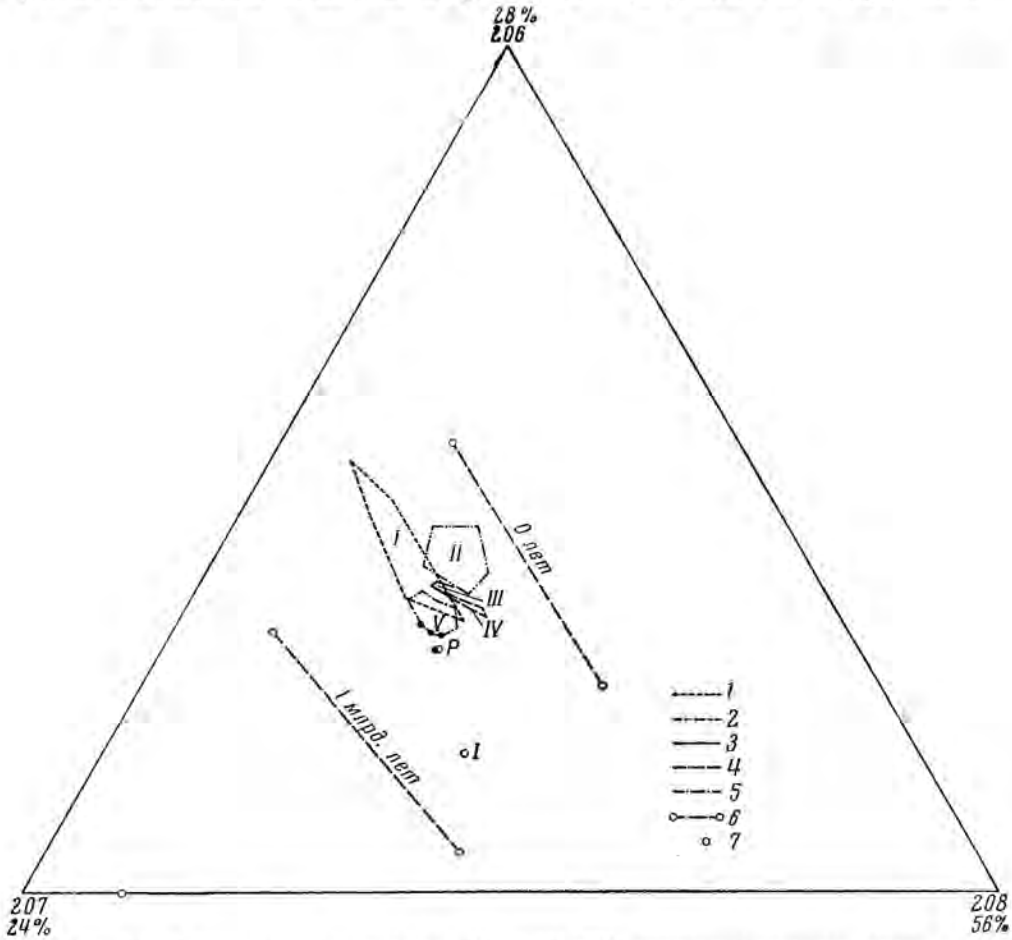


Рис. 3. Треугольная диаграмма 206—207—208 изотопных составов свинцов месторождений ГДР.

1 — I — район Фрайберга и остальная Саксония; *2 — II* — Вогезы и Шварцвальд; *3 — III* — Южная Германия (кейпер); *4 — IV* — Гарц, включая Раммельсберг; *5* — Прирейнская область, включая Маубах; *6* — границы возрастов; *7* — точки составов вне замкнутых полей; *P* — Пршибрам; *L* — Лаузитц; *F* — Фридрихзеген; *Fr* — Фрайберг

также показывают более высокое содержание радиогенного свинца, чем можно было бы ожидать согласно их возрасту. Свинец 206 по сравнению со свинцом 204 гораздо больше распространен, и это относится также к свинцу 207. Кроме того, отношение 208/207 в свинцах этих районов больше, чем во Фрайбергской провинции. Это значит, что свинец, который не подвергнут изменению в результате привноса дополнительного уранового свинца, является более молодым и образовался в менее богатой свинцом окружающей среде.

Единичные образцы из указанных выше провинций не отвечают этой картине и, видимо, не затронуты привносом уранового свинца.

В остальных свинцовых провинциях, как например в Гарце, в Рейнских Сланцевых горах и в свинцах кейпера Южной Германии, содержание уранового свинца не проявляется так сильно.

По сравнению со свинцами Рейнских Сланцевых гор свинцы Гарца характеризуются повышенными значениями 206/207 и 208/207 и несколько повышенными содержаниями радиогенного свинца по отношению к свинцу 204, т. е. более молодым модельным возрастом своих свинцовых руд, что соответствует окружающей среде, более бедной свинцом, чем ураном и торием. Свинцы кейпера Южной Германии занимают промежуточное положение между упомянутыми выше обеими провинциями (рис. 2).

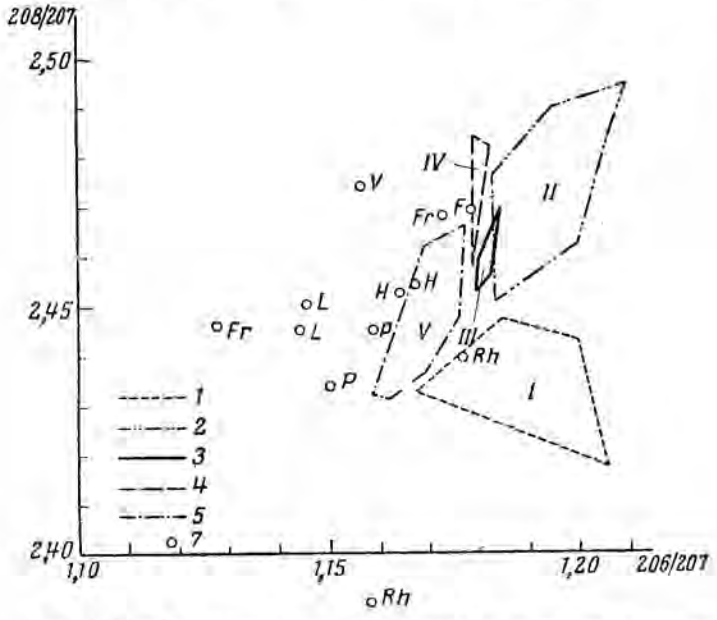


Рис. 4. Изображение изотопных составов свинцов месторождений ГДР на диаграмме 208/207—206/207. Обозначения те же, что на рис. 3

Отложившиеся на геосинклинальной стадии развития Гарца свинцы (Раммельсберг), судя по содержаниям уранового и ториевого свинца, старше жильных проявлений Верхнего и Среднего Гарца. Соответствующие образцы из Меггена в Рейнских Сланцевых горах не так четко выделяются.

Свинец Лаузитца соответствует описанным условиям, однако он различается низким содержанием уранового свинца и, по сравнению с Вогезами, Гарцем и Рейнскими Сланцевыми горами, низким содержанием тория по отношению к урановому свинцу 207. Приблизительно так же ведут себя свинцы из Пршибрама.

Можно предположить, что развитие свинца до ассинтского орогенеза показывает общий ход развития, если не принимать во внимание небольшой дифференциации μ и $\varkappa$. В зависимости от более длительного или более быстрого введения свинца, урана, тория и продуктов радиоактивного распада в процесс формирования сиаля возникли региональные особенности определенных и различных по характеру свинцовых провинций.

Важно отметить, что в горообразовательном цикле свинцовые руды вследствие субсеквентного пермского вулканизма транспортировались на земную поверхность, и по всей вероятности, здесь, в аридных климатических условиях, местами подвергались выветриванию. Экзогенные процессы в конце концов привели к тому, что этот свинец на границе между

верхней и нижней пермью накопился в медистом сланце. По результатам изотопных анализов видно, что этот свинец четко различается от свинца Фрайбергских месторождений. С другой стороны, ясно видны соотношения между вкрапленным свинцом из порфиритов и свинцом в медистом сланце; причем надо констатировать, что модельный возраст этих свинцов в медистом сланце превышает возраст Фрайбергских свинцов. Это приводит к предположению, что в данном случае произошла мобилизация более древней свинцовой руды, вызванная анатектическими процессами. По методу полуколичественного спектрального анализа Мёнке определил содержание свинца в гранитных породах ГДР. При этом выяснилось, что доварисские гранитные породы обладают значительно меньшим содержанием свинца, чем варисские плутонические породы. По схеме Ведеполя, большинство доварисских пород характеризуется содержанием свинца на границе чувствительности определения, в то время как содержание свинца в варисских глубинных породах колеблется между 7 и 30 *г/т*. Важно отметить, что самые молодые небольшие интрузивные тела, приуроченные к субсеквентному посторогенному этапу, отличаются наибольшими содержаниями свинца. После работ Германа мы знаем, что у нас можно различать гранитные породы по морфологии плутонов. Выделяются так называемые продольные плутоны, расположенные параллельно с простиранием осей складок, и поперечные плутоны, размещенные вкрест основного направления складчатости, на разрывных линиях, простирающихся с северо-запада на юго-восток и имеющих местами характер линеамента.

К последнему типу плутонов относятся лишь небольшие интрузивные тела, богатые летучими компонентами. Доминирующим и характерным для таких плутонов минералом является топаз, в то время как в плутонах продольных структур топаз не встречается вообще или присутствует только в весьма подчиненных количествах. Поразительно, что наивысшие содержания свинца отмечены в горных породах этих поперечных плутонов, и поэтому как раз эти небольшие интрузивные тела, расположенные в простирающихся с северо-запада на юго-восток зонах линеаментов, особенно перспективны для поисков месторождений свинцовой руды.

Другим примером, относящимся к геохимии экзогенного цикла и связанным с металлогеническим анализом территории ГДР, является происхождение и распределение металлов в медистом сланце.

Петрографическими, биологическими и геохимическими методами исследований получено примерное представление о накоплении цветных металлов и о закономерностях распределения металлов в этом битуминозном мергелистом сланце. В результате модельных опытов с бактериями, проведенных за последнее время по моей инициативе в сотрудничестве с Институтом микробиологии Университета в Грайфсвальде под руководством профессора Шварца, получены ценные сведения о процессах осаждения и концентрации металлов в донном осадке мелководного моря, вызванных серными бактериями. Эти данные мы применяем для объяснения образования медистого сланца (рис. 5).

Таким путем удалось не только собрать данные об окислительно-восстановительных потенциалах и об условиях концентрации водородных ионов над и под «бактериальным слоем» в морской воде, но и после адаптации десульфурирующих и сульфурирующих бактерий к растворам меди добиться седиментации сульфидов меди в донном иле. Таким образом, практически были воспроизведены процессы образования медистого сланца. Эти процессы биогенной концентрации металлов отличаются взаимодействием между аэробными и анаэробными зонами в мелководном море и могут происходить одновременно в соседних участках или сменять друг друга во времени. В образовавшихся таким путем разрезах отложений металлоносных морских осадков накопление металлов встречается в восстановленных серовато-голубых отложениях либо по соседству с окисленными пе-

строцветными безрудными осадочными зонами, либо над ними. Таким путем получены точные численные данные о ходе во времени и об условиях концентрации цветных металлов в морской воде для реконструкции условий образования этого месторождения.

Теоретическая максимальная концентрация сульфата меди в растворе, при которой десульфурирующие бактерии еще устойчивы, составляет, по имеющимся опытным данным, около 10 *мг*% (0,39 *мг* Cu/*л*). Это означает, что при сингенетичной седиментации меди она должна была бы быть полностью высажена из медьсодержащей морской воды, если за 5000 лет образуется пятнадцатисантиметровый слой медистого сланца с содержанием 20 *кг* меди на 1 $м^2$. Общее количество раствора $51 \cdot 10^6$ *л* ($2 \cdot 10^9 : 39 = 51 \cdot 10^6$) или 10 000 $л/м^2$ ($1 \cdot 10^{10}$ $л/км^2$) за год.

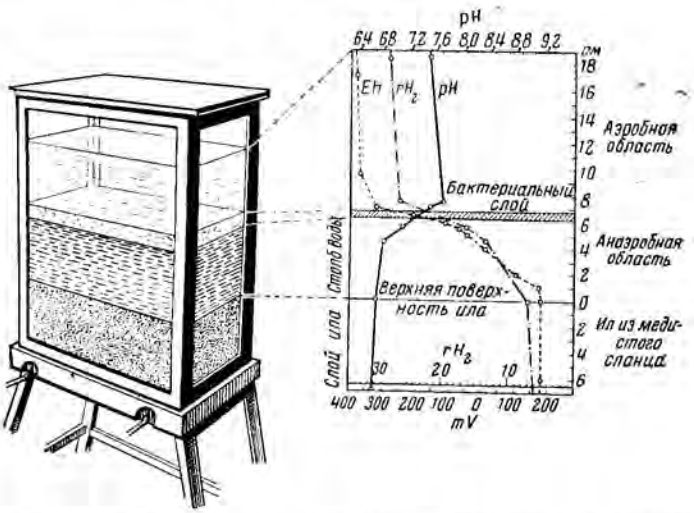


Рис. 5. Моделирование процесса образования медистых сланцев при помощи серных бактерий. Выполнил биолог Суков под руководством проф. В. Шварца, Грейфсвальд

Это составит за час примерно 10^6 $л/км^2$ или 1 $л/м^2$. Так как по модельным опытам (1961 г.) бактериальный слой находится примерно в 7 *см* над морским дном или приурочен непосредственно к накапливающемуся медьсодержащему илу, то для процесса осаждения могут быть учтены именно только эти 7 *см*. Это значит, что тут на 1 $м^2$ имеются 70 *л* раствора. Положим в основу руду, содержащую 20 *кг* Cu/$м^2$ мощностью в 15 *см* и нуждающуюся по указанным выше расчетам в 1 *л*/*час* на 1 $м^2$ в 0,39 *мг* меди. Морская вода по этим соображениям должна была содержать по крайней мере 70-ю часть этой концентрации. Минимальная концентрация за 1 *час*/$м^2$ составила, таким образом, 0,39 : 70 = 0,005 *мг* Cu/*л* с условием, что все участки воды в этих 7 *см* подвергались равномерному осаждению. Концентрации меди в морской воде могли находиться только в пределах от 0,005 до 0,39 *мг* Cu/*л*, причем концентрация в 0,005 *мг* Cu/*л* соответствует указанному Гольдшмидтом среднему содержанию меди в морской воде.

Лишь ничтожно малая часть растворенной меди осаждалась при участии серы, ибо вся морская вода этого мелководного моря со средней глубиной примерно от 5 до 10 *м* должна была бы содержать эти концентрации меди, колеблющиеся между 0,39 и 0,005 *мг* Cu/*л*. При предположительной глубине воды в 5—10 *м* должно было быть растворено в морской воде в 70—140 раз большее количество меди, чем осаждалось в единицу времени. На 1 $м^2$ площади моря циркулировало 70—140 *л*/*ч*. Это означает очень медленную цир-

куляцию воды, которую хотя бы частью можно объяснить испарением в господствующих теплых климатических условиях.

Эти 70—140 *л/ч* соответствуют 1680—3360 *л/сутки*; 613 200—1 226 400 *л/год/м²*.

При 5 *м* глубины воды это составит за год максимально 23,9 *кг* Cu/*год/м²* и в течение 5000 лет максимально 119,5 *т* Cu/*м²*, циркулировавших в районе месторождения. При глубине воды в 10 *м* соответственно: 47,8 *кг* Cu/*год/м²* и 239 *т* Cu/*м²*.

Приняв за исходное минимальное содержание, получим:

$$\frac{613\,000 \cdot 0{,}005}{30\,660{,}00\ мг = 0{,}03\ кг\ Cu/год},$$

или 150 *кг* Cu всего за 5000 лет.

Если для месторождения меди положить в основу только эти 150 *кг* Cu/*м²*, как это установлено в Мансфельдской мульде с площадью в 50 000 000 *м²*, то окажется, что в циркуляции должно было бы находиться 7 000 000 *т* Cu, из которых осаждалось только около 100 000 *т* (70-я часть). По порядку величин эти цифры подтверждают указание Эльснера (1959 г.), что общее количество металлов, встречающихся в море медистого сланца приблизительно до р. Эльбы, представляет собой только 0,9% общего содержания меди в эродированных горах, 4,4% содержания цинка и 12,8% содержания свинца (по соответствующим кларкам). Это относится только к обширным площадям распространения этого осадка с относительно бедным содержанием меди. Кроме того, эти цифры не исключают возможности того, что более крупные эндогенные месторождения меди и месторождения типа красноцветных песчаников должны были находиться поблизости от современных зон концентрации сульфидов меди, переотложенных в море медистого сланца, ибо в осадке этого моря встречаются весьма повышенные концентрации меди, требовавшие более высоких содержаний меди в морской воде.

С учетом хронологического и вещественного рассмотрения геологического фактического материала, с помощью таких актуально-геологических модельных опытов могут быть обоснованы закономерности пространственного распределения при конседиментационной концентрации металлов.

Резюмируя, можно сказать, что такие геохимические исследования, как, например, упомянутые определения свинцовых изотопов, дают ответы на генетические вопросы, имеющие значение для металлогенического анализа. С помощью модельных опытов, проведенных в рамках этих исследований с целью выяснения вопроса формирования медистого сланца, мы, кроме того, получаем указания для выявления перспективных районов в пределах нашей Республики, перекрытых более молодыми покровными отложениями и важных при составлении прогнозных карт для геологической разведки. Нам удалось таким путем со стороны геохимии значительно поддерживать работы по металлогеническому анализу территории ГДР, и мы надеемся путем расширения и углубления исследований в этом направлении добиться еще больших успехов.

Геологический институт факультета математических и естественных наук Университета Гумбольдта, Берлин

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

А. П. Виноградов, В. А. Гриненко

ПРИЧИНА ЗНАЧИТЕЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ОСАДОЧНЫХ СУЛЬФИДОВ

Кратко можно сказать, что сульфиды осадочного (вторичного) происхождения имеют аномальный изотопный состав серы, сдвинутый по отношению к изотопному составу серы метеоритов (или серы сульфидов моря) в сторону преимущественного повышения содержания легкой серы. На рис. 1 приведена картина дисперсии изотопного состава серы осадочных сульфидов по данным ряда авторов (примерно 130 случаев [14, 4, 9, 12, 13, 3]). Именно на объяснении этого природного процесса фракционирования мы и остановимся. Помимо этого процесса «облегчения» серы при биохимической редукции сульфатов известен другой процесс, который ведет к преимущественному «утяжелению» сульфидов гидротермального или магматогенного генезиса. Но к этому вопросу мы вернемся в другой раз.

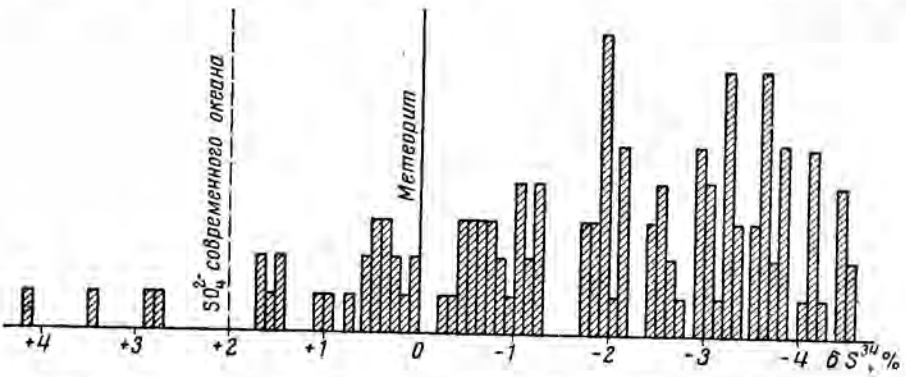


Рис. 1. Распространенность изотопного состава серы осадочных сульфидов (по данным около 130 случаев)

Восстановлением сульфатов биохимическим путем и фракционированием при этом изотопов серы объясняется «утяжеление» серы морских сульфатов. Подобно тому, как организмы при дыхании, гниении и т. п. биохимических процессах окисления преимущественно «извлекают» легкий кислород и таким образом приводят к образованию «утяжеленного» кислорода атмосферы [2], так и в случае биохимической редукции сульфатов (при образовании сульфидов) «извлекается» преимущественно легкая сера и тем самым создаются «тяжелые» по изотопному составу серы морские сульфаты. Итак, в природных условиях мы, как и другие исследователи [4, 6], наблюдаем обогащение изотопом S^{32} до 5—6% (по отношению к морскому

сульфату). Лабораторные опыты по редукции сульфатов при помощи сульфатредуцирующих бактерий приводили к обогащению H_2S изотопом S^{32} лишь на 2,7% [10].

Были попытки найти объяснение этого расхождения между наблюдаемым в природе изотопным эффектом и лабораторными опытами. Эти объяснения сводятся к двум гипотезам. Первая гипотеза [14] предполагает, что в результате круговорота серы в море, т. е. многократного повторения процессов восстановления сульфатов до H_2S и S и последующего их окисления до сульфатов, происходит накопление легкого изотопа серы S^{32} в сульфидах, а изотопа S^{34} — в сульфатах. Согласно второй гипотезе [13] редукция сульфатов приводит к обогащению изотопом S^{32} сульфидов на 1,5—2,0% (по отношению к сере морских сульфатов), а затем в течение длительного времени в осадках происходит изотопный обмен между серой пирита (и других сульфидов) и сульфатов в растворе. В результате устанавливается изотопное равновесие:

$$H_2S^{34} + S^{32}O_4^{2-} \rightleftarrows H_2S^{32} + S^{34}O_4^{2-}.$$

Расчет для этого процесса дает значение константы равновесия $K = 1{,}074$ (при 25°), т. е. фракционирование довольно значительное.

Исходя из этих представлений, многие исследователи считали, что биогенная сера обязательно должна быть обогащена изотопом S^{32}, а образующиеся в природе осадочные пириты, обогащенные S^{34}, относили к аномальным и вообще не принимали во внимание.

Рассмотрим возможность разделения изотопов при круговороте серы в море. Одна часть цикла — восстановление сульфатов, известна; остается изучить разделение при окислении сероводорода до сульфата.

При окислении H_2S до сульфата наиболее медленной ступенью является реакция окисления свободной серы до сульфата. Поэтому в первую очередь определялся коэффициент разделения α этой ступени реакции. Вода, в которой находилась мелкодиспергированная сера, насыщалась газообразным кислородом, окислявшим серу до сульфата. Наибольшее обогащение серы можно получить, если при процессе окисления в сульфат перейдет почти вся сера. Поэтому в наших опытах более 90% элементарной серы окислялось до иона SO_4^{2-}.

Количество образовавшегося сульфата определялось по весу $BaSO_4$, осажденного из аликвотной части раствора. Неокисленная сера экстрагировалась бензолом; количество ее определялось весовым методом (по $BaSO_4$).

Сульфатная и свободная сера переводилась в SO_2, пробы которого анализировались на масс-спектрометре с точностью $\pm 0{,}01$ от отношения S^{32}/S^{34} [4]. Результаты приведены в табл. 1. Коэффициент разделения α рассчитан по формуле Релея для случая «простого упаривания» [1]:

$$N = N_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}.$$

Как видно из полученных данных сульфат обогащался не изотопом S^{34}, как предполагали ранее, а изотопом S^{32}, а в элементарной сере накапливался изотоп S^{34}. Аналогичное разделение изотопов серы было обнаружено при окислении до сульфатов восстановленных соединений серы тионовыми бактериями [12, 11].

Таким образом эти результаты опровергают утверждение, что именно серный цикл в море — восстановление SO_4^{2-} до H_2S и окисление H_2S до SO_4^{2-} — приводит к максимальному обогащению биогенных сульфидов изотопом S^{32}.

Таблица 1

Фракционирование изотопов при окислении серы

Опыт	S	SO_4^{2-}	N/N_0	α
	S^{32}/S^{34}, количество S, *мг*	S^{32}/S^{34}, количество S, *мг*		
1	22,04 47	22,12 333	1,0035	1,0019
2	21,97 7	22,10 638	1,0059	1,0013
3	21,94 8,5	22,07 736	1,0059	1,0013

Таблица 2

Зависимость изотопного обмена от времени

$FeS_2 + H_2S^{35}$		$FeS_2 + H_2S^{35} + H_2O$	
Время, час.	Z, %	Время, час.	Z, %
Температура 200°			
4	0,14	4	0,3
10	0,30	10	0,4
40	0,40	20	0,5
42	0,42	70	0,67
Температура 300°			
4	0,3	4	0,4
10	0,6	10	0,7
15	0,7	20	0,8
40	0,6	40	0,7

Теперь рассмотрим возможность максимального обогащения пиритов изотопом S^{32} в результате реакций изотопного обмена.

В ряде работ отмечено, что растворенные в воде сульфиды не обменивают свою серу с серой, находящейся в соединениях в другом, чем сера сульфидов, валентном состоянии. Так, при нагревании сульфидов и сульфатов в течение 36 час. при температуре 100° не был замечен обмен между серой этих соединений [15], сульфидная сера тиосульфатов не обменивается с сульфитной серой даже при сложных реакциях образования и разложения политионатов [11]. Не наблюдалось обмена между сульфитом и сульфатом натрия ($S^*O_3^{2-} + SO_4^{2-}$) и между тиосульфатом и сульфатом ($S_2O_3^{2-} + S^*O_4^{2-}$) [1]. В газообразном состоянии обмен между S^*O_2 и SO_3 был ощутим лишь при температурах начала диссоциации SO_3, причем протекает он, очевидно, по диссоциативному механизму:

$$2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2.$$

В то время, как обмен серы в растворимых соединениях изучен довольно детально, данных об обмене серы нерастворимых сульфидов почти нет. Д. М. Чижиков и Б. З. Устинов [8] изучали изотопный обмен серы при сплавлении искусственно приготовляемых сульфидов. Они нашли, что при температуре 1200° обмен серы между Cu_2S и FeS за 30 мин. проходит на 80%, между Cu_2S и Ni_2S_3 за 30 мин. при 1000° — на 50%. Эти данные свидетельствуют о большой устойчивости сульфидов. С другой стороны, в литературе имеются указания на существование заметного обмена между H_2S и сульфидированным железо-хромовым катализатором при 200° и быстрого обмена при 400° [5]. Однако при этом необходимо учитывать большую поверхность катализатора, так что количество серы в нем было во много раз больше, чем в H_2S.

Однако мы решили проверить возможность изотопного обмена между серой H_2S и сульфата. Для этого сульфат бария (30 *мг* S), меченный S^{35}, нагревался при температуре 200° в атмосфере сероводорода (10 *мг* S) и паров воды. После 20 час. в сероводороде не было обнаружено активности. Эти результаты показали нецелесообразность проведения опытов по изучению изотопного обмена серы кристаллического пирита и сульфата. Нужно было исследовать возможность обмена серы пирита и сероводорода.

Скорость обмена в опытах тем больше, чем меньше диаметр частиц минерала, поэтому был приготовлен порошок пирита с диаметром частиц по-

рядка нескольких микрон. Для исследования был взят пирит из большого кубического монокристалла (месторождение Акча-Тау). Минерал дробился, тщательно растирался в яшмовой ступке в атмосфере азота (для предотвращения окисления пирита с поверхности) и просеивался через сито. Фракция с диаметром частиц 0,1 *мм* разделялась методом отмучивания. Для этого суспензия порошка пирита в воде (вода предварительно кипятилась и охлаждалась в атмосфере азота) интенсивно взбалтывалась в высоком цилиндре, затем отстаивалась в течение определенного времени и переливалась в другой сосуд. В зависимости от высоты цилиндра и времени отстаивания на дно цилиндра оседали частицы тех или иных размеров. Многократным повторением этой операции была получена фракция частиц определенного диаметра. Радиус частиц рассчитывался по формуле Стокса:

$$r = \frac{3}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\eta u}{(D-d)\,g}},$$

где r — радиус частиц, η — вязкость среды, u — скорость оседания частиц, D и d — удельные веса диспергированного вещества и среды, g — ускорение силы тяжести, равное 981 *см/сек*^{2}. Этим методом была определена фракция частиц с диаметрами 7—10 μ. Порошок пирита высушивался в вакууме. Обмен пирита проводился с сероводородом, меченным радиоактивным изотопом серы S^{35}. Реакция проходила в статических условиях. В кварцевую трубку помещалась кварцевая лодочка с порошком пирита. Воздух из трубки откачивался до форвакуума ($2 \cdot 10^{-2}$ *мм рт. ст.*), и в нее напускалось определенное количество активного сероводорода. Затем трубка вводилась в печь, нагретую до заданной температуры. Через определенное время сероводород вымораживался в ловушку жидким азотом, а пирит переносился в стакан и окислялся бромом и азотной кислотой до сульфата. Сульфат осаждался в виде $BaSO_4$, прокаливался, взвешивался, наносился на мишень, и активность его измерялась на установке «Б» с помощью торцового счетчика. Стандартом сравнения служил $BaSO_4$, приготовленный из исходного H_2S. Мишени стандарта и образца готовились с «бесконечно толстым слоем». Время счета 10—20 мин. Процент обмена вычислялся по формуле:

$$Z = \frac{A_0 \cdot 100}{A},$$

где A_0 — активность образца, A — активность при обмене, равном 100%. Под 100-процентным обменом подразумевается равномерное распределение активной серы S^{35} между сероводородом и пиритом. A рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{A_c \cdot a_c}{a_c + a_0},$$

где a_0 — количество серы в навеске образца, a_c — количество серы в сероводороде, A_c — активность стандарта. Удельная активность H_2S была около $2mC/г$. Более высокая активность могла влиять на скорость обмена. Опыты проводились при температурах 200, 300 и 400°. Выше 400° начиналась термическая диссоциация сероводорода, поэтому более высокую температуру, при которой можно ожидать значительный обмен, применить было нельзя. Некоторые опыты по обмену серы пирита и сероводорода проведены в присутствии паров воды. Результаты опытов приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Из полученных данных видно, что обмен серы пирита и сероводорода в условиях опытов незначителен и с повышением температуры изменяется очень мало. В присутствии паров воды (насыщение при 25°) обмен несколь-

ко возрастает, что указывает на существование не только газового, но и ионного обмена. По-видимому, обмен серы пирита даже при 300—400° ограничен тонкой поверхностной зоной кристаллов. Зависимость обмена со временем в общих чертах характеризуется следующим уравнением:

$$Z = k \lg \frac{\tau + a}{a},$$

где Z — процент обмена, τ — продолжительность обмена, k и a — константы, характерные для выбранных условий опыта.

Устойчивость пирита несравненно выше устойчивости кислородсодержащих минералов — окислов и карбонатов. Для примера приведем данные по устойчивости мела по отношению к обмену с H_2O *. Частицы $CaCO_3$ диаметром $< 0{,}25$ *мм* за 7 месяцев при 100° обменивают свой кислород на 1,3%; при экстраполяции на 10^9 лет этот обмен составит 15% [7].

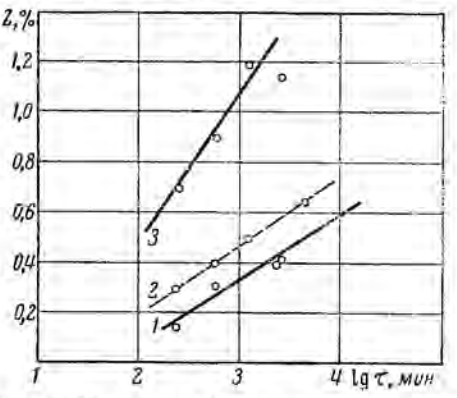


Рис. 2. Изотермы обмена пирита с сероводородом

1 — при 200°; *2* — при 200° в присутствии H_2O; *3* — при 400°

Условную оценку сохранности изотопного состава серы пирита можно получить, допустив, что наблюдаемое затухание обмена со временем справедливо и при геологической длительности опыта. Посредством графической экстраполяции изотерм можно грубо оценить время, необходимое для заданного обмена минерала с диаметром частиц 7—10 μ. Найденный таким способом обмен при температуре 200° составляет менее 10% в течение 10^{10} лет. Принимая во внимание, что при понижении температуры до нормальной (20°), скорость обмена уменьшится в несколько раз, можно считать, что пирит в осадках в течение длительного геологического времени не изменяет свой изотопный состав в результате обмена с H_2S. Это положение тем более справедливо по отношению к обмену серы пирита и сульфатов.

Эти опыты и анализ литературных данных привели нас к выводу, что всеми исследователями преуменьшался эффект разделения изотопов серы при процессе бактериальной редукции сульфатов. Отсюда вытекали ошибки, которых не избежали в свое время и мы [4].

Вернемся к биологической редукции сульфатов.

Теоретически трудно рассчитать коэффициент фракционирования при бактериальной редукции сульфатов, так как мы имеем дело с ферментной системой, в которой протекают сложные реакции, и при очень медленной деятельности бактерий может происходить наложение двух эффектов разделения: термодинамического и кинетического.

Для определения максимального разделения изотопов серы изучен изотопный состав различных соединений серы в воде и осадках Черного моря [3]. Сводные данные приведены в табл. 3.

Сульфат черноморской воды довольно однороден по изотопному составу и не показывает закономерного изменения с глубиной. Среднее значение $\delta S^{34} = +1{,}93\%$; оно близко к значению δS^{34} для сульфата Индийского океана (+1,97%); разница, вероятно, объясняется привносом в Черное море речными водами сульфатов, значительно обедненных изотопом S^{34} по сравнению с морскими.

Сероводород сильно обогащен изотопом S^{32}, значение δS^{34} изменяется от $-2{,}37$ до $-3{,}61\%$. Колебание изотопного состава серы сероводорода

Пределы изменения величины δS^{34} в соединениях

Объект исследования	$S_{сероводород}$	$S_{сульфид}$
Вода	(—2,37) — (—3,61)	—
Поверхностный ил сероводородной области моря	(—1,62) — (—2,25)	(—2,11) — (—3,21)
Поверхностный ил кислородной области моря	—	(—2,05) — (—2,19)

отражает особенности локальных условий его образования. Для районов моря, где интенсивность редукции большая, наблюдается меньшее обогащение H_2S изотопом S^{32} по сравнению с районами медленного процесса редукции.

В верхних горизонтах водной толщи происходит бактериальное и химическое окисление H_2S, и его сера меньше обогащена изотопом S^{32}, чем сера H_2S нижележащих слоев воды. Эти данные подтверждают наш вывод о том, что при окислении H_2S и S они обедняются изотопом S^{32}.

На основании полученных результатов можно констатировать, что образующийся в море H_2S может обогащаться изотопом S^{32} по сравнению с морским сульфатом на 5,5%. Чтобы доказать, что такое обогащение вызвано в основном бактериальной редукцией сульфатов, а не процессами окисления H_2S, взаимодействия H_2S с ионами Fe^{2+} и т. д., был изучен изотопный состав различных форм соединений серы в поверхностном слое илов сероводородной области моря.

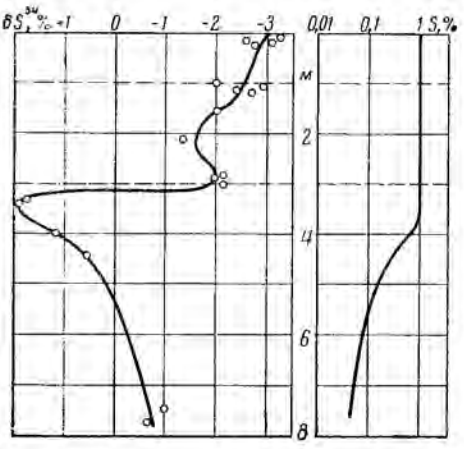


Рис. 3. Изменение содержания и изотопного состава восстановленных соединений серы по глубине осадков Черного моря

Сульфат в осадках обогащен изотопом S^{34} в большей степени, чем сульфат морской воды; значение δS^{34} изменяется от +2,04 до +2,57%. Это объясняется тем, что при редукции в иле наблюдается недостаток сульфата, поэтому его остаток заметно обогащается изотопом S^{34}.

Все восстановленные соединения серы — сероводород, гидротроилит, пирит, свободная и органическая сера — сильно обогащены изотопом S^{32}, значение δS^{34} варьирует от —1,62 до —3,37%, т. е. в тех же пределах, что и для H_2S воды. Интересно, что в каждой пробе ила все восстановленные соединения серы имеют почти одинаковый изотопный состав. Эти результаты свидетельствуют о том, что восстановленные формы серы в иле имеют общий источник серы, а именно серу H_2S.

Отсутствие закономерного обогащения тем или иным изотопом какого-либо восстановленного соединения серы показывает, что процессы окисления H_2S до S, взаимодействия H_2S с закисным железом с образованием гидротроилита, образования пирита, связывания серы с органическим веществом не приводят к заметному разделению изотопов серы.

Следовательно, обогащение H_2S изотопом S^{32} на 5,5% по сравнению с морским сульфатом — результат процесса редукции.

Таблица 3

серы воды и ила Черного моря

$S_{пирит}$	$S_{орг}$	$S_{свободн}$	$S_{сульфат}$
—	—	—	(+1,86) — (+1,95)
(−1,93) — (−3,37)	(−2,39) — (−3,35)	(−2,49) — (−3,53)	(+2,04) — (+2,57)
(−1,99) — (−2,00)	(+0,34) — (−1,20)	(−2,06) — (−2,44)	(+1,47) — (+1,75)

Восстановленные формы серы из ила кислородной области моря, где ил имел с поверхности окисленный слой толщиной от 0,2 до 1 *см*, показали меньшее обогащение изотопом S^{32}, чем сера илов сероводородной зоны: значение δS^{34} близко к −2%. Содержание серы в этих пробах ила на порядок ниже, чем в иле сероводородной области (0,1%). Такое небольшое обогащение восстановленных форм серы изотопом S^{32} при медленном процессе редукции сульфатов объясняется тем, что процесс идет под окисленным слоем, в толще ила, при недостатке сульфатов. Логично допустить, что при интенсивной редукции сульфатов под окисленным слоем ила, когда весь сульфат переходит в H_2S, изотопный состав восстановленной серы аналогичен составу морского сульфата.

Каплан и др. [12] изучили изотопный состав серы, образовавшейся в результате полной редукции морского сульфата (побережье Индии около Мадраса) и нашли, что он не отличается от сульфата морской воды.

Сульфиды, обогащенные изотопом S^{34} примерно на 2%, были обнаружены в глубоких слоях черноморских осадков (рис. 3).

Как видно, значение δS^{34} всех восстановленных соединений серы в молодых морских отложениях может изменяться от +1,85 до −3,53%. Изменение изотопного состава серы не коррелируется с глубиной залегания и содержанием серы в осадках, а зависит от условий их образования.

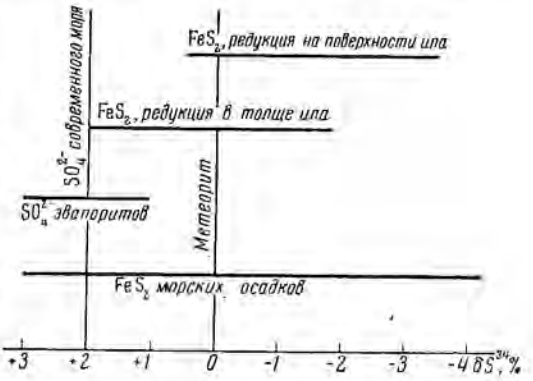


Рис. 4. Схема формирования изотопного состава серы осадочных пиритов

Резюмируя, можно сказать, что изотопный состав биогенного сероводорода и продуктов его превращения зависит от глубины процесса редукции и избытка сульфата в сфере деятельности бактерий. Наибольшее разделение изотопов серы ($\alpha = 1{,}055$) происходит при медленной редукции неограниченного количества сульфата; при большой скорости процесса разделение уменьшается ($\alpha = 1{,}015$).

При редукции ограниченного количества сульфатов может образоваться сероводород, изотопный состав серы которого будет аналогичен составу сульфата.

Если учесть, что изотопный состав сульфатов древних морей за последние 800 млн. лет изменялся в пределах 2% [$\delta S^{34} = (+1{,}0) — (+3{,}0)\%$], то на основании высказанных положений можно объяснить образование восстановленных соединений серы в морских осадках, обогащенных как

изотопом S^{32} на 4,64%, так и изотопом S^{34} на 3,0% по сравнению с метеоритной серой (рис. 4).

Полученные результаты дают основание для многих геохимических суждений. Приведем одно из них. Тот факт, что обогащение осадочных сульфидов изотопом S^{34} является закономерным явлением, вероятно, заставит геохимиков критически относиться к выводу Калпа и Олта [9] о том, что обогащение гидротермальных сульфидов изотопом S^{34} однозначно указывает на первоначальный источник серы, содержащий главным образом осадочные сульфаты и т. д.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

Литература

1. А. И. Бродский. Химия изотопов. Изд-во АН СССР, 1956.
2. А. П. Виноградов. Изотопы кислорода и фотосинтез. Изд-во АН СССР, 1961.
3. А. П. Виноградов, В. А. Гриненко, В. И. Устинов. Изотопный состав соединений серы в Черном море.— Геохимия, 1962, № 10, 851.
4. А. П. Виноградов, М. С. Чупахин, В. А. Гриненко, А. В. Трофимов. Изотопный состав серы в связи с вопросом о возрасте пирита осадочного происхождения.— Геохимия, 1956, № 1, 96.
5. Ф. П. Ивановский, Р. С. Кальварская, Т. С. Бескова, М. П. Соколова. Исследование реакций изотопного обмена.— Ж. физ. хим., 1956, 30, 2353.
6. У. Олт. Изотопное фракционирование серы в геохимических процессах. Геохимические исследования. ИЛ, 1961.
7. А. В. Трофимов. Обмен и геологическая сохранность кислорода твердых карбонатов в водных растворах.— Докл. АН СССР, 1954, 98, 237.
8. Д. М. Чижиков, Б. З. Устинов. Изотопный обмен серы при сплавлении сульфидов металлов. Труды Ин-та металлургии, 1957, 1, 37.
9. W. U. Ault, J. L. Kulp. Isotopic geochemistry of sulfur.— Geochim. et cosmochim. Acta, 1959, 16, 20.
10. H. W. Feely, J. L. Kulp. The origin of Gulf Coast salt dome sulfur deposits.— Bull. Amer. Ass. Petrol. Geol., 1957, 41, 1802.
11. I. A. Kaplan, T. A. Rafter. Fractionation of stable isotopes of sulfur by *Thiobacillus*.— Science, 1958, 127, N 3297, 517.
12. I. A. Kaplan, T. A. Rafter, J. R. Hulston. Sulphur isotopes variations in nature. Pt. 8. Application to some biogeochemical problems.— N. Z. J. Sci., 1960, 3, N 2, 338.
13. H. G. Thode, A. G. Harrison, J. Monster. Sulphur isotope fractionation in early diagenesis of recent sediments of Northeast Venezuela.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1960, 44, 1809.
14. H. G. Thode, J. Macnamara, W. H. Fleming. Sulphur isotope fractionation in nature and geological and biological time scales.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, 3, 235.
15. H. H. Voge, W. F. Libby. Exchange reactions with radiosulphur.— J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 2474.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Г. Тод, Д. Монстер (Канада)

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В ЭВАПОРИТАХ И ДРЕВНИХ ОКЕАНАХ

Предыдущие исследования изотопов серы в природных образцах показали, что эвапориты и сульфаты океанической воды обогащены изотопом S^{34} по сравнению с метеоритами и магматическими породами [10, 1, 8]. Из анализа большого числа образцов океанической воды, взятых на разных глубинах из разных океанов, известно, что сульфат океанической воды удивительно однороден по изотопному составу серы, значение $\delta S^{34} = +20$ (обогащен на $20‰$ изотопом S^{34} по сравнению с метеоритной серой) [6, 2, 11].

Это означает, что в океанах и морях находится огромный резервуар сульфатной серы однородного изотопного состава; он определяет основной уровень, начиная с которого может происходить фракционирование изотопов серы. Сульфат морской воды участвует во многих широко распространенных процессах окисления — восстановления, которые протекают в морях и илах на дне океанов, и служат источником большого числа крупных сульфатных и сульфидных месторождений. Было показано [9, 4, 5, 3, 12], что фракционирование изотопов серы происходит при бактериальной редукции сульфатов; этот процесс в большом масштабе протекает в иловых отложениях мелководных морей. Сульфат морской воды был, вероятно, первичным источником серы нефтяных залежей морского происхождения. Во всех этих процессах, когда идет восстановление сульфата, может происходить фракционирование изотопов серы. Степень этого фракционирования можно определить путем сравнения отношений S^{32}/S^{34} восстановленного сульфида и сульфата морской воды.

Если мы хотим объяснить данные по распределению изотопов серы, полученные на материале древних осадков, мы должны иметь информацию о содержании изотопов серы в древних морях, из которых образовались осадки. Именно поэтому очень важно найти какой-то метод для определения содержания изотопов серы в морях в каком-то определенном промежутке геологического времени. Знание колебаний содержания S^{34} в морях, которые, видимо, происходят в течение геологического времени, интересно само по себе, а кроме этого, оно приводит к постановке ряда геохимических вопросов.

Нет оснований предполагать, что в какой-то определенной точке геологического прошлого сульфат океанической воды был менее однороден по изотопному составу, чем в настоящее время. Возникает вопрос относительно времени, которое потребовалось, чтобы произошли значительные изменения изотопного состава.

В осадочных породах древних бассейнов заключены воды, которые, как обычно полагают, являются остатками морской воды, захваченной

осадками во время их отложений. Однако изучение этих вод не может обеспечить надежными данными о древних морях, так как их трудно анализировать и имеются убедительные доказательства, что в осадках происходит фракционирование изотопов серы, обусловленное бактериальной деятельностью.

Правильный подход к проблеме определения содержания изотопов серы в древнем море был найден при изучении изотопного состава серы эвапоритов современных морей. Тот факт, что в настоящее время образуются морские эвапориты с отношением изотопов серы, близким к изотопному уровню сульфата морской воды, говорит в пользу такого подхода [2, 11].

Хорошо известно, что отложения ангидрита и гипса морского происхождения различного возраста содержат различные отношения изотопов серы [10, 2]. Так например, Олт и Кали [2] сообщили о диапазоне в $10^0/_{00}$ от одного геологического периода до другого (девон и верхний мел). Однако определение отношения изотопов серы в древнем океане по данным одновозрастных эвапоритов не так-то просто, так как было найдено, что имеется разброс величин δS^{34} и для эвапоритов одного и того же геологического периода.

Тод и др. [11] заинтересовались двумя вопросами: 1) какой процесс изотопного фракционирования ответствен за изменение изотопного отношения, наблюдаемое в эвапоритах определенного периода, 2) каким образом можно определить изотопное отношение океанической воды для определенного периода на основании изучения эвапоритов. Они предположили, что в больших, частично замкнутых, мелководных морях с прерывистой или постоянной связью с океанами образовавшиеся сульфаты эвапоритов либо должны иметь такое же содержание S^{34}, как в воде океана во время этого отложения (что наблюдается, например, при образовании эвапоритов в настоящее время), либо они должны показывать обогащение изотопом S^{34}, что обусловлено деятельностью бактерий. Согласно этим рассуждениям, эвапорит с самым низким содержанием S^{34} в определенный период времени должен больше всего отражать правильное содержание изотопов в морской воде этого времени. При этом допускается, что эвапориты произошли из морской воды, а доля сульфата, выделяющегося из пресной воды, поступающей в бассейн высыхающего моря, мала.

С целью определения отношения изотопов серы в различных древних морях и выяснения характера изменения этого отношения во времени было проведено детальное изучение распределения изотопов серы в эвапоритах приблизительно десяти бассейнов осадконакопления нескольких континентов.

Для бассейна Виллистон, Западная Канада, были собраны и проанализированы образцы как по разрезу, так и по простиранию осадков. Результаты этих исследований сообщаются ниже.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ПРОЦЕДУРА

Исследованные образцы эвапоритов состояли или из ангидрита или из гипса и известняка как наиболее обычной примеси. В большинстве случаев образцы эвапоритов не содержали пирита и примеси других сульфидов; поэтому не было необходимости выделять сульфат в виде $BaSO_4$. Чистые эвапориты восстанавливались поэтому непосредственно до H_2S смесью HJ, H_3PO_2 и HCl по методике, описанной Тодом и др. [11]. Образующийся H_2S превращался в Ag_2S, который затем сжигался в токе O_2 при высокой температуре, чтобы выделить SO_2 для масс-спектрального анализа. Прибор, использованный для настоящего исследования, описан нами ранее [11].

Изотопный состав образца выражен в обогащении изотопом S^{34} относительно стандарта, приготовленного из метеоритной серы, согласно формуле

$$\delta S^{34}{}_{00} = \frac{(S^{34}/S^{32})_{обр} - (S^{34}/S^{32})_{ст}}{(S^{34}/S^{32})_{ст}} \times 1000.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ

Эвапориты и морские сульфаты

Согласно Тоду и др. [11], можно ожидать целый ряд отношений изотопов серы для строго одновозрастных эвапоритов из разных бассейнов из-за изотопного фракционирования, которое происходит в ходе бактериального восстановления сульфатов. Степень этого фракционирования будет, конечно, зависеть от глубины бассейна, связи с океаном и, наконец, от степени круговорота серы в биологическом цикле.

Поскольку деятельность бактерий приводит к накоплению в остаточном сульфате изотопа S^{34}, то морские эвапориты будут иметь либо то же содержание изотопов, что и современный сульфат морской воды, либо будут обогащены S^{34}, причем обогащение зависит от степени бактериального восстановления. Поэтому принимается за очевидное, что для пласта любого морского эвапорита или серии одновозрастных пластов из различных бассейнов минимальное обогащение гипса и ангидрита изотопом S^{34} будет приближаться к истинному значению изотопного состава сульфата морской воды во время отложения эвапоритов. Изучение изотопов серы гипса из современных эвапоритов подтверждает этот вывод. Были изучены кристаллы гипса из коры на дне морского рукава Бокана де Виррила, узкого языка Тихого океана, который вдается в прибрежную пустыню Сечуру (Перу), и отношение изотопов серы в них сравнивалось с сульфатом воды в рукаве и океане. Изучались также образцы гипса, формирующегося на дне лагуны Мадре (побережье Техаса). Полученные результаты приведены в табл. 1. Из этих данных видно, что сульфат воды и в рукаве и в кристаллах гипса на дне рукава немного обогащен S^{34} по сравнению с исходным сульфатом из Тихого океана. Гипс в лагуне Мадре также немного обогащен S^{34} по сравнению с водой Мексиканского залива, причем обогащение варьирует от 0 до $4^0/_{00}$.

Эти результаты показывают, что в формирующихся в настоящее время эвапоритах соотношение изотопов серы часто почти такое же, как в сульфате воды современного океана, из которого эти эвапориты произошли. Ясно также, что некоторое изотопное фракционирование происходит в морских лагунах и что это приводит к некоторому обогащению сульфатов воды и отложений гипса изотопом S^{34}. В этом отношении имеются доказательства деятельности бактерий в обоих бассейнах отложения современных эвапоритов.

Миссисипские эвапориты

Образцы эвапоритов верхнего и среднего миссисипия были отобраны из четырех больших бассейнов осадконакопления. Краткое описание их сводится к следующему.

1. Верхний миссисипий, бассейн Виллистон. Эта залежь, находящаяся в Западной Канаде и США, как считается, сформировалась в бассейне внутреннего типа, простиравшемся между подвижной зоной Скалистых гор и стабильным Канадским щитом. Согласно Смиту и др. [7], он превратился из закрытого застойного водоема в открытое море и, в конце концов, в бассейн, из которого происходило образование эвапоритов в течение накопления формации позднего Каньон Мишен и вплоть до конца миссисипия.

Таблица 1

Содержание S^{34} в современных морских эвапоритах

Описание образца	Место отбора	δS^{34}, ‰
1. Морской рукав Бокана де Виррила в Перу		
Сульфат воды	Удаленные окончания рукава	+20,5 +20,2 +20,7
Сульфат иловой воды	Черный ил со дна рукава	+22,4 +21,4
Кристаллы гипса	Отложение на дне	+21,1
Сульфат воды современного океана	Тихий океан	+20,1
2. Лагуна Мадре на южном побережье Техаса		
Гипс	Песок лагуны; образован при испарении морской воды	+24,3
Гипс	Дно лагуны	+20,3 *
Сульфат океанической воды	Мексиканский залив	+20,1

* Результат Олта и Калпа [2].

2. Верхний миссисипий, бассейн Виндзор. Согласно Мак-Киллопу [6], эти эвапориты образовались в водоеме лагунного типа, отрезанном от моря рифом или баром в устье губы. Они одновозрастные с эвапоритами Чарлесс и Каньон Мишен бассейна Виллистон

3. Верхний миссисипий, бассейн Альберта. В Западной Канаде бассейн Альберта отделен от бассейна Виллистон северным продолжением свитграссовской антиклинали и южным продолжением северной батлетфордской антиклинальной складки 1958, однако нельзя сделать четкого различия между бассейнами Альберта и Виллистон.

4. Средний миссисипий, бассейн Иллинойс. Образцы, изученные из этой залежи по разрезу Сан-Луи — Сперджен, отобраны в Иллинойсе, Айове и Индиане. Формация Сан-Луи простирается по еще большему числу штатов: Кентукки, Канзас, Колорадо, Миссури и Небраска.

Для изучения изотопного состава серы ангидридов верхнего миссисипия было взято 107 образцов из эвапоритов бассейна Виллистон. В табл. 2 дано распределение изотопа S^{34} в пласте эвапорита формации Нижний Ратклифф из верхнего миссисипия на площади в 5000 *кв. миль*. Замечательное постоянство отношения изотопов серы в этом одном горизонте является, по-видимому, типичным. Аналогичное постоянство было обнаружено в пласте эвапоритов девона на площади свыше 200 тыс. *кв. миль*. Это постоянство подтверждает наблюдения Олта и Калпа [2] о, по существу, постоянном изотопном составе серы в любом данном горизонте в данном пласте эвапоритов.

В табл. 3 приведены данные распределения S^{34} в эвапоритах различных формаций верхнего миссисипия бассейна Виллистон. Для каждого случая дается число исследованных образцов, пределы полученных значений δS^{34} и минимальное обогащение изотопом S^{34}.

Аналогичные данные для взятых на разных глубинах образцов эвапоритов из бассейна Виндзор приводятся в табл. 4. Наконец, приводятся суммарные данные по распределению изотопа S^{34} в эвапоритах верхнего миссисипия из шести различных бассейнов осадконакопления. Разброс величин δS^{34} для различных пластов эвапоритов верхнего и среднего мисси-

Таблица 2

Содержание S^{34} в образцах ангидрита, собранных на большой территории из формации Нижний Ратклифф (миссисипий)

Местонахождение (к западу от 2)	δS^{34}, ‰	Отклонение от среднего	Местонахождение (к западу от 2)	δS^{34}, ‰	Отклонение от среднего
16—23—6—13	+19,2	+0,1	11—27—4—2	+18,8	—0,3
16—18—1—2	+18,9	—0,2	3—26—4—5	+18,7	—0,4
13—8—1—5	+19,0	—0,1	1—36—4—5	+18,6	—0,5
13—8—1—6	+19,1	0,0	7—21—4—6	+19,6	+0,5
9—23—2—2	+19,2	+0,1	8—20—4—12	+19,1	0,0
16—12—2—5	+20,4	+1,3	8—27—4—14	+19,9	+0,8
1—8—2—6	+18,6	—0,5	1—10—5—5	+18,7	—0,4
12—20—2—11	+18,6	—0,5	13—5—5—6	+18,5	—0,6
12—20—2—11	+19,3	+0,2	14—25—5—14	+19,4	+0,3
1—35—3—3	+17,8	—1,3	14—25—5—14	+19,6	+0,5
4—8—3—5	+18,6	—0,5	16—23—6—13	+19,2	+0,1
7—20—3—15	+20,6	+1,5			
			Среднее	+19,1	

Таблица 3

Содержание S^{34} в ангидрите из Виллистонского бассейна (верхний миссисипий)

Формация	Число образцов (из разных мест)	Область значений δS^{34}, ‰	Минимальное значение δS^{34}, ‰
Верхний Эвапорит	—	—	—
Средний Эвапорит, зона «В»	9	(+17,0) — (+18,2)	+17,0
Нижний Эвапорит	15	(+17,7) — (+19,3)	+17,7
Верхний Ратклифф	8	(+18,0) — (+19,3)	+18,0
Средний Ратклифф	16	(+18,3) — (+19,7)	+18,3
Нижний Ратклифф	22	(+18,5) — (+20,6)	+18,5
Миддл	21	(+16,5) — (+20,6)	+16,5
Каньон Мишен	5	(+17,0) — (+18,9)	+17,0

Таблица 4

Содержание S^{34} в эвапоритах Виндзорского бассейна

Место отбора	Число образцов (из разных мест)	Область значений δS^{34}, ‰	Минимальное значение δS^{34}, ‰
Новая Шотландия 1	23	(+13,8) — (+15,4)	+13,8
Нью-Брансуик	9	(+13,9) — (+15,0)	+13,9
Ньюфаундленд	7	(+14,2) — (+14,8)	+14,2
Новая Шотландия 2	14	(+13,7) — (+15,5)	+13,7

сии для шести бассейнов показан на диаграмме возрастной корреляции, рис. 1. Из этих данных ясно видно (рис. 1), что гипсовые и ангидритовые эвапориты соответствуют по вертикальному разрезу временно́му интервалу горизонта или формации, имеют диапазон изменения содержания S^{34}

1—6‰. Эти колебания, очевидно, отражают содержание S^{34} в бассейне из которого отлагались эвапориты, помимо этого они дают информацию об изменении условий в бассейне. Например, эвапориты Виллистонского верхнемиссисипского бассейна более обогащены S^{34}, чем одновозрастные морские эвапориты из Виндзорского бассейна. Это должно означать, что в Виндзорском бассейне происходило более интенсивное восстановление сульфатов за счет более энергичной бактериальной деятельности, что способствовало обогащению отлагавшихся эвапоритов изотопом S^{34}.

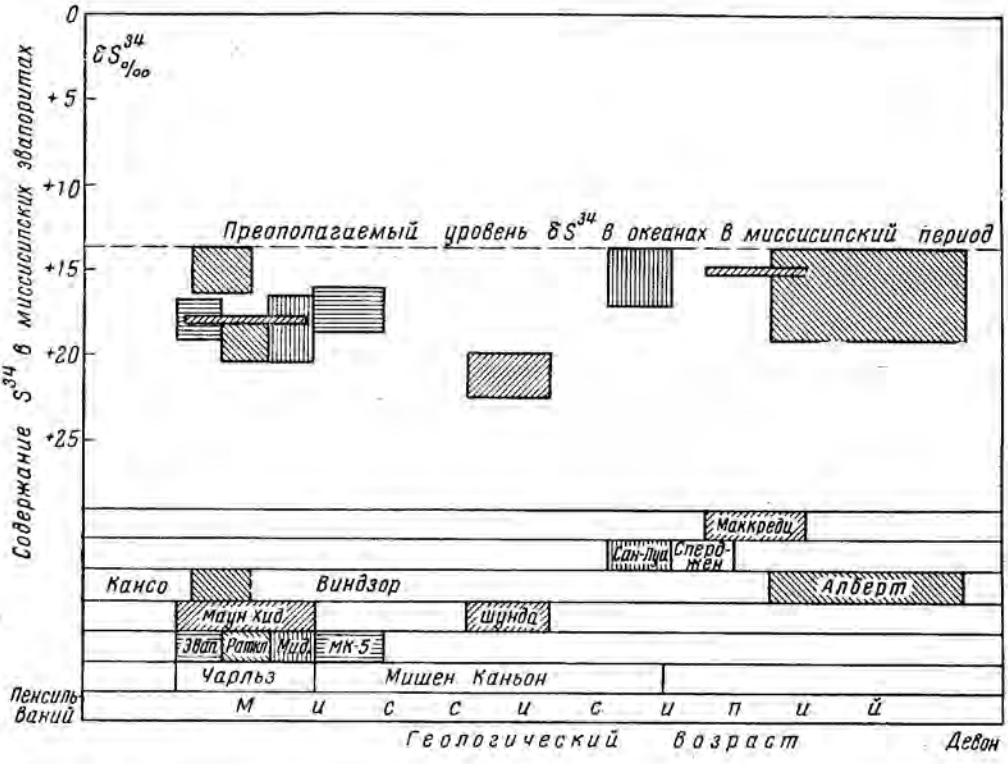


Рис. 1. Диаграмма, показывающая области значений в эвапоритах разных формаций миссисипи; построена на основании изучения различных бассейнов осадконакопления.

Эвап.— Эвапорит; Ратклиф — Ратклифф; Мид.— Миддл; МК-5 — Мишен Каньон 5

Степень обогащения S^{34} в этих эвапоритах будет зависеть от целого ряда факторов. Самый важный — общий масштаб биологической активности в бассейне. Мы знаем, что при бактериальной редукции сульфатов образующийся H_2S обедняется изотопом S^{34}, а остаточный сульфат обогащается этим изотопом. В замкнутом бассейне этот процесс приведет к тому, что чем большая часть сульфата будет восстановлена, тем больше остаточный сульфат обогатится S^{34}. Поэтому гипс, осажденный в последнюю стадию, может быть сильно обогащен изотопом S^{34}.

Однако в бассейне, имеющем постоянную или прерывистую связь с морем через бары или рифы, степень обогащения сульфатов изотопом S^{34} будет также зависеть: во-первых, от отношений притока морской воды к оттоку рассола, во-вторых, от пути и степени смешивания придонного рассола, обогащенного S^{34}, с привносимым сульфатом морской воды и, в-третьих, от скорости испарения воды и осаждения сульфата по сравнению с обменным потоком море — бассейн.

Моря верхнемиссисипского времени

Согласно Тоду и др. [11], образцы эвапоритов любого периода с самым низким содержанием S^{34} будут иметь изотопный состав серы, наиболее близкий к истинному для морей, из которых эти эвапориты образовались. Применяя этот принцип, можно видеть из рис. 1, что значение δS^{34}, приблизительно равное + 14‰,— наилучшая величина для древнего океана миссисипского периода. Может показаться, что содержание S^{34} в древних морях миссисипского периода оставалось довольно постоянным. В какой мере обогащение изотопом S^{34} эвапоритов формации Шунда из бассейна Альберта (рис. 1) отражает изменение в содержании S^{34} в морях того времени, точно неизвестно. Однако кажется вероятным, что это был в основном закрытый бассейн, в котором происходило значительное фракционирование изотопов серы, и эвапориты отражают содержание изотопов серы в сульфате бассейна. Этот вывод был бы подтвержден, если бы оказалось, что одновозрастные пласты эвапоритов в некоторых других бассейнах имеют минимальную величину δS^{34} — чаще $+14‰$, чем +20 (табл. 5).

Таблица 5

Содержание S^{34} в морских эвапоритах из разных бассейнов осадконакопления (миссисипский период)

Бассейн	Формация	Число образцов (из разных мест)	Область значений δS^{34}, ‰	Минимальная величина δS^{34}, ‰
Виндзор (Канадское приморье)	Виндзор	56	(+13,7) — (+16,5)	+13,7
Виллистон (Западная Канада)	От формации Верхний Чарльз до Каньон Мишен (МК-5) . .	107	(+16,8) — (+20,6)	+16,8
Альберта (Западная Канада)	Маунт Хед	2	+17,9	+17,9
То же	Шанда	2	(+20,0) — (+22,6)	+20,0
Иллинойс (Север — Центр США)	Сан-Луи (Иллинойс)	11	(+14,3) — (+17,0)	+14,3
То же	Сан-Луи (Айова)	1	+15,2	+15,2
» »	Сан-Луи (Индиана)	5	(+13,6) — (+17,3)	+13,6
Вирджиния — Западная Вирджиния	Маккреди	2	(+15,0) — (+15,3)	+15,0
Монктон (Новая Шотландия)	Альберта	5	(+13,9) — (+19,4)	+13,9

Пермские эвапориты

Изучены эвапориты верхней перми, образцы которых отобраны из бассейнов осадконакопления Англии, Голландии, Германии, Техаса и Нью-Мексико. Данные по распределению S^{34} в этих эвапоритах весьма показательны в том отношении, что, во-первых, размах величин δS^{34} в каждой группе образцов мал и, во-вторых, пределы изменения изотопного состава серы почти идентичны в каждой группе, взятой из самых различных мест в крупных бассейнах Западной Европы и Западной Америки. Суммарные данные по распределению S^{34} в образцах из верхней перми представлены в табл. 6.

Таблица 6

Содержание S^{34} в эвапоритах из разных бассейнов осадконакопления Западной Европы, Техаса и Нью-Мексико

Бассейны	Район	Число образцов (из разных мест)	Область значений δS^{34}, ‰	Минимальная величина δS^{34}, ‰
Западная Европа . . .	Англия	6	(+10,1)—(+11,2)	+10,1
» »	Нидерланды	16	(+9,7) — (+11,1)	+9,7
» »	Германия	9	(+10,2) — (+12,0)	+10,2
Запад США	Техасская Кастилия	8	(+9,6) — (+11,5)	+9,6

В наименее обогащенных образцах из различных групп величины δS^{34} лежат в пределах от 9,6 до 10,2‰ (табл. 6), показывая, что наиболее вероятной величиной δS^{34} для океана верхней перми является +10‰.

Полная серия образцов эвапоритов из Техаса и Нью-Мексико, представляющая верхнюю пермь (Верхний Очоа) и среднюю пермь (Гваделупа и Леонард), показала изменение значения δS^{34} от +10,6 до +13,0‰. В этой серии наблюдается тенденция к систематическому изменению изотопного состава со временем, причем обогащение изотопом S^{34} уменьшается при переходе от старых к более молодым эвапоритам.

Эвапориты от докембрия до третичного периода

Исследовано около 420 образцов гипса и эвапоритов из осадочных пород различного геологического возраста: от докембрийского до третичного и современного. Содержание S^{34} в этих образцах дано в табл. 7. В каждой группе одновозрастных эвапоритов приведено число исследованных образцов, изменение величин δS^{34} и минимальное обогащение изотопом S^{34}. Хотя приведенные результаты могли навести на мысль о возможности существенных изменений в изотопном составе серы в древних морях в течение одного геологического периода, например миссисипского (детальное распределение на кривой возраст — соотношение изотопов), мы решили изобразить на графике общие изменения (рис. 2). Некоторые возможные отклонения в пределах геологических периодов показаны пунктирной кривой.

Эвапориты перми особенно интересны потому, что изотопный состав их серы однороден и они дают ясное указание на содержание S^{34} в древних океанах этого возраста. Результаты показывают заметное изменение в содержании S^{34} в древних океанах между протерозоем и современным периодом (около 20‰). Общая картина заставляет предположить, что максимальное обогащение изотопом S^{34} происходило в кембрии ($\delta S^{34} = +28‰$), а минимальное — в перми ($\delta S^{34} = +9{,}7‰$).

ОБСУЖДЕНИЕ

Во многих пластах эвапоритов, даже в вертикальных разрезах небольших по мощности залежей, наблюдается значительное колебание изотопного состава серы. Из приведенных результатов следует, что эти флюктуации, происходящие в короткие промежутки времени, отражают изменения в отношении изотопов в бассейнах образования эвапоритов, а не

Таблица 7

Объединенные данные по содержанию S^{34} в эвапоритах различного возраста (гипсы и ангидриды от докембрия до наших дней)

Геологический возраст	Район	Число образцов	Область значений δS^{34}, ‰	Минимальная величина δS^{34}, ‰
Докембрий, серия Гренвилл, $\sim 1000 \cdot 10^6$ лет	Бельмэт, Нью-Йорк	2	(+14,5) — (+28,6)	+14,5
Докембрий, протерозой $> 635 \cdot 10^6$ лет	О-в Виктория, Сев.-Зап. Терр., Канада	2	(+14,6) — (+14,7)	+14,6
Кембрий, формация Миддл	Горы Франклин, Сев.-Зап. Терр., Канада	3	(+27,6) — (+31,1)	+27,6
Кембрий, формация Миддл	О-в Девон, Арктический архипелаг . . .	2	(+29,0) — (+30,0)	+29,0
Кембрий	Южная Австралия, пропласток в кембрийском известняке . . .	2	(+29,7) — (+30,0)	+29,7
Ордовик, формация Кнокс	Бассейн Иллинойс . . .	1	+23,6	+23,6
Ордовик, формация Джохим	Бассейн Иллинойс . .	1	+25,5	+25,5
Ордовик, формация Бикмэнтаун	Онтарио, Канада . . .	6	(+29,2) — (+35,8)	+29,2
Ордовик, формация Ред Ривер	Саскачеван	4	(+24,5) — (+27,6)	+24,5
Силур (Кайюган), формация Селайн (или эквивалентная)	Онтарио, Огайо, Мичиган, Пенсильвания, Нью-Йорк, Западная Вирджиния	31	(+24,2) — (+28,8)	+24,2
Нижний девон (Элк Пойнт, Детройт Ривер, Васипиникон, Даусон Бэй, Прериа Эвапоритс, Виннипегозис)	Саскачеван, Онтарио	19	(+16,7) — (+19,9)	+16,7
Средний девон (Вудбенд, Дьюпероу, Биверхилл Лейк, Саурис Ривер, Ледак)	Виллистон и Альберта	34	(+22,4) — (+30,9)	+22,4
Верхний девон (Три Фокс, Ниску, Потлэч)	Виллистон, Канада	4	(+22,3) — (+25,7)	+22,3
Миссисипий (Сан-Луи), Сперджен, Маккреди	Айова, Иллинойс, Индиана	20	(+13,9) — (+18,7)	+13,9
Миссисипий, формация Альберта	Новая Шотландия . . .	5	(+13,9) — (+19,4)	+13,9
Верхний миссисипий от Чарльз до Каньон Мишен (МК-5)	Виллистон	107	(+16,8) — (+20,6)	+16,8
Верхний миссисипий	Виндзор, побережье Канады	56	(+13,7) — (+16,5)	+13,7
Нижний пенсильваний, формация Амзден	Монтана (Лима и Хет)	3	(+17,6) — (+18,6)	+17,6
Средний пенсильваний (формация Де Мойн)	Нью-Мексико	1	+13,7	+13,7
Средняя пермь (Гваделупа и Леонард)	Техас, Нью-Мексико	14	(+10,6) — (+13,0)	+10,6
Верхняя пермь. (Очаа или эквивалентная)	Западная Европа (Англия, Нидерланды, Германия), США (Техас, Нью-Мексико)	47	(+9,6) — (+12,0)	+9,6

Таблица 7 (окончание)

Геологический возраст	Район	Число образцов	Область значений δS^{34}, ‰	Минимальная величина δS^{34}, ‰
Нижний триас (Верхний Бантер, Рот)	Нидерланды	4	(+25,1) — (+27,6)	+25,1
Верхний триас (Кейпер)	Англия	4	(+13,1) — (+13,7)	+13,1
Юра, формация Ветроус	Саскачеван	3	(+19,3) — (+21,0)	+19,3
Юра, формация Джипсум Спрингс	Уайоминг	1	+15,4	+15,4
Юра, формация Хит	Кувейт	1	+18,6	+18 6
Нижний мел	Миссисипи (ангидрит Ферри Лайк)	4	(+15,8) — (+16,5)	+15,8
Верхний мел, формация Тайарат	Кувейт	1	+22,7	+22,7
Третичный — палеоцен формация Кедар Кейс	Флорида, Форт Мейерс на Западном побережье	10	(+19,0) — (+20,3)	+19,0
Третичный — эоцен, формация Радума	Кувейт	1	+22,1	+22,1
Третичный — эоцен, формация Рас; средний эоцен, Флорида	Кувейт, Флорида . . .	11	(+20,2) — (+24,3)	+20,2
Современные эвапориты	Лагуна Мадре, Техас, Бокана Виррила, Перу	9	(+20,2) — (+24,3)	+20,2
Современный океан (среднее)				+20,1

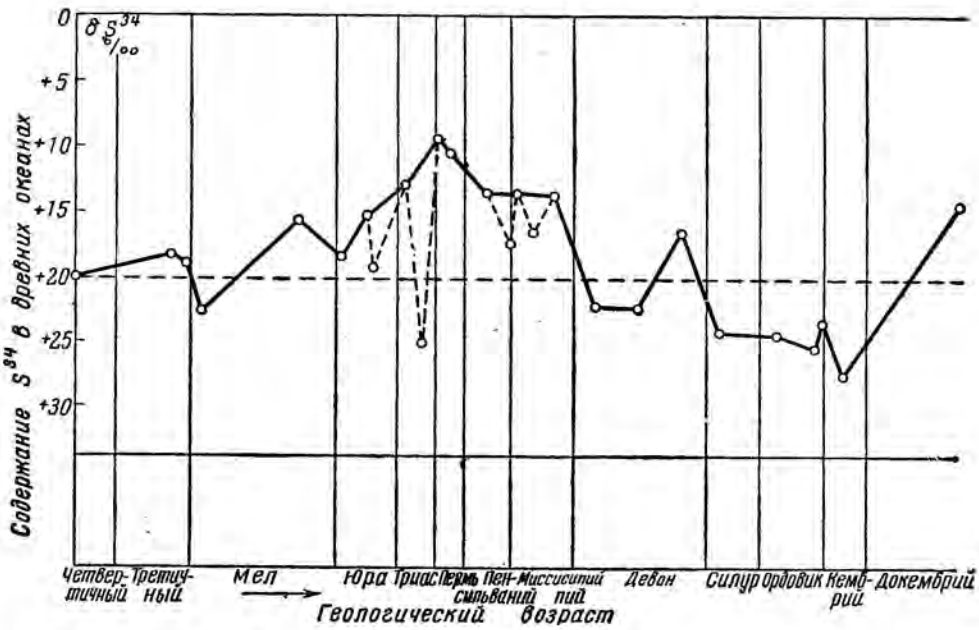


Рис. 2. Содержание S^{34} в древних океанах; найдено в результате исследования морских эвапоритов ($CaSO_4$)

в океане. Тот факт, что встречаются одновозрастные залежи эвапоритов, имеющие одно и то же минимальное значение δS^{34}, но очень различные максимальные величины δS^{34}, заставляет предположить, что содержание изотопов серы в океанах в эти определенные периоды времени оставалось довольно постоянным, тогда как изотопный состав сульфатов в разных внутренних морях претерпевал значительные изменения. Однако очевидно, что изотопный состав океанической воды изменялся в течение более длительных периодов времени. В период до и после перми эти изменения выражены довольно четко.

Чтобы точно определить изотопный состав серы для какой-то точки геологического времени, необходимо исследовать много одновозрастных эвапоритов из весьма удаленных друг от друга бассейнов осадконакопления. Только при наличии значительного количества подобного рода данных мы сможем определить, в какой мере изменения в отношении изотопов серы в местных пластах эвапоритов отражают изотопный состав сульфатов в океане того времени.

Выводы

1. В настоящее время в морских лагунах образуются гипсовые эвапориты, изотопный состав серы в которых почти идентичен с составом сульфата океана, т. е. сульфатом, из которого они образовались. Некоторые образцы показывают обогащение изотопом S^{34} по сравнению с современным сульфатом морской воды, что указывает на деятельность бактерий и фракционирование изотопов. По-видимому, эти данные подтверждают предположение о том, что морские эвапориты либо имеют то же отношение изотопов, как и сульфат воды океана того же возраста, либо они обогащены S^{34}.

2. В тонком горизонтальном слое гипсового или ангидритового эвапорита, занимающего большую площадь бассейна осадконакопления, изотопный состав серы поразительно однороден.

3. В пределах горизонта или формации на территории одного бассейна наблюдаются флюктуации в содержании S^{34} эвапоритов от пласта к пласту на различных глубинах. Эти изменения в течение довольно небольшого промежутка времени отражают скорее отношение изотопов серы в бассейнах осаждения эвапоритов, чем в океане того времени. Тот факт, что минимальные значения δS^{34} одновозрастных эвапоритовых пластов из далеко расположенных осадочных залежей совпадают, в то время как максимальные величины значительно варьируют, убедительно указывает на то, что изотопный состав сульфатов в бассейнах изменялся быстрее, чем в крупном резервуаре — мировом океане.

4. Результаты убедительно показывают, что содержание S^{34} в океане изменялось со временем, причем общее изменение составляло от докембрия до наших дней по меньшей мере $20^0/_{00}$.

5. Изменения в содержании S^{34} в сульфате океана являются отчасти циклическими. Максимальное обогащение произошло в кембрии, а минимальное — в перми. Это указывает на то, что эти изменения были обусловлены несколькими факторами. Очевидно должны быть процессы, приводящие как к обогащению сульфатов изотопом S^{34}, так и к их обеднению, что сказывается на изменении содержания S^{34} в сульфате океана за длительный период времени.

Университет Мак Мастер, Хамильтон, Онтарио

Литература

1. А. В. Трофимов. Изотопный состав серы в метеоритах и земных объектах.— Докл. АН СССР, 1949, 66, 181—184.
2. W. U. Ault, J. L. Kulp. Isotope geochemistry of sulphur.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, 16, p. 201—235.
3. A. G. Harrison, H. G. Thode. Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies.— Trans. Faraday Soc., 1958, 54, Pt 1, p. 84.
4. G. E. Jones, R. L. Starkey, H. W. Feely, J. L. Kulp. Biological origin of native sulphur in salt domes of Texas and Louisiana.— Science, 1956, 123, p. 1124—1125.
5. G. E. Jones, R. L. Starkey. Fractionation of stable isotope of S by microorganisms and their role in deposition of native sulfur.— Appl. Microbiol., 1957, 5, p. 111—118.
6. J. H. McKillop. Gypsum in Newfoundland, Province of Newfoundland. Dept. of Mines and Resources, Mines Branch, Mineral Resources Rept, N 1, St. John's Newfoundland, 1959.
7. G. W. Smith, G. E. Summers, D. Washington, J. L. Lee. Mississippian oil reservoirs in Williston basin. «Habitat of Oil». L. G. Weeks (ed.). Sympos. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, p. 149—177, Tulsa, 1958.
8. A. Szabo, A. Tudge, J. Macnamara, H. G. Thode. The distribution of S^{34} in nature and the sulfur cycle.— Science, 1950, 111, p. 464.
9. H. G. Thode, H. Kleerekoper, D. McElcheran. Isotope fractionation in the bacterial reduction of sulphate.— Research, 1951, 4, p. 581—582.
10. H. G. Thode, J. Macnamara, C. B. Collins. Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance.— Canad. J. Res., 1949, 27, p. 361—373.
11. H. G. Thode, J. Monster, H. B. Dunford. Sulphur isotope geochemistry.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, 25, p. 159—174.
12. N. A. Yeremenko, V. L. Mekhtiyeva. The role of microorganisms in fractionation of stable sulfur isotopes. Geochemistry (English translation),1961, p. 196—203.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

В. Л. Мехтиева, Р. М. Кондратьев, М. Н. Чурмантеева

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В ПРОЦЕССЕ БАКТЕРИАЛЬНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время является общепризнанной первостепенная роль микроорганизмов во фракционировании стабильных изотопов серы.

Ранние работы Тода [20] показали, что сульфатредуцирующие бактерии обладают избирательной способностью по отношению к легким изотопам S^{32}. В более поздней работе Харрисона и Тода [15] эти данные были подтверждены и также было найдено, что интенсивность фракционирования обратно пропорциональна скорости редукции сульфатов и зависит от концентрации последних (при их очень незначительном содержании в среде).

Джонс и Старки [14] показали, что скорость редукции сульфатов, равно как и их концентрация, контролирует степень фракционирования. Температура влияет постольку, поскольку она действует на скорость процесса.

Исходя из результатов упомянутых выше экспериментальных работ, ряд авторов [1, 2, 9, 11, 21, 22, 23, 24] сделали попытки объяснить некоторые природные явления. Их работы наглядно свидетельствуют о пользе применения изотопного метода для изучения седиментационных процессов. Однако упомянутые исследования страдают существенным недостатком: все они опираются на вывод о наличии изотопного эффекта лишь на одной ступени биологического цикла серы, а именно: на стадии восстановления сульфатов до сульфидов. В действительности дело обстоит значительно сложнее. До настоящего времени среди ученых-геохимиков как за рубежом, так и в Советском Союзе господствовал взгляд об отсутствии сколько-нибудь заметного фракционирования изотопов при бактериальном окислении серы и ее производных. Даже в недавних работах двух крупнейших ученых-геохимиков — Тода и А. П. Виноградова — авторы в своих рассуждениях опираются на положение об отсутствии селекции изотопов при бактериальном окислении серы.

Это убеждение сложилось под влиянием работ Джонса и Старки [14]. Изучая состав сульфата, образовавшегося при окислении элементарной серы автотрофными тиобактериями, эти авторы не обнаружили фракционирования при окислении от 2,6 до 67,1% серы в культуральной среде.

Результаты работ Джонса и Старки противоречат данным Каплана и Рафтера [16]. В опытах последних продукты окисления H_2S культурой тионовых бактерий *Thiobacillus concretivorus* — сера и сульфаты — были обогащены легкими изотопами S^{32}. При чисто химическом окислении H_2S образующиеся сульфаты были обогащены S^{34}, т. е. процесс имел обратную

направленность, чем при участии бактерий. Из полевых наблюдений Каплана и Рафтера следует, что кристаллы гипса, окружающие гнезда серы и образовавшиеся, по их мнению, микробиальным путем, обогащены [1] изотопом S^{34}.

Однако экспериментальная проверка справедливости этого положения показала, что даже при 200° изотопного обмена между H_2S и SO_4^{2-} не происходит [3], наблюдается противоречие между экспериментальными данными и результатами исследования природного материала.

Более обширные исследования, проведенные этими же авторами [17] представляют убедительные доводы в пользу существования изотопного эффекта на определенных этапах бактериального окисления серы и ее производных.

В процессе окисления $H_2S \rightarrow S^0 \rightarrow SO_4^{2-}$ чистой культурой автотрофного хемосинтезирующего микроорганизма *Thiobacillus concretivorus* происходило селекционирование легкого изотопа S^{32}, причем δS образовавшейся серы (по отношению к исходному) составляло в среднем — 4,6‰, а образовавшегося сульфата — 7,5‰. При окислении элементарной серы бактериями того же рода подобного эффекта обнаружить не удалось.

При окислении сульфидов фотосинтезирующими пурпурными бактериями из рода *Chromatium* отмечалось накопление в окисленных соединениях тяжелого изотопа S^{34}. Процесс окисления пурпурными бактериями происходит в два этапа: вначале S^{2-} окисляется до S^0, причем элементарная сера накапливается внутри бактериальных клеток; позднее S^0 окисляется до S^{6+}. Первичный этап, по-видимому, происходит без заметного фракционирования, второй — с преимущественной селекцией тяжелого изотопа серы. Авторы работы допускают возможность обогащения внутриклеточной серы легким изотопом S^{32}.

При окислении тиосульфата пурпурными бактериями конечный продукт (SO_4^{2-}) обогащался S^{34} на 3,2‰ по сравнению с исходным. В последней работе Каплана и Риттенберга [18] подтверждена селекция S^{32} при окислении H_2S до SO_4^{2-} хемосинтезирующей бактерией *Thiobacillus concretivorus*.

При окислении H_2S пурпурными бактериями *Chromatium* sp. S^{34} накапливался лишь в промежуточном продукте — политионате, в конечном же продукте — SO_4^{2-} — не отмечалось преобладания какого-либо из изотопов. При восстановлении SO_4^{2-} дрожжами *S. cerevisial* происходило значительное (δ 34,0—41,0) обогащение образующегося H_2S легким изотопом. Следует отметить, что как при окислении, так и при восстановлении элементарной серы бактериями заметного фракционирования изотопов не наблюдалось. Авторы считают, что отсутствие значительного изотопного эффекта при метаболизме серы свидетельствует о том, что группы атомов переходят через клеточные стенки без сколько-нибудь заметного кинетического эффекта и сера, входящая в клетки, метаболизируется до сульфата без равновесия между наружной и внутренней свободной серой.

Из приведенного выше краткого обзора экспериментальных работ по бактериальному окислению серы и ее производных можно сделать ряд весьма существенных для геохимии серы выводов.

---

[1] По данным ряда авторов [18, 19, 20, 25], между раствором сульфатов и газообразным H_2S происходит обмен изотопов серы по следующей схеме:

$$\underset{\text{газ}}{H_2S^{34}} + \underset{\text{раствор}}{S^{32}O_4^{2-}} \rightleftarrows \underset{\text{газ}}{H_2S^{32}} + \underset{\text{раствор}}{S^{34}O_4^{2-}},$$

для которой константа равновесия $K = 1{,}074$ при 25°. Эта реакция показывает, что при равновесных условиях S^{34} будет концентрироваться в сульфате больше на 7,4%, чем в H_2S.

Прежде всего необходимо пересмотреть господствовавшее ранее в среде геохимиков представление об отсутствии заметного изотопного эффекта при бактериальном окислении серы и ее производных. По-видимому, на определенных этапах окисления H_2S до SO_4^{2-} тионовыми и пурпурными серобактериями имеет место значительное фракционирование изотопов, причем направленность процесса различна в зависимости от того, какая группа микроорганизмов участвует в окислении.

Вопрос о фракционировании изотопов при бактериальном окислении элементарной серы пока еще остается открытым. Либо на этом этапе оно отсутствует вообще, либо для его выявления требуются особые условия.

Данных о характере фракционирования при окислении серы и ее производных тионовыми бактериями в анаэробных условиях за счет связанного кислорода нитратов в литературе нет, однако с большой степенью вероятности можно допустить наличие селекции S^{32}, аналогичной селекции при окислении этих соединений за счет свободного кислорода. Нужно сказать, что по мере накопления фактического материала о характере изотопного фракционирования в процессе биологического круговорота серы в природе интерпретация распределения стабильных изотопов серы в природных объектах очень усложняется.

Если ранее считалось твердо установленным, что при восстановлении сульфатов микроорганизмами образуется только облегченный H_2S, то в работах Джонса и Старки [14], Еременко и Мехтиевой [8] было показано, что при определенных условиях образующийся H_2S может быть обогащен S^{34}. Следовательно, при редукции сульфатов в природных замкнутых усыхающих водоемах или в нефтяных пластовых водах с застойным режимом в седиментационных породах могут накапливаться сульфиды не только облегченного, но и утяжеленного состава.

Если ранее ученые исходили из отсутствия фракционирования при биогенном окислении серы и ее производных, то теперь при геохимических выводах необходимо считаться с возможностью значительного изотопного эффекта и притом разнонаправленного. При этом необходимо учитывать и особенности экологии микроорганизмов, принимающих участие в окислении серы.

Тионовые бактерии — убиквисты — очень широко распространены в природе — в почвах, природных поверхностных водах всех степеней солености, морских осадках, осадочных породах, подземных водах. Они участвуют в окислении восстановленных соединений серы как в присутствии, так и в отсутствие свободного кислорода, используя нитраты в качестве акцептора электронов, и развиваются в широком диапазоне величин pH и Eh. Результаты их жизнедеятельности должны очень сильно влиять на изотопный состав различных форм серы в земной коре.

«Идеальная» тионовая бактерия может окислять сульфид, элементарную серу и тиосульфат (или тетратионат) до сульфата [9]; термин «идеальная» применен потому, что не все штаммы тионовых бактерий могут окислять перечисленные соединения. Путь окисления сульфида в клетке идеальной тионовой бактерии можно изобразить следующей схемой:

$$SH^{1-} \rightarrow \quad S^0 \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} \quad \rightarrow SO_4^{2-}$$

сульфид — сера — тиосульфат — тетратионат — сульфат

Экология пурпурных серобактерий резко отличается от экологии тионовых, так как первые нуждаются в солнечном свете и строго анаэробных условиях. Область их распространения в настоящее время значительно уже, нежели у тионовых, они встречаются главным образом в водоемах с застойным режимом, придонная часть которых заражена сероводородом, на незначительных глубинах, куда проникает солнечный свет. В тех участках мелководных водоемов, где существуют анаэробные

условия и происходит восстановление сульфатов, параллельное окисление сульфидов и H_2S осуществляют главным образом фотосинтезирующие бактерии [1]. Фотосинтезирующие бактерии, по мнению ряда авторитетных ученых, являются одними из древнейших на Земле. На первых этапах развития Земли, когда атмосфера была, по-видимому, лишена или почти лишена молекулярного кислорода, были развиты организмы, близкие по своей физиологии к пурпурным бактериям, т. е. обладавшие способностью фотолитически расщеплять воду примерно так же, как это делают современные фотосинтезирующие бактерии.

Таким образом, если в настоящее время фотосинтезирующие бактерии имеют довольно ограниченный ареал, то некогда они были распространены повсеместно и следы их геологической деятельности неизбежно должны были отразиться на изотопном составе серусодержащих минералов древнейших осадочных пород.

Геохимическая интерпретация распределения стабильных изотопов серы усложняется также и тем, что в окислительных условиях, наряду с бактериальным, имеет место и химическое окисление серы и ее производных. Правда, скорость его несравненно меньше, чем микробиального, однако не считаться с ним нельзя.

Для выявления наличия и направленности изотопного эффекта на различных стадиях круговорота серы, наиболее перспективным является путь моделирования в лабораторных условиях различных природных процессов. Изучение природных объектов не может дать окончательного решения вопроса, так как в естественных условиях нельзя точно установить, какие именно факторы были ответственны за тот или иной процесс. Между тем вопрос этот чрезвычайно важен для правильной геологической интерпретации изотопного состава серусодержащих минералов и для воссоздания их геохимической истории.

Для решения некоторых вопросов, связанных с распределением стабильных изотопов серы при окислительных бактериальных процессах, протекающих одновременно (как это зачастую имеет место в природе), авторами были проведены три серии модельных опытов.

Изучалось распределение стабильных изотопов серы в процессе микробиального восстановления сульфатов при их постоянном поступлении в среду в условиях затрудненной аэрации.

Подобной обстановкой характеризуются водоносные пласты, обогащенные органическим веществом (например, нефтяные пластовые воды), залегающие на глубинах до 1000 *м* и соприкасающиеся с толщами сульфатизированных пород.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ [2]

Опыты проводили в сосудах-реакторах объемом в 3 и 5 *л*. В первых двух опытах сосуды были заполнены до половины фарфоровыми шариками, третий опыт проводили без шариков. Оставшийся объем сосудов на $^2/_3$ заполняли модифицированной средой Ван-Дельдена [3] и заражали накопительной культурой сульфатредуцирующих бактерий. После зара-

[1] О масштабе совершаемых ими превращений можно судить по данным Батлина и Постгейта [11]. Они сообщают, что в одном небольшом озере в Кирепаике ежегодно накапливается около 100 *т* элементарной серы, которая образуется, по их мнению, за счет деятельности фотосинтезирующих бактерий.

[2] Постановка и проведение опытов, а также микробиологические и биохимические исследования осуществлялись В. Л. Мехтиевой. Масс-спектрометрические определения проводились под руководством Р. М. Кондратьева, подготовка образцов SO_2 для масс-спектральных исследований — под руководством М. Н. Чурмантеевой.

[3] Состав среды: $(NH_4)_2HPO_4$ — 1,0 *г*; $MgSO_4$ — 1,0 *г*; K_2HPO_4 — 0,5 *г*; лимоннокислый натрий — 1,0 *г*; $FeCl_2$ — следы; NaCl — 30 *г*; раствор микроэлементов (по Майкледжону) — 1,0 *мл*.

жения из реактора откачивали воздух насосом Комовского, сосуд заполняли водородом [1] и герметизировали. В реактор ежедневно приливали в одно и то же время определенную порцию свежей среды и такое же количество сливали. В начале выпускали из нижнего тубуса *Д* (рисунок) отработанную среду, затем через делительную воронку *Б* приливали свежую. Во время всех манипуляций давление внутри реактора уравнивали водородом (или азотом), поступающим из газометра через трубку *А*.

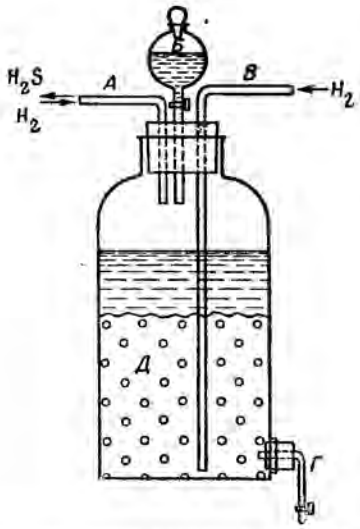


Схема устройства сосуда-реактора, в котором проходила биогенная редукция сульфатов

А — трубка для откачки H_2S и уравнивания давления при выпуске жидкости; *Б* — делительная воронка для приливания среды; *В* — трубка для продувания среды водородом или азотом; *Г* — трубка для слива отработанной среды; *Д* — фарфоровые шарики

Из отработанной среды количественно извлекали свободным H_2S, после чего среду подкисляли HCl, сульфиды разлагались, и выделяющийся H_2S откачивали в отдельный барботер. Через определенные периоды откачивали свободный H_2S из всего объема жидкости реактора. Для этого в течение 2 час. через реактор через трубку *В* пропускали водород, увлекавший за собой (через трубку *А*) сероводород. Все опыты по биогенной редукции сульфатов проводили при комнатной температуре, без термостата.

Сероводород количественно улавливался системой барботеров, заполненных насыщенным раствором уксуснокислого свинца. Осадок PbS отфильтровывали, отмывали на фильтре дистиллированной водой до исчезновения иона Pb^{2+}, затем промывали 96-процентным спиртом, подсушивали при 70° в вакуум-сушильном шкафу. Серу на изотопный состав исследовали на масс-спектрометре в виде SO_2. Из сульфидов свинца ее переводили в SO_2 сжиганием с окисью меди CuO или с окисью свинца PbO по методу В. А. Гриненко.

---

[1] Водород получали в аппарате Киппа воздействием HCl на цинк или в круглодонной колбе при реакции алюминия и KOH, пропускали через промывалки с дистиллированной водой и щелочным раствором пирогаллола и хранили в газометре над щелочным раствором пирогаллола.

Серу сульфатов переводили в образец SO_2 для масс-спектрального изотопного анализа по схеме:

$$MeSO_4 \xrightarrow[\text{восстановление}]{} H_2S \rightarrow MeS \xrightarrow[\text{сожжение с окисью меди или свинца}]{} SO_2.$$

Восстановление сульфатов производилось с помощью Sn-ортодифосфорной кислоты по несколько видоизмененной методике И. И. Волкова и Э. А. Остроумова [5]. Навеска сульфата для восстановления берется из расчета 0,022 *г* серы. Образующийся при восстановлении H_2S осаждается в виде сульфида цинка, свинца или кадмия. Дальнейшая обработка сульфида происходит по схеме В. А. Гриненко [7].

Определение соотношения изотопов серы производили на масс-спектрометре типа МС-2 компенсационным методом с точностью до $\pm$ 0,03%. Определяли процентное отклонение изотопного состава образца от изотопного состава стандарта, условно обозначенное в таблицах *a*.

$$a = \frac{S^{32}/S^{34}_{обр} - S^{32}/S^{34}_{ст}}{S^{32}/S^{34}_{ст}} \times 1000.$$

a со знаком + обозначает обогащение образца S^{34}, *a* со знаком — обозначает обогащение S^{32} по отношению к стандарту.

Реакторы были хорошо герметизированы; все манипуляции по смене жидкости производили в атмосфере водорода или азота. Кислород вводили в реактор только со свежими порциями среды: после стерилизации среда хранилась в лаборатории в склянках под ватной пробкой; в каждых 100 *мл* среды в этих условиях при 20° растворено около 0,104 *мл* O_2 (приведено к 760 *мм рт. ст.* при 0°). Так как реакторам был задан различный режим водной среды и в проведении опытов имелись некоторые методические отличия, ход и результаты целесообразно изложить для каждого опыта отдельно.

В реактор № 1 объемом 3 *л* была внесена накопительная культура сульфатредуцирующих бактерий, выделенная из сероводородной воды, бьющей из штольни на Бориславском озокеритовом месторождении. Через несколько дней после внесения инокулюма среда потемнела, на фарфоровых шариках появились темные точки колоний сульфатредуцирующих бактерий. Через 8—10 дней среда приобрела интенсивный черный цвет.

Таблица 1

График проведения опыта № 1
(Начат 5 марта 1961 г.)

Число	Объем меняемой ежедневно среды, *мл*	Дата выкачки свободного H_2S из всего реактора	Примечание
15.III—28.III	100	18.III — 25.III	Начиная с 8.IV, производили ежедневно выкачку свободного и «связанного» H_2S из отбираемых порций среды и осаждение остаточного сульфата
29.III—15.III	200	1.IV — 8.IV	
16.IV—22.IV	300	22.IV	
23.IV—29.IV	400	29.IV	
30.IV—7.V	500	7.V	
8.V—13.V	700		
14.V	900		
15.V	1000		
16.V—19.V	1000 (полная смена среды)		

Таблица 2

Количество и изотопный состав соединений серы, образовавшихся в опыте № 1

Число	Объем приливаемой среды, *мл*	Сера свободного H_2S			Сульфидная сера			Осадок нерастворимых сульфидов			Примечание
		вес осадка PbS, *г*	a по отношению к стандарту, ‰	a по отношению к исходному сульфату, ‰	вес осадка, PbS, *г*	a по отношению к стандарту, ‰	a по отношению к исходному сульфату, ‰	вес осадка PbS, *г*	a по отношению к стандарту, ‰	a по отношению к исходному сульфату, ‰	
18.III	100	0,0375	−1,0	−4,0	—	—	—	—			Из всего реактора
25.III	100	0,2149	+7,35	+4,35	—	—	—	—			»
1.IV	200	0,2689	+4,5	+1,5	—	—	—	—			»
8.IV	200	0,3508	+5,4	+2,4	—	—	—				»
15.IV	200		+6,4	+3,4	—	—	—				
10.IV — 14.IV	200	0,3126	+5,5	+2,5	0,4867	+7,9	+4,9				Из отработанной среды
17.IV — 22.IV	300	0,4073	+5,9	+2,9	0,661	+2,6	−0,4				»
22.IV	300	0,3325	+4,6	+1,6	—	—	—				Из всего реактора
24.IV — 27.IV	400	0,9615	+6,1	+3,1	0,6071	+21,2	+18,2				Из отработанной среды
29.IV	400	0,3585	+8,2	+5,2	—	—	—				Из всего реактора
3.V — 5.V	500	0,8942	+34,6	+31,6	0,6148	+34,2	+31,2				Из отработанной среды
8.V — 12.V	700	—	—	—	0,5804	+24,9	+21,9	0,1551	+4,5	+1,5	»
16.V	Полный обмен	1,0234	+11,0	+8,0	—	—	—				Из всей среды
17.V	»	0,9907	+5,7	+2,7	—	—	—				»
18.V	»	1,0240	+10,1	+7,1	—	—	—				»
19.V	»	1,0047	+14,8	+11,8	—	—					»
15.V — 20.V	»	—	—	—	0,6254	+13,7	+15,4	0,3841	+3,0	0	»
20.V	»	0,6755	+17,3	+14,3	—	—	—				Из всего реактора
30.IV — 6.V	Остаточный сульфат	—	+10,0	+7,0	—	—	—				
7.V — 12.V	»	—	+8,7	+5,7	—	—	—				
Сера, образовавшаяся на стенках сосуда			+1,3	−1,7							
Исходный $MgSO_4$			+3,0								

В реакторе № 1 было намечено обменивать ежедневно все возрастающие количества среды — от 100 *мл* в начале опыта, до полной смены всей среды в конце (1100 *мл*). Опыт продолжался 76 дней, редукция сульфатов проходила чрезвычайно активно, жидкость в сосуде была интенсивно черного цвета с большим количеством взвешенных частиц. На поверхности среды образовалась беловато-желтая пленка, состоящая в значительной степени из мельчайших крупинок серы.

Ниже приводится график проведения опыта (табл. 1) и его результаты (табл. 2).

20.V опыт снят. 20.V в реакторе произведена многократная выкачка газа, с 15.III по 8.IV проводили только выкачку свободного H_2S из всего реактора (с продуванием водородом). Начиная с 8.IV помимо этого ежедневно выкачивался свободный и «связанный» H_2S из отработанной среды, и осаждался остаточный сульфат [1].

Свободный H_2S извлекали продуванием водородом с подогревом; после его извлечения горячую жидкость подкисляли HCl и из нее выкачивали так называемый «связанный» сероводород, т. е. H_2S, образующийся при разложении сульфидов.

Реактор № 2, объемом 6 *л*, был до половины заполнен фарфоровыми шариками, а оставшийся объем — на $^2/_3$ — стерильной средой Ван-Дельдена [2]. Для заражения была использована культура сульфатредуцирующих бактерий, выделенная из органогенного черного песка, отобранного у побережья о-ва Куба. Методика постановки опыта и отбора проб для анализа та же, что и в предыдущем опыте.

Содержимое реактора быстро почернело, общий вид его свидетельствовал об интенсивном развитии процесса.

Опыт был начат 22.XII; первая выкачка газа произведена 4.III. Реактору № 2 было решено задать постоянный режим водной среды, т. е. в течение длительного периода времени количество сменяемой среды должно было быть неизменным. График проведения второго опыта приводится ниже (табл. 3).

Таблица 3

График проведения опыта № 2
(Начат 22 декабря 1960 г.)

Число	Объем сменяемой ежедневно среды, *мл*	Дата выкачки свободного H_2S из всего реактора
4.III	150	4.III
6.III — 27.III	100	10.III, 18.III, 25.III, 8.IV, 15.IV
28.III — 22.IV	200	29. IV, 6.V, 13.V, 22.V

22.V опыт снят, выкачан свободный H_2S из всей среды, черный осадок на шариках разрушен HCl, освободившийся H_2S уловлен в отдельном барботере. В фильтрате, освобожденном от черного осадка, H_2S почти не оказалось.

Во время опыта внешний вид реактора № 2 отличался от реактора № 1. Среда была прозрачная, без взвешенных темных частиц (осадок лежал только на шариках). Выпускаемая из реактора среда также почти не содержала осадка, так что исследование осадка в опыте № 2 было проведено только после снятия опыта.

---

[1] Осаждение сульфата производилось в виде $BaSO_4$ по стандартной методике.
[2] Во всех опытах применялась среда одного и того же состава.

В верхней части сосуда (изнутри) и на поверхности среды образовался бело-желтый налет элементарной серы. Из отбираемых ежедневно проб, так же как и в первом опыте, извлекали свободный сероводород, сульфидную серу и сульфаты.

Результаты исследования продуктов, полученных в опыте № 2, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Количество и изотопный состав соединений серы, образовавшихся в опыте № 2

Число	Объем приливаемой среды, мл	Сера свободного H_2S			Сера сульфидов			Примечание
		вес осадка PbS, г	α по отношению к стандарту, ‰	α по отношению к исходному сульфату, ‰	вес осадка PbS, г	α по отношению к стандарту, ‰	α по отношению к исходному сульфату, ‰	
4.III	150	0,1705	—6,4	—9,4				Из всего реактора
11.III	100	0,3384	+3,0	0				То же
15.IV	200	0,3	+9,3	+6,3				»
10.IV—14.IV	200	0,3504	+4,9	+1,9	+10,0	+7,0		Из отработанной среды
22.V	200	0,3745	+12,6	+15,0				
30.IV—15.V	Остаточный сульфат		+10,0	+7,0				
	Исходный сульфат	$MgSO_4$	+3,0					

После окончания опыта № 1 в том же реакторе был проведен однодневный опыт (20.V 1961 г.) с целью выяснения динамики изменения изотопного состава сероводорода, образующегося на протяжении одного дня. Для этого утром 20.V 1961 г. в 9 час. была полностью сменена среда в реакторе. При смене среды фарфоровые шарики, заполнявшие сосуд, оставались покрытыми слоем черного осадка, в котором находились клетки сульфатредуцирующих бактерий. Наличие большого количества активных бактериальных клеток дало возможность получить биогенный сероводород в достаточном для исследования количестве уже через 1 час 45 мин. после начала опыта. Результаты исследования изотопного состава сероводорода, образовавшегося в течение 1 дня, приведены в табл. 5.

Приведенные в табл. 1—5 материалы позволяют сделать определенные выводы.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что почти все исследованные пробы свободного H_2S и сульфидов из обоих реакторов отличались более тяжелым изотопным составом серы, чем исходный сульфат. Утяжеление имело место также и у остаточного сульфата.

В опыте № 1 вся сульфидная сера (кроме двух проб) независимо от скорости восстановления сульфатов оказалась обогащенной тяжелым изотопом S^{34}. По мере увеличения количества приливаемой в реактор среды сульфидная сера все более обогащалась S^{34}. Отсутствие строгой линейной зависимости между количеством свежей среды и изотопным составом сульфидной серы связано с тем, что на величину изотопного эффекта при бактериальном восстановлении сульфатов влияет не один, а ряд факторов, в первую очередь, скорость реакции, которая, в свою

очередь, зависит от многих причин. В данном конкретном случае увеличение количества сменяемой среды до 500 *мл*, т. е. до 50% от общего объема жидкости, влияло на ход процесса положительно. Дальнейшая же интенсификация обмена среды несколько замедляла процесс вследствие повышения окислительно-восстановительного потенциала среды за счет внесения большего количества кислорода, а также за счет вывода из сферы реакции вместе с отработанной средой значительного числа бактериальных клеток. Большое влияние на процесс оказывает температура. Так, 17.V, когда произошло резкое похолодание, количество образовавшегося H_2S в реакторе № 1 уменьшилось по сравнению с предыдущими и последующими днями; соответственно сера сульфидов оказалась менее обогащенной S^{34}.

В однодневном опыте с реактором № 1 (табл. 5) первые две порции H_2S оказались легче исходного сульфата; по мере развития процесса сероводород все более обогащался S^{34}.

Таблица 5

Изотопный состав серы свободного сероводорода, образовавшегося в реакторе № 1, 20.V. 1961

Время выкачки	Вес PbS, *г*	α по отношению к стандарту, ‰	α по отношению к исходному сульфату, ‰	Примечание
9 час. утра (начало опыта)				Полная смена среды. Налита свежая среда в реактор
10 час. 45 мин.	0,4928	0,0	—3,0	Выкачка из всего реактора
13 час. 45 мин.	0,5542	+1,6	—1,4	»
15 час. 45 мин.	0,5539	+11,8	+8,8	»
17 час. 30 мин.	0,5143	+13,9	+10,9	»

Возникает естественный вопрос: куда же исчезает легкий изотоп, если все продукты обогащены тяжелым? Ответ может быть только один — в реакторах, помимо изученных нами сульфидов и сульфатов, присутствуют иные соединения серы, в которых преимущественно сосредоточивается S^{32}. Этими веществами могут быть элементарная сера, сульфаты, тиосульфаты и политионаты. Присутствие элементарной серы в реакционной среде наблюдалось в обоих опытах визуально. Удалось частично собрать желтовато-белый налет со стенок реактора № 1, проэкстрагировать его ацетоном (по методике, предложенной И. И. Волковым [4]) в экстракторе системы Червякова и выделить 0,0534 *г* чистой серы, которая оказалась легче исходного сульфата на 1,7‰.

Итак, в качестве рабочей гипотезы можно было допустить образование в опытах каких-то соединений серы облегченного изотопного состава. В результате каких же процессов могли образоваться эти гипотетические вещества?

В опытных сосудах проходила биогенная редукция сульфатов: $S^{6+} — S^{2-}$ т. е. $SO_4^{2-} \rightarrow H_2S$.

Однако наряду с процессом восстановления в реакторах одновременно могли разыгрываться окислительные процессы благодаря кислороду, растворенному в приливаемой ежедневно свежей среде. В опытах использовали естественные бактериальные сообщества, выделенные из природных субстратов. В естественных условиях тионовые бактерии являются постоянными спутниками сульфатредуцирующих бактерий.

В лабораторных условиях в накопительных культурах сульфатредуцирующих бактерий также обычно присутствуют тионовые бактерии. В обоих реакторах было установлено наличие чрезвычайно активных тионовых бактерий, окисляющих H_2S за счет свободного кислорода.

Можно предположить, что в опытах происходило бактериальное окисление H_2S с образованием элементарной серы и, возможно, иных соединений, где сера имеет положительную валентность ниже шести. Как было указано выше, Каллан и его сотрудники указали, что при окислении H_2S до S^0 тионовыми бактериями имеет место значительная селекция изотопа S^{32}.

Справедливость высказанного предположения подтверждается зависимостью между величиной изотопного фракционирования сульфидов и количеством обмениваемой ежедневно среды. Чем больше среды, тем больше вносится кислорода, тем большее количество легких изотопов концентрируется во вновь образующихся окисленных соединениях. Тяжелый изотопный состав сульфатов из реакционной среды свидетельствует о том, что этими соединениями в данном случае не могут быть сульфаты.

Для проверки высказанного выше предположения и уточнения характера образующихся окисленных соединений серы был поставлен опыт № 3.

Третий опыт проводили в трехлитровом сосуде-реакторе, таком же, как и в опыте № 1. Отличие состояло лишь в том, что сосуд не был заполнен фарфоровыми шариками. Это было сделано для более полного и равномерного извлечения осадка при выпуске отработанной среды. При постановке опыта реактор заполняли водородом, эту же процедуру повторяли после всех манипуляций. Выкачку образующегося H_2S и отработанной среды производили в токе азота. Выкачку H_2S из всего реактора не проводили. Режим опыта — все возрастающий обмен среды. Свежая среда, так же как и в предыдущих двух опытах, содержала приблизительно 0,104 *мл* O_2 (при 760 *мм рт. ст.* и 0°). В отличие от первых двух опытов в третьем выкачку свободного H_2S из отработанной среды проводили путем двухчасового продувания азотом без подогрева, а связанный H_2S удаляли после подкисления HCl при кипячении и продувании азотом.

Для заражения использовали ту же культуру, что и в опыте № 1. Смену среды проводили ежедневно: по понедельникам, средам и пятницам в отработанной среде количественно определяли сульфаты и тиосульфаты; по вторникам, четвергам и субботам определяли свободный H_2S, связанный H_2S (водорастворимые и нерастворимые сульфиды) и элементарную серу. Из отработанной среды извлекали сульфаты.

Определения политионатов не проводили, так как, по мнению крупнейших в данной области специалистов — доктора химических наук Э. А. Остроумова и кандидата химических наук И. И. Волкова,— в условиях слабощелочной реакции среды (pH = 8,0) их образование и присутствие более чем маловероятно. Определение элементарной серы сульфитов и тиосульфатов проводили по методике, описанной в работах И. И. Волкова [4] и Э. А. Остроумова и И. И. Волкова [5].

Для выделения элементарной и коллоидной серы культуральную среду, освобожденную от сероводорода продуванием азотом, отфильтровывали через бумажную мезгу; мезгу промывали на фильтре, обрабатывали разведенной HCl и дистиллированной водой, освобождали от избытка влаги отжиманием в фильтровальной бумаге и переносили в колбу с перегнанным и высушенным ацетоном. Под слоем ацетона мезга хранилась вплоть до экстракции ее в аппарате Червякова.

Ввиду технической невозможности проводить экстракции каждой порции мезги непосредственно после фильтрации, для экстрагирования объединяли в общем бумажном патроне мезгу, собранную за 7—10 дней. При хранении под слоем ацетона окисления элементарной серы кислоро-

дом воздуха не происходит. Экстракция длилась 24 часа. После ее окончания ацетоновый экстракт осторожно упаривали на водяной бане и досушивали в сушильном шкафу при 30°.

При упаривании ацетоновых экстрактов часто образовывалась клейкая масса, так как ацетон хорошо растворяет липоиды, содержащиеся в бактериальной протоплазме. Удавалось частично освободиться от липоидных веществ обработкой осадка серы в той же фарфоровой чашечке, в которой происходит окончательное упаривание, холодным 96-процентным этиловым спиртом [1]. Растворяя липоиды, спирт почти совершенно не растворяет серу.

Материалы по третьему опыту представлены в табл. 6—8.

Таблица 6

График проведения опыта № 3
(Начат 11.XI 1961)

Число	Объем среды, сменяемой ежедневно, *мл*
15.XI—25.XI	200
26.XI— 1.XII	400
2.XII + 7.XII	600
8.XII—16.XII	800
17.XII—21.XII	1000
22.XII опыт снят	Общий объем среды— 1735 *мл*

В реакционной среде присутствовали в небольших количествах тиосульфаты (1,92—16,0 *мг/л* $S_2O_3^{2-}$) и в ничтожно малых (0 — 5,6 *мг/л* SO_3^{2-}) сульфиты. Присутствие этих соединений было установлено путем иодометрического титрования, однако выделить количественно тиосульфаты для последующего исследования их изотопного состава не удалось ввиду их низкой концентрации в среде и большой термолабильности, исключающей всякого рода упаривание жидкостей.

По рекомендации Э. А. Остроумова и И. И. Волкова для количественного выделения тиосульфатов культуральную жидкость обрабатывали суспензией $ZnCO_3$, отфильтровывали, фильтрат подкисляли HCl до слабокислой реакции по конго, добавляли следы CuCl и кипятили. При этом в присутствии тиосульфата должен выпадать темный осадок сульфида

Таблица 7

Содержание и изотопный состав серы в реакционной среде в опыте № 3

Число	Вес серы, *г*	Объем среды, из которой извлечена сера, *мл*	Концентрация серы, *мг/л*	α по отношению к стандарту, ‰	α по отношению к исходному сульфату, ‰
16.XI— 1.XII		1600			
2.XII— 7.XII	0,0558	1800	30		
9.XII—15.XII	0,0781	2400	33	—1,9	—4,9
18.XII—21.XII	0,0847	2000	42,3	0	—3,0
22.XII	0,0973	1410	69	0	—3,0

[1] Отмывку осадка спиртом следует производить несколько раз небольшими (5 *мл*) порциями спирта. Вся процедура не должна длиться свыше 5—7 мин.

Таблица 8

Изотопный состав соединений серы из опыта № 3

Число	Продукт	α по отношению к стандарту, ‰	α по отношению к исходному сульфату, ‰	Примечание
16.XI — 25.XI	Свободный H_2S	+1,4	—1,6	Из отработанной среды
16.XI — 25.XI	Сульфиды	0	—3,0	То же
16·XI — 25.XI	Сульфаты	+10,0	+7,0	»
28.XI — 2.XII	Свободный H_2S	+1,7	—1,3	»
	Сульфиды	—1,2	—4,2	»
3.XII — 7.XII	Свободный H_2S	+1,7	—1,3	»
	Сульфиды	0	—3,0	»
9.XII — 15.XII	Свободный H_2S	+0,5	—2,5	»
	Сульфиды	0	—3,0	»
19.XII — 21.XII	Свободный H_2S.	0	—3,0	»
	Сульфиды	0	—3,0	»
22.XII	Свободный H_2S.	0	—3,0	Из всего реактора
	Сульфиды	+1,9	—1,1	То же

меди. Однако эта методика позволяет выделять лишь относительно большие количества вещества. В литературе какие-либо приемы количественного выделения тиосульфатов вообще отсутствуют, так что использовать иную, более чувствительную методику мы не могли.

Результаты опыта № 3 подтверждают справедливость высказанного выше предположения о возможности концентрирования легкого изотопа в продуктах окисления.

В опыте № 3 в отличие от двух предыдущих образующийся свободный H_2S оказался обогащенным легким изотопом S^{32}, что, по-видимому, связано с постоянным пополнением среды сульфатами и низкой температурой, при которой шел опыт. Интенсивный обмен среды активизировал жизнедеятельность тионовых бактерий, о чем свидетельствуют возрастающие концентрации серы и тиосульфатов в среде. При ежесуточном обмене более чем половины среды изотопного эффекта при бактериальном окислении H_2S не отмечалось, и образующаяся сера имела тот же изотопный состав, что и H_2S. Это явление обусловлено тем, что при большой интенсивности бактериального метаболизма серы резко снижается изотопное разделение. При менее интенсивном обмене среды и, следовательно, замедленном окислении H_2S образующаяся сера легче H_2S.

Количество элементарной и коллоидной серы (суммарно) достигло в опыте № 3 значительных величин — до 69 *мг/л*. Если учесть, что концентрация сульфатной серы в исходной среде составляет 122,1 *мг/л* ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — 1 *г/л*), то полученные цифры для серы составляют от 25% до 50% (в приближении) от общего количества исходной серы в среде. Легкий изотоп S^{32} может также концентрироваться и в тиосульфатах, составляющих до 6,5% от общего количества серы. Количество тиосульфатов в реакционной среде приближается к количествам, содержащимся в иловых водах черноморских осадков.

И. И. Волков и Э. А. Остроумов [5] в иловых водах черноморских осадков установили присутствие тиосульфатов, которые являются одной из форм соединений серы в цепи реакций их превращения. Количество тио-

сульфатов (в расчете на $S_2O_3^{2-}$), по данным Э. А. Остроумова и И. И. Волкова, меняется от нуля до 10 *мг/л*, причем иловые воды глубоководных осадков содержат больше тиосульфатов, чем мелководных.

Можно провести аналогию между образованием тиосульфатов в сероводородных илах и в описанных сосудах-реакторах. И в тех и в других параллельно с биогенной редукцией сульфатов происходит окисление образующегося сероводорода как в результате жизнедеятельности тионовых бактерий, так и чисто химическим путем. Количество тиосульфатов в иловых водах и в среде реактора № 3 вполне сопоставимо.

Из опытов также следует, что в природных условиях в водоносных пластах, богатых органическим веществом и сульфатами, в зоне затрудненного водообмена может образовываться самородная сера весьма облегченного изотопного состава, тогда как сульфаты вод и растворенный в них сероводород будут очень сильно обогащены тяжелым изотопом. При перемещении таких сероводородных вод по пласту H_2S может вступать в реакцию с ионами металлов и обогащать породы сульфидами тяжелого состава.

Подобные условия достаточно характерны для нефтяных пластовых вод в зонах не слишком глубокого залегания [6]. Аналогичное распределение изотопов серы может иметь место при определенных условиях в морских мелководных полузамкнутых заливах и лагунах, богатых растительной и животной жизнью.

Из результатов проведенных работ следует, что к вопросам геохимической интерпретации данных об изотопном составе серусодержащих соединений вод и осадочных пород следует подходить чрезвычайно осторожно, учитывая все возможные варианты палеогеохимической обстановки.

Авторы пользуются случаем высказать свою благодарность Н. А. Еременко, под общим руководством которого проводилась настоящая работа, П. С. Добрыниной, М. С. Стрелковой, Р. Б. Зайдман, З. В. Ермолаевой и Л. Е. Пальцевой, принимавшим участие в проведении химических и масс-спектрометрических исследований, а также В. А. Гриненко, Э. А. Остроумову и И. И. Волкову, давшим ряд ценных методических указаний.

Всесоюзный научно-исследовательский нефтяной институт

Литература

1. А. П. Виноградов, В. А. Гриненко, В. И. Устинов. Происхождение Прикарпатских серных месторождений по изотопному составу серы.— Геохимия, 1961, № 10.
2. А. П. Виноградов, В. А. Гриненко, В. И. Устинов. Изотопный состав серы в отложениях Черного моря.— Геохимия, 1962, № 10, 851.
3. А. П. Виноградов, В. А. Гриненко. Изотопный состав серы осадочных пиритов. Доклад на конференции, посв. столетию со дня рождения В. И. Вернадского, по проблеме «Химия земной коры», т. II. Изд-во АН СССР, 1964.
4. И. И. Волков. Определение различных форм соединений серы в морских осадках.— Труды Ин-та океанологии, 1959, 33, 194—208.
5. И. И. Волков, Э. А. Остроумов. Определение тиосульфатов в иловых водах осадков Черного моря.— Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4.
6. А. И. Германов, Г. А. Волков, А. К. Лисицын, В. С. Серебренников. Опыт изучения окислительно-восстановительного потенциала подземных вод.— Геохимия, 1959, № 3.
7. В. А. Гриненко. Приготовление двуокиси серы для изотопного анализа.— Ж. неорг. хим., 1962, № 10.
8. Н. А. Еременко, В. Л. Мехтиева. Роль микроорганизмов в процессах фракционирования стабильных изотопов серы.— Геохимия, 1961, № 2, 174—180.
9. Г. Лис. Биохимия автотрофных бактерий. ИЛ, 1958.
10. W. U. Ault, J. L. Kulp. Isotopic geochemistry of sulphur.— Geochim. et cosmochim. acta, 1959, 16, N 4, 201.

11. K. R. Bathlin, J. R. Postgate. Autotrophic microorganisms. Cambridge Univ. Press, 1954.
12. H. W. Feely, J. L. Kulp. Origin of Gulf Coast salt-dome sulphur deposits.— Bull. Amer. Assoc. Petroleum Geologists, 1957, 41, 1802.
13. B. L. Jensen. Sulfur isotope and economic geology: a summary.— Bull. Geol. Soc. America, 1959, 70, N 12, Pt. 2, 1624.
14. G. E. Jones, R. Starkey. Fractionation of stable isotopes of sulphur by microorganisms and their role in deposition of native sulphur.— Appl. Microbiol., 1957, 5., 111.
15. A. G. Harrison, H. G. Thode. Mechanism of the bacterial reduction of sulfate from isotope fractionation studies.— Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 84.
16. I. A. Kaplan, T. A. Rafter. Transformation of stable isotopes of sulphur by thiobacilli.— Science, 1958, 127, 517.
17. I. A. Kaplan, T. A. Rafter, J. R. Hulston. Sulphur isotopic variations in nature. Pt 8. Application some biogeochemical problems.— N. Z. J. Sci., 1960, 3, N 2.
18. I. A. Kaplan, S. C. Ruttenberg. Fractionation of isotopes in relation to the problem of elemental sulphur transport by microorganisms.— Nature, 1962, N 4833, 1098.
19. A. Szabo, A. Tudge, J. Macnamara, H. G. Thode. Distribution of S^{34} in nature and the sulfur cycle.— Science, 1950, 111, 464.
20. H. G. Thode. Variations in abundances of isotopes in nature.— Research, 1949, 2, 154.
21. H. G. Thode, J. Macnamara, C. B. Collins. Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance.— Canad. J. Res., 1949, 27B, 361.
22. H. G. Thode, H. Kleerekoper, D. Mc Elcheran. Isotope fractionation in the bacterial reduction of sulphate.— Research, 1951, 4, 581.
23. H. G. Thode, R. K. Wanless, Wallough. The origin of native sulphur deposits from isotopes fractionation studies.— Geochim. et cosmochim. acta, 1954, 5, 62.
24. H. G. Thode, A. G. Harrison, J. Monster. Sulphur isotope fractionation in early diagenesis of recent sediments of Nort-heast Venezuela.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1960, 44, 1800.
25. H. G. Thode, J. Monster, H. B. Danford. Sulphur isotope geochemistry.— Geochim. et cosmochim. acta, 1961, 25, N 3, 159.
26. A. P. Tudge, H. G. Thode. Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulfur.— Canad. J. Res., 1950, 28B, 567.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Т. С. Ловеринг, Дж. Г. Маккарти, И. Фридман (США)

ЗНАЧЕНИЕ ОТНОШЕНИЙ O^{18}/O^{16} И C^{13}/C^{12} В ГИДРОТЕРМАЛЬНО ДОЛОМИТИЗИРОВАННЫХ ИЗВЕСТНЯКАХ И МАРГАНЦЕВЫХ КАРБОНАТНЫХ МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ РУДАХ (ДРУМ МАУНТИНЗ, ОКРУГ ДЖУАБ, ЮТА)

ВВЕДЕНИЕ

В районе Друм Маунтинз (центральная часть штата Юта) приблизительно в 40 милях на северо-запад от Дельта наблюдаются средней мощности кембрийские карбонатные отложения, сильно смятые в складки и местами минерализованные и гидротермально измененные. Известняки замещались доломитами, и эта доломитизация во многих местах явно контролируется трещинной тектоникой. Так как было показано [5], что существует определенное соотношение между изотопным составом гидротермальноизмененных карбонатных пород и расстоянием от трещин, по которой в породу поступает гидротермальный раствор, то, казалось, имеет смысл поставить дальнейшие исследования, объектом которых был выбран район Друм Маунтинз. Из шести различных горизонтов было собрано пятьдесят образцов, и в большинстве из них исследовался изотопный состав углерода и кислорода (аналитик Ирвинг Фридман, Геологическая служба).

ГЕОЛОГИЯ

Исследованный район представляет погружающуюся на запад структурную зону, сложенную докембрийскими и кембрийскими кварцитами мощностью около 9000 футов, которые перекрываются кембрийскими известняками и доломитами, имеющими мощность 3000 футов. Простирание слоев этой толщи северное, падение — западное. Отложения разбиты многочисленными сбросами восточного и северо-восточного направления, большинство которых образовалось до даек кварцевых монцонитов, валунчатых даек и жильных месторождений. Кембрийские осадки перекрываются третичными вулканическими породами. Геология и рудные месторождения района были описаны Криттенденом, Страчеком и Робертсом [4], но описанные отложения не были увязаны со стандартным разрезом в соседних районах. Закартированные единицы карбонатного разреза были обозначены буквами в алфавитном порядке снизу вверх. Два горизонта в нижней части разреза, известные как доломиты А и известняки В, замещаются марганцевыми карбонатными рудами, тяготеющими к участкам пересечения пород некоторыми дорудными разломами. В питающих трещинах локально наблюдаются жилы с родохрозитом и сульфидами полиметаллов, а вблизи некоторых интрузий карбонатные горизонты подверглись пирометасоматозу. Соотношения доломитов

и известняков в некоторых местах ясно показывают, что распределение доломитизированных известняков подчиняется трещинному контролю. Увеличивающаяся степень перекристаллизации доломита вблизи определенных трещин указывает также, что последние служили проводниками растворов во время гидротермальной доломитизации. Доломит является самым ранним и наиболее широко распространенным продуктом гидротермального изменения известняков и, в свою очередь, в некоторых прослоях замещается карбонатом марганца. Позже доломитов и, вероятно, позже карбонатов марганца интенсивно развивались жилы джаспероида. Некоторые из них замещают отдельные прослои, но большинство секут слоистость и контролируются трещинами. Все исследованные автором джаспероиды, связанные с трещинами, являются продуктивными (по Ловерингу [7]).

Гидротермальный доломит более крупнозернистый, чем известняк, по которому он образуется; в отдельных местах можно наблюдать две или даже больше стадии перекристаллизации гидротермального доломита. В тех случаях, когда известняк перекрывается менее проницаемыми породами, например сланцами, глинистыми известняками или доломитами, гидротермальный доломит, как правило, развивается в верхней части пласта, непосредственно под кровлей. Доломитизация сопровождается заметным увеличением содержания марганца, и образование карбонатов марганца можно рассматривать как конечную стадию непрерывного процесса изменения карбонатов, в котором магний преобладал на ранних стадиях, а марганец — на более поздних.

ЗНАЧЕНИЯ ОТНОШЕНИЙ O^{18}/O^{16} В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ

Характеристика пород разреза

Значения отношений [1] O^{18}/O^{16} в пределах индивидуальных горизонтов, показанные в табл. 1 и 2, в общем в данном районе остаются более или менее постоянными; наблюдаемые колебания скорее можно связать с участками развития разломов, чем с отдельными слоями (см. рис. 1 и 2). Можно заметить общее возрастание значений O^{18}/O^{16} в образцах, взятых из верхних горизонтов, но верхний предел этих отношений очень близок в образцах наименее измененных участков доломитов *A* самого нижнего горизонта карбонатов и самого верхнего опробованного горизонта. Рис. 1 и 2 показывают, что все образцы с δ, меньшим чем $14^0/_{00}$, взяты из участков вблизи минерализованных трещин. Кажется неизбежным вывод, что изменение значений δ для кислорода связано с гидротермальным изменением, а не с первичным составом пород.

Связь с участками оруденения и минерализованными трещинами

Как следует из рис. 1, в этом отношении показательны образцы, взятые вдоль контакта известняков *G* и доломитов *H*, между разломами Стаатс и Ласт Чайнс. Верхняя часть известняков *G* доломитизирована около

[1] Изотопный состав элемента обычно приводится в значениях δ, которые дают в промилле (‰) разницу значений O^{18}/O^{16} или C^{13}/C^{12} в образце и стандарте; так δO^{18} равно:

$$\delta = \left(\frac{O_x^{18}/O_x^{16}}{O_s^{18}/O_s^{16}} - 1 \right) \times 1000,$$

где O_x — кислород образца и O_s — кислород стандарта.

В качестве стандарта для O^{18}/O^{16} в этой работе использовалась «средняя океаническая вода» и для углерода — «стандартный белемнит», уже использовавшийся как стандарт Юри с сотрудниками [12].

Таблица 1

Значения * δO^{18} и δC^{13} некоторых известняков, доломитов и карбонатных марганцевых руд района Друм Маунтинз, Юта **

Номер пробы	Координаты на карте	Формация	Порода	Расстояние от кровли кварцитов Басби, в футах	Расстояние от подводящих трещин, в футах	Mn, вес. %	Характеристика пробы	$+\delta O^{18}$	δC^{13}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
75	A, II	Дол. N	Дол.	4510	10		Основание дол. N	17,4	—0,4
44	B, III	Дол. L	»	4360	150	<0,02	Перекристаллизованный светло-серый доломит	18,2	—0,3
47	B, III	»	»	4360	25	<0,02	»	18,5	—0,2
46	B, III	»	»	4360	100	<0,02	Перекристаллизованный и кавернозный доломит	19,0	—0,6
45	B, III	»	»	4360	300	<0,02	Перекристаллизованный доломит	19,1	—0,6
							Среднее δC^{13} для базальных дол. L		—0,45
51	A, III	Дол. K	»	3950	<50	—	Непосредственно перекрывают изв. I, вблизи северо-восточного разлома между разломами Ибекс и Хоук Рок	15,1	0,0
48	A, III	»	»	4300	>200 (?)	—	Черный тонкокристаллический сингенетичный (?) доломит	18,7	+0,5
							Среднее δC^{13} для дол. K		+0,25
62	E, II	Изв. I	Дол.	2870	0	0,30	«Песчанистый» доломит в сидерит-кальцитовой жиле	6,9	—2,1

63	E, II	Дол.	Дол.	2870	0	0,75	Песчанистый доломит в сидерит-кальцитовой жиле близ № 62	11,5	—0,2
57	F, I	»	Изв.	2580	>500	—	Посередине между джаспероидом и разломом Джой, 600′ ю.-ю.-в. от Джой	14,6	—0,4
43	B, IV	Изв. I	Дол.	3885	50	—	Тонкозернистый, темно-серый доломит	17,2	+0,1
38	D, V	Дол. H	»	2255	0,5	0,10	Трещина со смещением < 1″ между № 38 и 39	13,0	—0,6
39	D, V	»	Изв.	2197	2,5	Не опр.		14,4	—0,2
21	E, V	»	Дол.	2197	50	0,20	№ 21 в 10′ выше № 20	14,7	0,0
59	E, II	»	Кальц. дол.	2525	<5	0,02	Кальцитизиров. доломит, < 5′ от разлома Стаатс и в 2,5′ от № 60	14,9	—0,5
60	E, II	»	Дол.	2525	<7,5	0,02	Здесь безрудный участок разлома	15,6	—0,3
37	D, V	»	»	2197	~75	0,15	Около 100′ на ю-в. от № 39	16,4	+0,2
42	C, III	»	»	2545	>50	Не опр.	Вблизи от разлома Ласт Чейнс	16,0	—0,7
41	C, IV	»	»	2475	~150	»	Вблизи рудного джаспероида в 700′ на ю.-в. от разлома Джой	17,1	+0,1
58	F, I	»	»	2560	>500	»		17,1	—0,6
			Дол. H, дол. и изв.— среднее δC^{13}						—0,3
			Дол. H, дол. и изв.— среднее δC^{13}, нижняя половина						—0,15
			Дол. H, дол.— среднее δC^{13}, верхняя половина						—0,40
34	D, V	Изв. G.	Дол.	2165	<100	0,10	Грубозернистый перекристаллизованный доломит в 3″ от № 35 из того же слоя	13,5	—0,5
20	E, V	Дол.	»	2195	50	0,20	50′ от минерализованного джаспероида	14,3	—0,2

Таблица 1 (окончание)

Номер пробы	Координаты на карте	Формация	Порода	Расстояние от кровли кварцитов Басби, в футах	Расстояние от подводящих трещин, в футах	Mn, вес. %	Характеристика пробы	$+\delta O^{18}$	δC^{13}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
29	D, V	Дол.	Изв.	2195	80	0,02	6″ ниже доломита	16,1	0,0
28	D, V	»	Дол.	2195	110	0,10	Перекристаллизовано на 75%	16,2	—0,1
27	D, V	»	»	2195	160	0,10	» на 40%	16,4	—0,5
26	D, V	»	»	2195	240	0,10	» на 25%	16,5	—0,3
25	D, V	»	»	2195	275	0,10	» на 10%	16,8	—0,2
35	D, V	»	Изв.	2165	<100	0,05	Неизмененный известняк в 3 дюймах к югу от гидротермального доломита № 34	16,9	0,0
							Изв. С, дол. и изв.— среднее δC^{13}		—0,22
12	C, XI	Изв. B	Mn-дол.	40	<5	3,0	Из Mn разведочного шурфа	6,7	—1,5
7	C, XII	Дол.	Дол.	40	105	0,2	В 5′ на север от валунчатой дайки	12,0	—1,9
6	C, XII	»	Кальц. дол.	45	95	0,6	В 5′ на юг от валунчатой дайки	12,7	—1,9
9	C, XI	»	Дол.	40	50	0,4	Очень свежий	14,6	—2,4
8	C, XII	» (?)	Mn-изв.	45	100	1,0	Песчанистый Mn-известняк из зоны валунчатой дайки	15,1	0,0
1	B, XIV	»	Дол.	40	400	0,75	Грубокристаллический	15,6	—1,9
2	C, XIV	»	»	40	100	0,5	Средне-тонкокристаллический	16,5	—2,0

5	C, XIV	»	»	40	10	0,6	От тонко- до среднекристаллического	16,7	—2,4
				Изв. В, дол. и изв.— среднее δC^{13} для изв. В					—1,75
				Изв. В, дол.— среднее δC^{13} (исключая № 8)					—2,0
15	D, IX	Дол. А	Mn-дол.	<20	<60	3,0	Темный ранний $MnCO_3$	5,0	—3,2
14	D, IX	»	»	<20	<60	5,0	Белый поздний $MnCO_3$	6,3	—2,8
13	C, XI	»	Магн. кальц.	5	80	0,7	Пирометасоматический	9,5	—5,8
3	C, XIV	»	Известк. дол.	2	20	0,2	—	9,6	—3,1
11	C, XI	»	Дол.	<10	3	0,75	Дол. измененный и пористый	13,4	—3,3
12	C, XIII	»	»	2	10	0,5	—	18,2	—3,2
10	C, XI	»	»	2	40	1,4	Очень свежий	19,0	—3,7
				Дол. А, изв. и дол.— среднее δC^{13} для дол. А					—3,6
				Дол. А, дол.— среднее δC^{13} только для дол.					—3,2

* Отношения O^{18}/O^{16} и C^{13}/C^{12} определены Ирвингом Фридманом, Геологическая служба США.

** Сокращения, принятые в таблице:

кальц. дол.— кальцитовый доломит;

дол.— доломит;

изв.— известняк;

песч.— песчанистый (рыхлый с частично или полностью растворенной основой);

кальц.— кальцит;

Mn — марганецсодержащий (от 1 до 5% Mn);

магн. кальц.— магнетит-кальцитовая метасоматическая порода.

Таблица 2

Сводная таблица значений δO^{18} и δC^{13} и их вариаций для образцов, приведенных в табл. 1 *

Формации	Общее число образцов	δO^{18}			δC^{13}					
		макс.	мин.	диапазон колебаний	макс.	мин.	диапазон колебаний	$s\delta C^{13}$ **	медиана	среднее
Дол. L	4	19,1	18,2	0,9	—0,3	—0,6	0,3	0,22	—0,45	—0,45
Дол. K	3	18,7	15,1	3,6	+0,5	0,0	0,5	0,3	+0,1	+0,2
Изв. I	3	14,6	6,9	7,7	—0,2	—2,1	1,9	1,12	—0,4	—0,90
Дол. H	9	17,1	13,0	4,0	+0,2	—0,7	0,9	0,31	—0,3	—0,24
Изв. G	8	16,9	13,5	3,4	0,0	—0,5	0,5	0,175	—0,25	—0,22
Изв. B ***	7	16,7	6,7	10,0	—1,5	—2,4	0,9	0,33	—1,9	—2,00
Дол. A ****	6	19,0	5,0	14,0	—2,8	—3,7	0,9	0,36	—3,2	—3,2

* Сокращения: макс.— максимальное; мин.— минимальное; дол.— доломит; изв.— известняк.

** — стандартное отклонение, рассчитанное из диапазонов колебания значений δC^{13} и общего числа образцов по: Snedecor Statistical Methods, 1956, табл. 2.2.2, стр. 38, как показано в табл. 5 неопубликованной работы T. G. Lovering. Handbook of Statistics for geologists of the Geological Survey, 1959.

*** Песчанистый марганецсодержащий известняк (обр. 8) из валунчатой дайки не принят во внимание.

**** Не принята во внимание магнетит-кальцитовая метасоматическая порода (обр. 13).

контакта с доломитами *H*, и зона гидротермального доломита достигает максимальной мощности в известняке *G*, вблизи пересечения двух разломов восточного простирания, приблизительно в центре участка, заключенного между разломами Стаатс и Ласт Чайнс — в 1650 футах к северу от рудника Ибекс. Глубже всего зона доломитизации проникает в известняки *G* около жил темной и светлой доломитовых брекчий, непосредственно к северу от места взятия образца 34 *d* [1]. Этот образец характеризуется самым низким значением O^{18}/O^{16} из всех образцов пород известняков *G*. Далее к северу от этой точки значения δ для кислорода увеличиваются, достигая максимума в образце 25 *d*, который взят приблизительно посередине, между доломитовыми брекчиями вблизи точки 34 *d* и такими же брекчиями, непосредственно около которых взяты образцы 21 *d* и 20 *d*. Эти изменения определенно указывают, что зоны восточного простирания, с которыми связано образование брекчий, являлись подводящими каналами, по которым гидротермальные растворы проникали в зону контакта доломитов *H* и известняков *G*. Южнее точки 34 *d* зона гидротермального доломита уменьшается в мощности, но остается приуроченной к контакту с доломитами *H*. Доломит резко переходит в известняк: образец 35 *ls*, взятый всего в трех дюймах от образца 34 *d*, представляет уже известняк. Однако значение δ для этого доломита равно 13,5‰, тогда как для известняков, по которым они образовались,— 16,9‰. Последнее значение очень близко к значению δ для гидротермального доломита (16,8‰) из участка, расположенного посередине между двумя жилами доломитовой брекчии. Эти пространственные соотношения делают ясной связь гидротермального доломита с отдельными питающими трещинами, а прогрес-

[1] Цифры с буквами обозначают номер и характеристику образцов: *cd* — кальцитовый доломит; *d* — доломит; *ls* — известняк; *c* — кальцит; *cmr* — кальцит-магнетитовые метасоматические руды; (*d*) — замещенный доломит; *Mn* — марганецсодержащий (от 1 до 5% Mn); *p* — пористый (выщелоченный под действием гидротермальных растворов); *s* — песчанистый (рыхлый, с частично или полностью растворенными кристаллами матрицы).

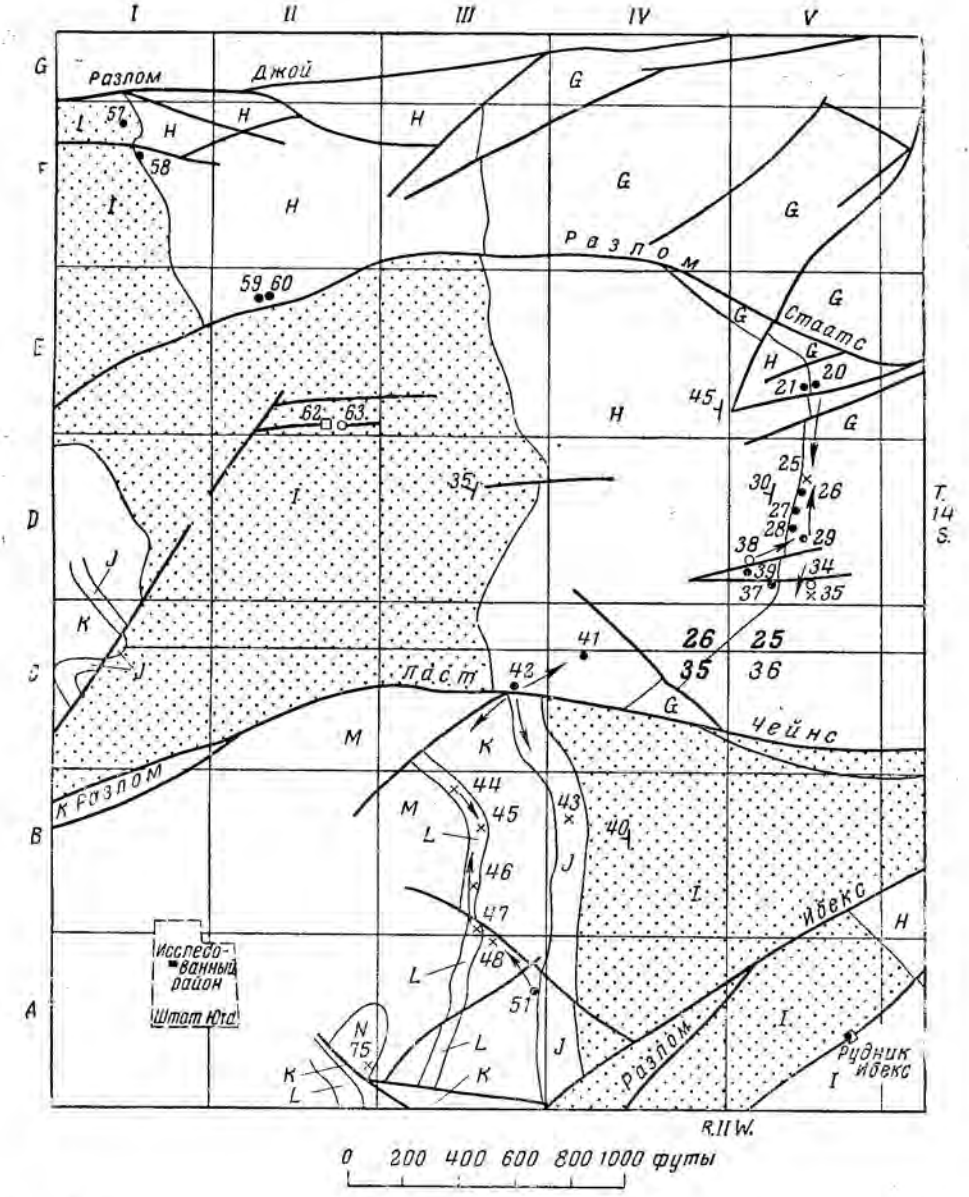


Рис. 1. Геологическая карта рудного района Ибекс с указанными местами взятия образцов

N — доломиты N; *M* — известняки M; *L* — доломиты L; *K* — доломиты K; *J*— известняки *J*; *I* — известняки I (заштриховано); *H* — доломиты H; *G* — известняки G. Границы формаций показаны тонкими, неминерализованные трещины — средними и минерализованные — жирными линиями. Границы формаций и разломы показаны по [4] с небольшими изменениями по Т. С. Ловерингу

Вариации $\delta O^{18}/O^{16}$ в ‰

□ — от 5,0—7,9; △ — от 8,0 до 10,9; ○ — от 11,0 до 13,9; ● — от 14,0 до 16,4; × — от 16,5 до 19,0. Стрелками показано направление уменьшения отношения O^{18}/O^{16}. Цифры на рис. — номера анализов в табл. 1

сивное изменение δO^{18} от 13,5 до 16,8‰ по мере удаления от жил брекчий является убедительным доказательством низких значений δO^{18} вблизи подводящих каналов гидротермальных растворов. Соответствуют этому заключению и значения δO^{18} (14,3—14,7‰) для образцов доломита, ото-

бранных между жилой джаспероида и доломитовой брекчией, обнажающейся в нескольких сотнях футов южнее разлома Стаатс (образцы 20 *d* и 21 *d*). Такие же изменения показывает и пара образцов 41 *d* и 42 *d*, взятых в верхней части доломитов *H* севернее разлома Ласт Чайнс и в доломитах *L* южнее этого разлома.

В исследованном районе, показанном на рис. 1, в некоторых местах наблюдаются проявления рудной стадии минерализации, тогда как в рудном районе Стаатс (рис. 2), который расположен в 1400 футах к востоку, около шахты № 2 из доломитов *A* и известняков *B* добывается значительное количество метасоматических окисных и карбонатных руд марганца.

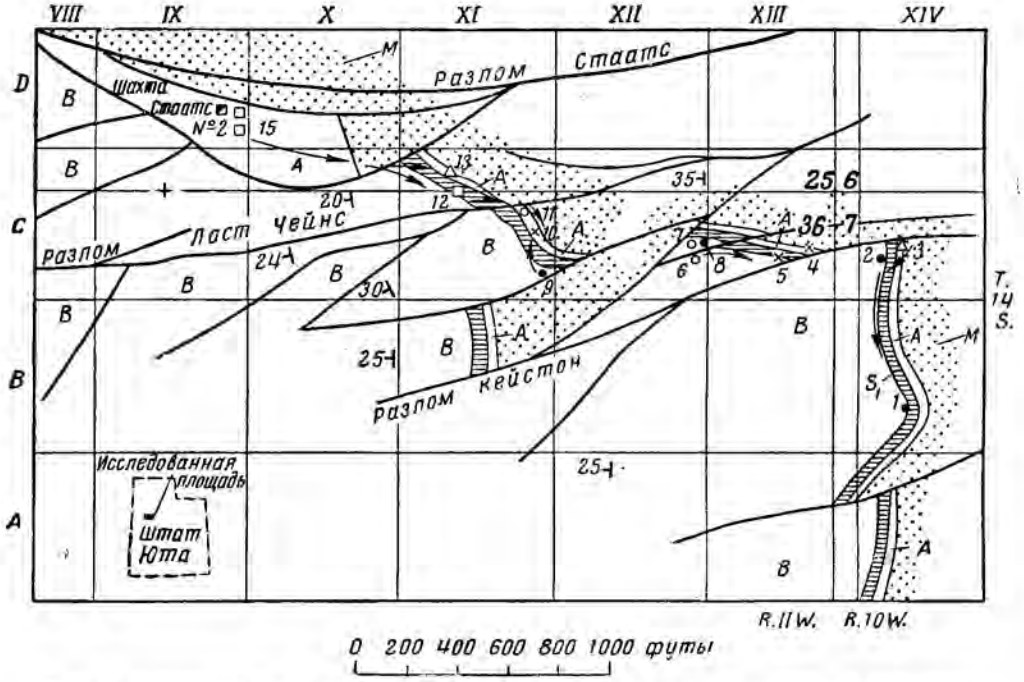


Рис. 2. Геологическая карта рудного района Стаатс с местами взятия образцов

B — известняки B и более молодые горизонты; S_1 — горизонт сланцев (заштриховано); *A* — доломиты A; *M* — перспективные кварциты Маунтан (отмечены точками). Обозначения те же, что на рис. 1

Доломиты *A* представлены обычно песчано-глинистыми доломитами, но непосредственно к югу от южного разлома Стаатс, вблизи неглубоко залегающих интрузивных тел, они превращаются в гидротермальные известняки с большим содержанием магнетита (13 hls).

Связь изотопного состава кислорода с питающими трещинами, так ясно показанная для района, изображенного на рис. 1, наблюдается также и в более сильно минерализованном и нарушенном разломами районе (рис. 2). Наименьшее значение δ (5,0 и 6,3‰) из всех данных, полученных в этом исследовании, имеют образцы частично замещенного доломита с содержанием марганца от 3 до 6% из шахты Стаатс, № 2. К югу и востоку от зоны сильной минерализации эти значения обычно возрастают. Заметная разница значений δ между образцами 3 *d* и 4 *d*, взятыми по обе стороны разлома Кейстон, показывает, что растворы двигались в южном направлении от этого разлома. Высокие значения δO^{18} образцов из доломитизированных пород основания известняков *B* близки значениям для доломитов *A*, самое низкое значение снова было найдено для марганецсодержащего доломита (образец 12 *Mnd*) вблизи разлома Ласт Чейнс.

Показательны значения, полученные для образцов 6 *pls*, 7 *ls* и 8 *Mnls*, собранных в зоне валунчатых даек в нескольких сотнях футов севернее разлома Кейстон. Образцы известняков в пяти футах севернее и южнее разлома с валунчатыми дайками имеют близкие значения δ (12,0 и 12,7 %), которые ниже значения для пористых рыхлых марганецсодержащих известняков в самой дайковой зоне (14,6‰). Эти данные позволяют предполагать, что после ранней стадии воздействия высокотемпературных растворов на вмещающие породы на расстоянии нескольких футов по обе стороны разлома раздробленные известняки в зоне валунчатых даек находились в равновесии с более поздними растворами иного состава или температуры, которые в данном случае были источником заметно бо́льшего количества марганца. Все данные, приведенные на рис. 2, полностью соответствуют выводам, полученным для рудного района Ибекс: низкие значения δO^{18} в большей степени, чем высокие, связаны с трещинами, являющимися подводящими каналами для гидротермальных растворов, и высокими температурами.

ЗНАЧЕНИЯ ОТНОШЕНИЙ C^{13}/C^{12} В КАРБОНАТНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ

Характеристика пород разреза

Колебания значений δ для C^{13} значительно меньше, чем для O^{18}, и за одним исключением лежат в пределах $(+ 0{,}1) — (— 3{,}7)‰$. Согласно Фридману, точность значений δC^{13} равна приблизительно $\pm 0{,}2‰$, тогда

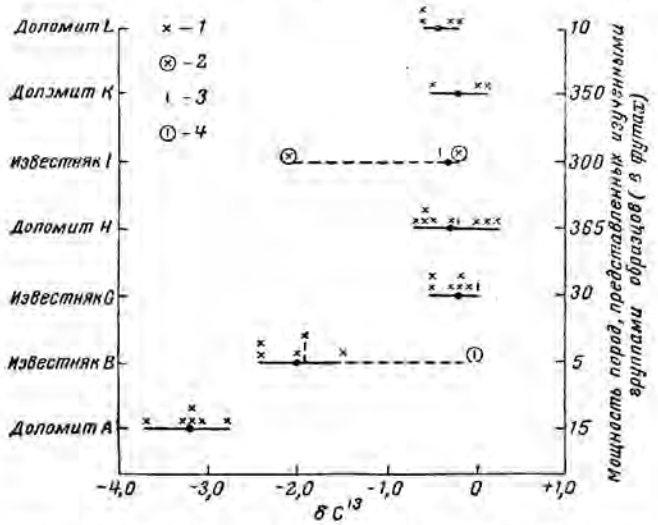


Рис. 3. Пределы колебаний (линии) и средние значения (точки) δC^{13} для исследованных горизонтов

1 — доломиты; *2* — выщелоченные (песчанистые) доломиты или известняки; *3* — известняки; *4* — выщелоченные (песчанистые) известняки

как для кислорода — $\pm 0{,}1‰$. Как следует из табл. 2, не наблюдается связи между колебаниями значений δO^{18} и δC^{13}. Максимальные пределы колебаний отношений C^{13}/C^{12} в гидротермальных доломитах, горизонтах марганецсодержащих доломитов и метасоматических марганцевых карбонатных рудах, за исключением обломков песчанистых доломитов в жилах, равны 0,9‰. Эти пределы характерны для доломитов *A*, и для доломитизированных пород основания известняков *B*, и для доломитов *H*; стандартное отклонение для этих значений, при пределе доверитель-

ности 95%, изменяется от ± 0,36 до ± 0,306‰ — незначительно больше точности изотопного анализа.

Колебания изотопного состава углерода от горизонта к горизонту могут быть, однако, значительно больше, чем в пределах одного горизонта. Как показывает табл. 2, разброс значений δ для изотопов углерода вокруг среднего для данного горизонта небольшой (показателем является значение стандартного отклонения σ), но средние значения в различных горизонтах отличаются значительно: для доломитов *A* δC^{13} равно −3,2 ± 0,36; для известняков *B*, непосредственно перекрывающих эти доломиты, равно — 1,9 ± 0,33; для известняков *C* равно — 0,25 ± ± 0,175‰.

Значения δC^{13}, по данным Крэйга [3], колеблются в пределах 5,7‰ (от + 2,4 до — 3,3) для морских известняков и в пределах 5,0‰ (от +2,7 до −2,3) для морских доломитов.

Пределы колебаний значений δC^{13} для наименее измененных доломитов и известняков района Друм-Маунтинз составляют 4,2‰ (от −3,7 до +0,5), что кажется вполне приемлемым для морских карбонатных пород.

Хотя наименьшие значения C^{13}/C^{12} были найдены для самых нижних горизонтов разреза, однако закономерное изменение δC^{13} по разрезу не выявляется. Как следует из рис. 3, результаты опробования определенно указывают на отсутствие связи значений δ с расстоянием от основания разреза, но они далеко не достаточны для полной характеристики изотопного состава углерода по всему разрезу.

Энгел с соавторами [5] кратко рассматривают отношения C^{13}/C^{12} в известняках Ледвилл, но придают им небольшое значение. Однако стоит подчеркнуть, что для восьми образцов Пинк Брекчиа пределы колебаний значений δC^{13} составляли только 0,7‰, а в шести образцах Уокси Бед, собранных в районе протяженностью более двадцати миль, — 1,0‰. Эти колебания очень небольшие, а с другой стороны, средние значения для этих пород равны −5,2 и +1,4‰, соответственно для Пинк Брекчиа и Уокси Бед. Эти цифры приобретают новое значение в свете интерпретации данных, полученных в настоящей работе.

Связь с участками оруденения и минерализованными трещинами

Как упоминалось в предыдущем разделе, не наблюдается изменения отношения C^{13}/C^{12} ни в результате процессов изменения известняков до доломитов или марганецсодержащих доломитов, ни в связи с расстоянием от питающих трещин, по которым, очевидно, следовали гидротермальные растворы, вызывавшие эти типы изменений. Тем не менее для некоторых типов гидротермального изменения характерно заметное отклонение отношений C^{13}/C^{12}. Образцы 62 *sd* и 63 *sd* (рис. 1) были взяты из измененных обломков доломитов в жилах сидерита и кальцита. Обломки доломита в краевой части жил (63 *sd*) несколько выщелоченные, или «песчанистые», рыхлые по краям и довольно плотные в центральной части. Значение δC^{13} для них равно — 0,2‰, т. е. по существу такое же, как и для образца неизмененного известняка вмещающих пород (табл. 1, № 57, −0,4‰). С другой стороны, образец измененного доломита («рыхлого доломитового песчаника») имеет значение δC^{13} −2,1‰. Более низкое значение δO^{18} [11, 5] указывает, вероятно, на деятельность гидротермальных, а не супергенных растворов. Растворы, из которых кристаллизовались кальцит и сидерит, замещающие доломитовые обломки, содержали, очевидно значительные количества бикарбонатов, и поэтому заметное отличие изотопного состава углерода сильно выщелоченного доломитового песчаника от остальных образцов не является неожиданным.

Образец 13 *cm*(*d*) (рис. 2) представляет кальцит-магнетитовую породу с небольшим количеством пирита, образовавшуюся в результате пирome-

тасоматического изменения доломитов *A*. Этот тип изменения обычно наблюдается вблизи интрузий, которые внедрились позже ранней стадии гидротермальной доломитизации. Точные соотношения невозможно установить полевыми наблюдениями, но новообразование магнетита и кальцита и исчезновение доломита во времени совершенно не связаны с гидротермальной доломитизацией и образованием карбонатных марганцевых руд. Это изменение, очевидно, требует растворов иного состава, чем процесс образования доломита и карбоната марганца.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБСУЖДЕНИЕ

Теоретические расчеты реакций изотопного обмена, основанные на термодинамических данных, были подтверждены изучением фракционирования изотопов в природе, и наоборот, изотопные данные пролили новый свет на геологические процессы. Обычно обмен легких изотопов зависит от их концентрации, состава и количества раствора, несущего их; основное значение имеют также температура системы и степень достижения равновесия. В исследовании известняков Ледвилл Энгел с соавторами [5] показали температурную зависимость изотопного состава кислорода в карбонатах и кремнистых образованиях. Допуская на основании геологических данных значительное количество гидротермального раствора постоянного изотопного состава, они утверждают: «Самые высокие значения δO^{18} имеют кальцит, доломит и кремнистые образования, которые не претерпели гидротермальной перекристаллизации (неизмененные прослои). Самое низкое значение получено для гидротермальных кальцита, доломита и кварца, отлагавшихся непосредственно около руды и, следовательно, при наиболее высокой температуре». Эти соотношения были в дальнейшем подтверждены Клэйтоном и Эпштейном [2] и проверены экспериментально Маккри [9], который определил коэффициент фракционирования O^{18}/O^{16} при кристаллизации карбоната кальция в лабораторных условиях.

Таким образом, наблюдаемая в районе Друм Маунтинз корреляция низких значений δO^{18} с питающими трещинами в карбонатах соответствует предыдущим наблюдениям и известным термодинамическим данным по реакциям изотопного обмена.

Можно ожидать, что фракционирование изотопов углерода будет носить приблизительно такой же характер, как и кислорода. Хотя фракционирование изотопов углерода в природе отмечалось главным образом в биологических процессах, колебания температуры и концентрации изотопов в неорганических растворах должны вызвать реакции изотопного обмена с ионными соединениями углерода, как это происходит в случае ионизированных кислородных соединений. Количество C^{13}, наблюдаемое в карбонатах осадочных пород и раковин, находится в соответствии с рассчитанными коэффициентами фракционирования для системы карбонат — бикарбонат — двуокись углерода, полученными различными исследователями, в том числе Юри и Грайффом [11], Мак-Кри [9] и Крэйгом [3]. Важную роль в формировании изотопного состава осажденных карбонатов играет фракционирование изотопов углерода в процессах метаболизма различных организмов. C^{12} имеет тенденцию в наибольшей степени накапливаться в органическом углероде низших форм растительной жизни. Ландерггрен [6] показал, что отношение изотопов углерода определяется геохимическими условиями, преобладающими в период отложения карбонатных осадков, но применительно к углероду геохимическая среда является в значительной степени результатом биохимических реакций.

По данным Паркера [10], значения δC^{13} для животных различных видов колеблются в пределах $15^0/_{00}$, хотя различие между индивидами одно-

го вида не превышает 1‰. В накапливающиеся отложения поступает органический углерод и двуокись углерода в результате жизнедеятельности данной флоры и фауны. Эти отложения должны тогда иметь характерные значения $\delta C^{13}/C^{12}$ во всей области с одинаковыми экологическими условиями. В районе, изученном Паркером (небольшом заливе лагуны Мадре, Техас), значение δC^{13} для воды залива было +6,7‰, тогда как для осадков, усредненных по всему заливу,— около —13,3‰. Значения δC^{13} для рыб и некоторых животных, имеющих раковины, колеблются в пределах приблизительно от —8 до —18‰ и для водорослей — от —11 и почти до —40‰. Различные органические компоненты обнаруживают различную способность фракционировать углерод; обычно углерод жирных кислот в организмах на 2—5‰ тяжелее липидной фракции, но обе эти фракции имеют углерод более легкий, чем в организме в целом. Согласно Паркеру [10], «жирные кислоты, выделенные из некоторых организмов, всегда имеют пониженную относительно всего организма концентрацию C^{13}. Органическое вещество, сохранившееся в осадках, должно отражать не только изотопный состав видов организмов, являющихся источником его, но и тип устойчивых, сохраняющихся молекул». Таким образом, почти постоянное значение отношения C^{13}/C^{12} в данном горизонте соответствует приблизительно постоянным биологическим характеристикам и условиям осадкообразования в период отложения, а колебания изотопного состава по разрезу вызваны изменениями изотопного состава углерода исходного материала, которые, в свою очередь, в конечном счете отражают биохимию органических процессов.

Уэйл [13] при обсуждении процесса доломитизации под действием циркулирующих рассолов указывает, что большинство приповерхностных вод содержит большие количества кальция и магния и относительно небольшие — карбонатов, и утверждает, что «можно показать, что доломитизация должна проходить приблизительно как процесс замещения «моль на моль» кальцита без добавления CO_2 из внешней среды». Этот процесс можно представить уравнением

$$Mg^{2+} + 2CaCO_3 \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+}.$$

Такой механизм доломитизации не только означает, что может не быть фракционирования изотопов углерода в районе Друм Маунтинз, но даже требует этого.

Наблюдаемые изменения отношения C^{13}/C^{12} при некоторых типах гидротермальной переработки показывают, что углерод поступал в систему с растворами, вызывающими такие изменения.

СОСТАВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Образование доломитов по известнякам сопровождается очень небольшим увеличением пористости (пористость изменяется приблизительно от 1,5 до 4%) и незначительным увеличением проницаемости. Хотя изотопный состав углерода доломитов и известняков, по которым они образуются, одинаковый, это изменение сопряжено с заметными отклонениями δO^{18}, характерными для перекристаллизации в гидротермальных условиях. Изотопный состав органического и неорганического углерода почти не меняется. Основными химическими изменениями было замещение приблизительно половины кальция магнием и привнос некоторого количества марганца и железа, однако концентрация этих элементов редко превышает доли процента от гидротермального доломита. Определенное значение имеет отсутствие флюорита и ангидрита и в непосредственной близости к питающим трещинам, и в переходной зоне от гидротермального доломита к неизмененному известняку, т. е. в местах, где их можно было

бы ожидать, если бы гидротермальный раствор содержал заметные количества фтора или сульфата. Относительное постоянство отношения C^{13}/C^{12} при изменении известняка с образованием доломита в исследованном районе показывает, что магматические растворы, находившиеся в равновесии с карбонат-ионом доломита, содержали очень немного карбонат- или бикарбонат-ионов или вообще не содержали их. Отсутствие флюорита и ангидрита свидетельствует также, что концентрация этих радикалов была недостаточной для насыщения раствора соответствующими солями кальция в любом месте, куда бы раствор ни проникал. Поэтому с достаточной уверенностью можно принять, что эти растворы представляли собой рассолы преимущественно хлоридов магния с заметным содержанием железа и марганца. Имеет смысл отметить, что один из самых первых экспериментов, воспроизводящих замещение кальцита доломитом, заключался в нагревании до температуры 200° при давлении 15 *атм* карбоната кальция с раствором хлорида магния [1].

Образование поздних прожилков карбонатов марганца (черного марганцевого кальцита и родохрозита) происходило, вероятно, из растворов, содержащих заметные количества бикарбонат-ионов, но кажется вероятным, что более ранние марганцевые доломиты, содержащие до 6% Mn, образовывались из растворов хлоридов, подобных растворам, вызвавшим доломитизацию известняков, но содержащих больше марганца. В полном согласии с полевыми наблюдениями можно предположить, что доломитизирующие растворы постепенно становились все более богатыми хлоридом марганца и что марганцевый метасоматоз доломитов представляет стадию, на которой устанавливается равновесие между доломитом и более поздними растворами, имеющими более высокое отношение марганца к магнию, чем на предыдущих стадиях.

Выводы

Автору представляется, что материалу, приведенному выше, соответствуют следующие выводы.

1. Изменение известняков с образованием гидротермальных доломитов в изученном районе было вызвано действием горячих растворов, содержащих хлорид магния с небольшим количеством ионов бикарбоната, фтора или сульфата или вообще без них.

2. Отношение O^{18}/O^{16} уменьшается от фронта доломитизации к питающим трещинам, достигая наименьших значений в участках, где имеются веские доказательства более высокотемпературной и наиболее интенсивной минерализации.

3. Отношение C^{13}/C^{12} остается относительно постоянным в процессе образования по известнякам гидротермальных доломитов или марганецсодержащих доломитов, но существенно изменяется при других типах гидротермального изменения.

4. Отношение C^{13}/C^{12} может быть полезным для корреляции карбонатных горизонтов, особенно известняков, претерпевших гидротермальную доломитизацию, хотя и локальную, но границы которой устанавливаются с трудом.

5. В процессе изменения пород под действием магматических растворов, содержащих двуокись углерода, отношение C^{13}/C^{12} обычно уменьшается и δ имеет большее отрицательное значение, чем для первичных известняков или доломитов. Это справедливо и для песчанистых доломитов в карбонатных жилах и для магнетитсодержащих гидротермальных известняков, образующихся из доломитов.

Геологическая служба США,
Денвер, Колорадо

Литература

1. F. W. Clark. Data of geochemistry, 1924, p. 556.
2. R. N. Clayton, S. Epstein. The relationship between O^{18}/O^{16} ratios in co-existing quartz, carbonate, and iron oxides from various geological deposits.— J. Geol., 1958, 66, p. 352—373.
3. H. Craig. The geochemistry of the stable carbon isotopes.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, 3, p. 61, 65.
4. M. D. Crittenden, Jr., J. A. Straczek, R. J. Roberts. Manganese deposits in the Drum Mountains, Juab and Millard Counties, Utah. Geol. Survey Bull., 1961, 1082—H, p. 493—544.
5. A. E. J. Engel, R. N. Clayton, S. Epstein. Variations in isotopic composition of oxygen and carbon in Leadville limestone in its hydrothermal and metamorphic phases.— J. Geol., 1961, 66, p. 374—393.
6. S. Landergren On the relative abundance of the stable carbon isotopes in marine sediments.— Deep-Sea Res., 1954, 1, p. 98—120.
7. T. G. Lovering, J. C. Hamilton. Criteria for the recognition of jasperoid associated with sulfide ore.— U. S. Geol. Surv. Profess. Paper, 1962, 450—C, 1962, Art. 63.
8. Geol. Surv. Res., p. C-9 — C-11.
9. J. M. McCrea. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale.— J. Chem. Phys., 1950, 18, p. 849—857.
10. P. L. Parker. Biogeochemistry of the stable isotopes of carbon in a marine bay.— Abstract, Program G. S. A., Annual Meeting, p. 113a, 1962.
11. H. C. Urey, L. J. Grieff. Isotopic exchange equilibria.— Amer. Chem. Soc. J., 1935, 57, p. 321—327.
12. H. C. Urey, H. A. Lowenstam, S. Epstein, C. R. McKinney. Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the Southeastern United States.— Bull. Geol. Soc. America, 1951, 62, p. 399—416.
13. P. K. Weyl. Porosity through dolomitization: conservation of mass requirements.— J. Sediment Petrol., 1960, 30, p. 85—90.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Е. И. Донцова

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОТОПНЫХ СООТНОШЕНИЙ КИСЛОРОДА В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

В настоящее время изотопный метод вообще и исследование распределения изотопов кислорода в породах и минералах, в частности, приобрели широкое распространение при решении геохимических вопросов.

Показано, что существует значительная дисперсия изотопных соотношений кислорода в различных природных объектах в верхней части земной коры: минералах, породах, водах, газах и пр. Рассмотрение данных по распределению изотопов кислорода, опирающееся на знания физико-химических свойств этих изотопов и их соединений, а также поведения их в различных условиях, позволяет делать заключения о процессах, протекавших в земной коре и приведших к такому распределению изотопов. Таким образом, изотопные исследования способствуют расширению наших представлений о процессе формирования земной коры.

Известно, что соотношения изотопов кислорода изменяются в минералах и породах в результате изотопного фракционирования в процессах образования последних. Анализ уже имеющихся результатов с несомненностью показывает, что исследование соотношений изотопов кислорода в минералах и породах позволяет получить достаточно надежную, иногда количественную, информацию об условиях минералообразования и, что особенно важно, об источниках кислорода и путях его мобилизации. Исследование изотопных соотношений кислорода в горных породах и метеоритах позволяет оценивать температуру и характеризовать другие важные физико-химические условия их образования. Поэтому возможно более точное сравнение изотопного состава кислорода разных типов метеоритов и изверженных горных пород представляет большой интерес.

Проведенные нами систематические экспериментальные исследования распределения изотопов кислорода в главных типах изверженных горных пород Земли и метеоритах позволили вскрыть некоторые закономерности в распределении изотопов кислорода в породах и на этой основе подойти к моделированию отдельных этапов минералообразования и выяснению некоторых до сих пор слабо освещенных генетических вопросов.

Исследование распределения изотопов кислорода в геохимических объектах может быть использовано также в качестве эффективного метода для выяснения механизма и моделирования процессов, приводящих к образованию различных пород и минералов. В качестве примеров такого использования изотопного метода здесь рассматривается исследование процесса образования скарнового магнетита и изучение некоторых условий образования карбонатитов. В обоих случаях, опираясь на изотопные данные, удалось указать источники кислорода в этих минералах и способствовать, таким образом, более глубокому пониманию их генезиса.

1. ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КИСЛОРОДА МЕТЕОРИТОВ И ИЗВЕРЖЕННЫХ ГОРНЫХ ПОРОД

Нами было предпринято систематическое экспериментальное изучение распределения изотопов кислорода в ультраосновных, основных и кислых породах и метеоритах различных типов: железо-каменных и каменных [3, 15].

Сводка полученных результатов, характеризующих изотопные отношения кислорода в метеоритах и изверженных горных породах, представлена на рис. 1. Здесь по оси абсцисс отложены величины $\delta O^{18}/O^{16}$, выраженные в промилле по отношению к стандарту — речной воде. В качестве промежуточного стандарта при масс-спектральных измерениях условно принимался кислород кварца из месторождения Неройка, Полярный

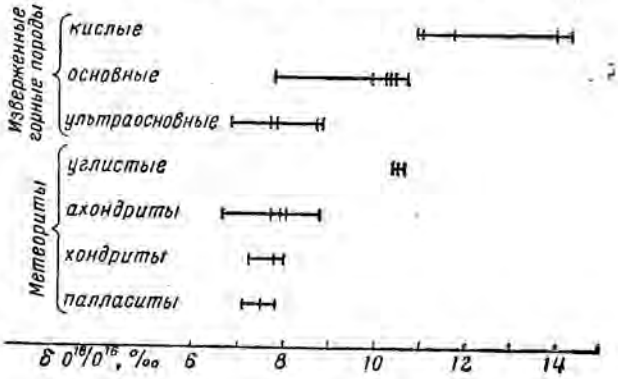


Рис. 1. Изотопный состав кислорода метеоритов и изверженных горных пород ($\delta O^{18}/O^{16}$ в ‰ по отношению к кислороду речной воды)

Урал. По вертикали указаны типы изученных нами пород и метеоритов. Горизонтальные линии ограничивают диапазон колебаний $\delta O^{18}/O^{16}$ в породах различных типов, вертикальными черточками обозначены средние значения $\delta O^{18}/O^{16}$, полученные для различных образцов.

Образцы исследованных метеоритов были предоставлены нам Комитетом по метеоритам АН СССР. Исследовались железно-каменные метеориты — палласиты, каменные хондриты и ахондриты и несколько образцов углистых метеоритов. Для характеристики ультраосновных пород изучались образцы дунитов из Полярного Урала и Сибири; основных пород — базальты и габбро-диабазы Камчатки и Восточной Сибири; кислых — граниты Украины.

Как видно, наиболее постоянный состав изотопов кислорода показывает силикатная фаза железо-каменных метеоритов — палласитов и каменных — хондритов. Изотопный состав их кислорода практически идентичен. Среднее значение $\delta O^{18}/O^{16}$ для силикатной фазы этих метеоритов составляет (+7,5) — (+7,7)‰. Ахондриты представлены бесполевошпатовыми ахондритами (хладнит, бустит) и полевошпатовыми (эвкрит, говардит). Средний изотопный состав кислорода этих метеоритов близок к составу палласитов и хондритов. Среднее значение $\delta O^{18}/O^{16}$ для всех ахондритов составляет $+8{,}1‰$.

Теми же цифрами характеризуется и средний изотопный состав кислорода в дунитах. Заметные отклонения от этого состава в сторону повышения содержания O^{18} начинают проявляться лишь при переходе к основным породам — базальтам и габбро-диабазам. Средняя величина δ для всех этих пород составляет $10‰$. Еще бо́льшие отклонения δ показывают кислые породы (граниты), для которых это отношение в среднем равно

12,3‰. Для основных и особенно кислых изверженных горных пород характерен относительно больший разброс изотопных данных по сравнению с метеоритами и ультраосновными породами, который свидетельствует о неоднородности условий их образования.

Таким образом, средний изотопный состав кислорода в различных породах, очевидно, несет на себе следы влияния таких процессов, как фракционная кристаллизация, ассимиляция осадочных пород, влияние постмагматических растворов и других процессов, приводящих к заметному фракционированию изотопов кислорода. При этом намечается некоторая корреляция между изотопным составом кислорода, химическим и минералогическим составом пород. В частности, как показывают наши измерения и последние данные Тейлора и Эпштейна [14], наиболее обогащенной O^{18} фракцией пород является SiO_2. В связи с этим, как видно (рис. 2), величина $\delta O^{18}/O^{16}$ закономерно возрастает при переходе от глубинных пород (дунитов) к базальтам и гранитам, содержание SiO_2 в которых закономерно возрастает и которые очевидно подвергаются в большей или меньшей мере вторичным изменениям. Это относительное обогащение пород O^{18} проявляется особенно резко и скачкообразно при переходе к кислым породам. При этом, однако, не наблюдается линейная зависимость величины $\delta O^{18}/O^{16}$ от содержания SiO_2 в породе. Таким образом, обогащение гранитов O^{18} не может быть объяснено только фракционированием изотопов кислорода в процессе магматической дифференциации. Такое распределение изотопов кислорода в гранитах не может быть объяснено также их фракционированием при процессах высокотемпературного образования гранитов с участием растворов. По данным Виара [16], изотопный обмен кислорода в системе SiO_2—H_2O при высоких температурах и давлениях протекает с коэффициентом распределения α, равным единице, т. е. без обогащения твердой фазы тяжелым изотопом кислорода. По-видимому, причины найденного обогащения гранитов O^{18} нужно искать в низкотемпературных условиях их образования и процессах ассимиляции древних осадков.

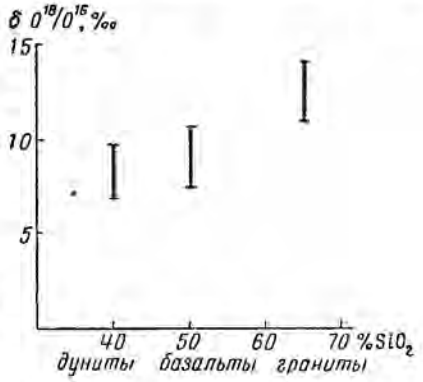


Рис. 2. Изменение $\delta O^{18}/O^{16}$ в горных породах в зависимости от содержания в них кремнезема

Что же касается изотопного состава кислорода ультраосновных первичных пород Земли, то он практически тождествен с таковым для метеоритов. Не исключено, что это указывает на аналогичность процессов образования этих тел.

2. ИСТОЧНИК КИСЛОРОДА СКАРНОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Предпосылкой для постановки этого исследования был установленный нами ранее экспериментальный факт [1, 4], что кислород магнетитов и других минералов — окисей железа, образовавшихся в скарновом процессе, имеет повышенное содержание O^{18}. Величина $\delta O^{18}/O^{16}$ для этих минералов колеблется в пределах от 18 до 29‰ и в среднем составляет 22,7‰. В противоположность этому минералы-окиси осадочного происхождения практически не обогащены тяжелым изотопом кислорода. Если учесть, что для кислорода углекислоты низкотемпературного известняка (~ 20°), в контакте с которым происходят, как известно, процессы скарнообразования, величина $\delta O^{18}/O^{16}$ близка к 35‰, то невольно

напрашивается предположение о том, что повышенное содержание O^{18} в минералах-окисях скарнового происхождения может быть связано с участием в процессах их образования углекислоты известняков. Это предположение можно было проверить [2], воспроизведя возможные варианты процесса образования магнетита и изучая его свойства и изотопный состав кислорода. Схема опыта изображена на рис. 3. Она обеспечивала возможность получения магнитной окиси железа путем контакта возгонов хлоридов железа с раздробленным известняком. Оптимальная температура опыта 600°. Образующиеся мелкокристаллические магнитные окислы железа имели октаэдрическую форму и структуру магнетита. Магнетит, полученный в опытах, содержал кислород, изотопный состав которого близок к среднему изотопному составу кислорода углекислоты низкотемпературного известняка (без участия в процессе воды).

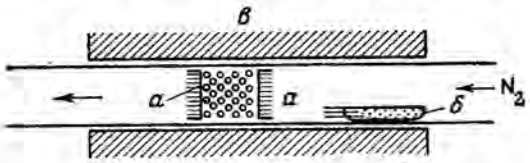


Рис. 3. Схема опыта по моделированию скарнообразования магнетита

а — медные сетки, между которыми находится дробленый известняк; *б* — лодочка с хлоридом железа; *в* — трубчатая электрическая печь. Стрелкой помечено направление движения инертного газа, увлекающего возгоны хлорида железа

В результате опытов по изучению изотопного состава кислорода в продуктах основных реакций

$$FeCl_2 + CaCO_3 = FeO + CO_2 + CaCl_2$$
$$3FeO + CO_2 \rightleftarrows Fe_3O_4 + CO$$
$$2FeCl_3 + 3CaCO_3 = Fe_2O_3 + 3CO_2 + 3CaCl_2$$
$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2$$

можно сделать следующие выводы.

1. Повышенное содержание тяжелого изотопа кислорода магнетитов скарнового генезиса может быть объяснено образованием их в результате реакций $CaCO_3$ с соединениями железа (хлоридами). Этот вывод укрепляет гипотезу о происхождении природных магнетитов путем реакций между магматическими возгонами летучих соединений железа (хлоридов) и известняками.

2. Все другие минералы, образующиеся в скарновом процессе (или в результате реакции с CO_2 в каком-либо другом возможном процессе), будут содержать кислород также с повышенной концентрацией O^{18} и в этом отношении отличаться от минералов магматического или осадочного происхождения.

3. К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ КАРБОНАТИТОВ

Вопрос о физико-химических условиях формирования карбонатитовых тел и источнике материала карбонатитов относится к числу до сих пор мало освещенных и спорных вопросов генетической минералогии. Его разрешение с помощью только геологических или минералогических приемов представляет значительные трудности.

Применение для этих целей более тонких изотопных методов исследования открывает новые возможности.

Первые данные об изотопном составе углерода карбонатитов были опубликованы в 1952 г. Эккерманом, Убишем и Викманом [8]. Однако эти данные носили фрагментарный характер и не оказали существенного влияния на решение этой проблемы. Более эффективным казалось получение и использование для указанной цели данных по изотопному составу как кислорода, так и углерода в карбонатитах.

Изучению [5] подверглись карбонатиты карело-кольской щелочно-ультраосновной формации, вблизи которой расположены протерозойские осадочные толщи. Для оценки возможной роли протерозойских осадочных толщ как источника углекислоты карбонатитов этой формации нами был изучен изотопный состав кислорода и углерода как самих карбонатитов, так и карбонатов из протерозойских толщ, развитых в этом районе. Результаты исследования представлены в таблице.

Таблица

Изотопный состав кислорода и углерода карбонатов и карбонатитов из пород

Образец	$+\delta O^{18}/O^{16}$, ‰ к речной воде	C^{12}/C^{13} (абсол.)
Карбонаты протерозойской свиты		
Известняк	10,0	89,2
Доломит	17,4	89,0
»	10,5	89,7
Среднее	12,9	89,3
Карбонатиты		
Кальцито-доломитовый карбонатит	3,7	89,6
Кальцитовый карбонатит	4,7	89,7
»	4,7	89,8
»	3,9	89,8
Кальцит	4,4	89,6
Карбонатит	4,4	89,8
Кальцитовый карбонатит	4,0	89,7
»	3,9	89,7
Доломитовый карбонатит	3,9	89,5
Кальцит	3,9	89,7
Доломитовый карбонатит	3,9	89,4
Кальцитовый карбонатит	3,9	89,7
»	3,2	89,7
Среднее	4,1	89,7

Карбонаты протерозойской свиты по сравнению с карбонатитами заметно обогащены тяжелыми изотопами O^{18} и C^{13}. Соотношения изотопов углерода в карбонатах протерозойских толщ, как и следовало ожидать, указывают на образование их в обстановке морского бассейна. Величины отношения $\delta O^{18}/O^{16}$ для этой группы пород колеблются в пределах $10-17‰$, а среднее значение ($12{,}9‰$) приближается к достаточно надежно установленной величине, $\delta O^{18}/O^{16}$ для кислорода низкотемпературных $(25-30)^\circ$ осадочных карбонатов, равной $\sim 14‰$. Для удобства сравнения данных по карбонатам с данными для других пород во все кислородные данные по карбонатам внесена изотопная поправка на неполноту выделения кислорода из них кислотным способом.

По сравнению с карбонатами протерозойских осадочных толщ карбонатиты изученных массивов не только обеднены тяжелыми изотопами O^{18} и C^{13}, но характеризуются и гораздо меньшим разбросом данных, что свидетельствует о более однородных условиях их образования.

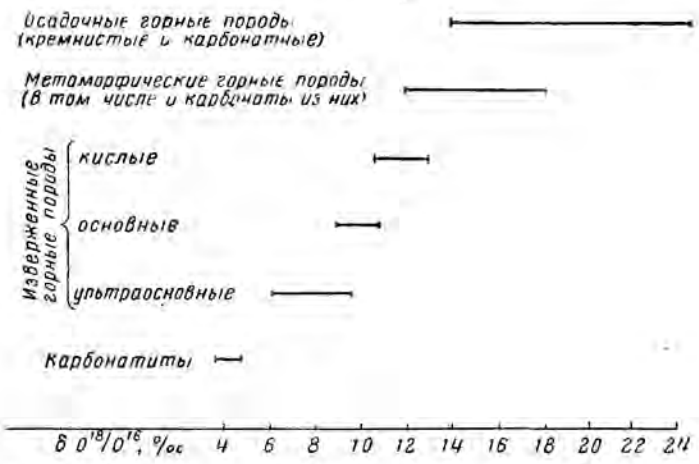


Рис. 4. Пределы колебаний значений $\delta O^{18}/O^{16}$ для различных типов пород (приведенные к единому стандарту — речной воде)

Среднее значение отношения $\delta O^{18}/O^{16}$ для изученных карбонатитов составляет $4{,}1‰$. На рис. 4 эта величина сопоставлена со средними данными по величинам $\delta O^{18}/O^{16}$ для различных пород, полученных разными авторами [1, 5, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15]. Как видно, карбонатиты существенно отличаются от осадочных и метаморфических пород по изотопному составу кислорода. Данные указывают скорее на ювенильное происхождение этого элемента и относительно высокую температуру образования карбонатитов.

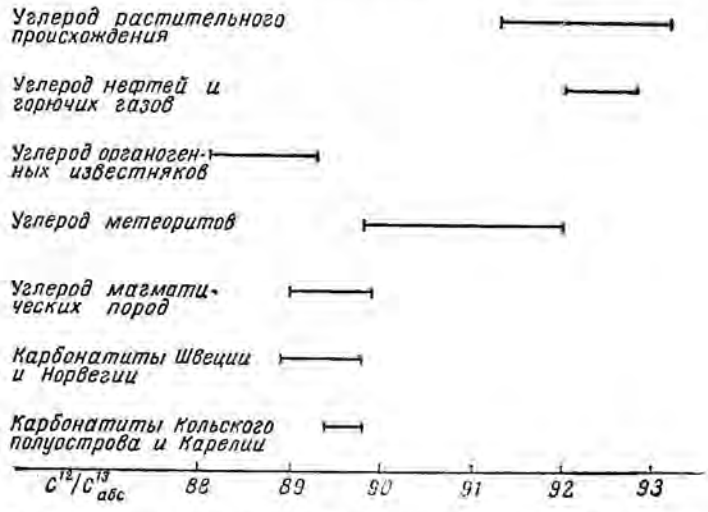


Рис. 5. Пределы колебаний отношения C^{12}/C^{13} в углероде различного происхождения

О ювенильном характере углекислоты карбонатитов свидетельствует и изотопный состав их углерода. Среднее абсолютное значение C^{12}/C^{13} для них составляет $89{,}7 \pm 0{,}3$. На рис. 5 эта величина сопоставлена с

величинами абсолютных отношений C^{12}/C^{13}, полученными разными авторами [6, 8, 11] для углерода различного генезиса. Как видно, найденные нами изотопные отношения C^{12}/C^{13} укладываются в диапазон значений, установленных для углерода магматических пород, и близки к изотопным отношениям, полученным Эккерманом и сотрудниками для карбонатитов Швеции и Норвегии.

При более детальном рассмотрении данных по карбонатитам, приведенных в табл. 1, можно заметить, что отношение C^{12}/C^{13} неодинаково в карбонатитах разного состава. Оно уменьшается при переходе от ранних (кальцитовых) к поздним (доломитовым и анкерито-кальцитовым) карбонатитам, свидетельствуя о некотором обогащении более низкотемпературных карбонатитов тяжелым изотопом углерода.

Таким образом, сравнительный анализ изотопного состава кислорода и углерода карбонатитов и протерозойских осадочных толщ Кольского полуострова и Карелии не дает оснований предполагать заимствования материала из этих толщ при формировании комплекса щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов. Полученные изотопные данные скорее говорят в пользу предположения о ювенильной природе растворов, с которыми связано формирование карбонатитов.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР

Литература

1. А. П. Виноградов, Е. И. Донцова. Изотопный состав кислорода некоторых минералов.— Докл. АН СССР, 1947, 56, № 4.
2. А. П. Виноградов, Е. И. Донцова. Изотопный состав кислорода минералов скарнового происхождения.— Докл. АН СССР, 1952, 85, № 6.
3. А. П. Виноградов, Е. И. Донцова, М. С. Чупахин. Изотопный состав кислорода изверженных пород и метеоритов.— Геохимия, 1958, № 3.
4. Е. И. Донцова. Исследование условий образования некоторых минералов с помощью изотопного метода.— Докл. АН СССР, 1950, 71, № 5.
5. А. А. Кухаренко, Е. И. Донцова. К вопросу о генезисе карбонатитов.— Геол. рудн. месторожд., 1962, № 4.
6. А. В. Трофимов. Изотопный состав углерода магматических пород.— Докл. АН СССР, 1952, 85, 169.
7. P. Baertschi. Isotopic composition of the oxygen in silicate rocks.— Nature, 1950, 166, 112.
8. H. Eckerman, H. Ubisch, F. E. Wickman. A preliminary investigation in to the isotopic composition of carbon from some alkaline intrusions.— Geochim. et cosmochim. acta, 1952, 2, N 3.
9. A. E. Engel, R. N. Clayton, S. Epstein. Variations in isotopic composition of oxygen and carbon in Leadville limestone and in its hydrothermal and metamorphic phases.— J. Geol., 1958, 66, 374.
10. H. A. Lowenstam, S. Epstein. Paleotemperatures of the post aptian cretaceous as determined by the oxygen-isotope method.— J. Geol., 1954, 62, 207.
11. K. Rankama. A note on the original isotopic composition of terrestrial carbon.— J. Geol., 1948, 56, 199.
12. H. Schwander. Bestimmung der relativen Sauerstoffisotopen-Verhältnissen in Silikatgesteinen und Mineralien.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, 4, 261.
13. S. R. Silverman. The isotope geology of oxygen.— Geochim. et cosmochim. acta, 1951, 2, 16.
14. J. Taylor, S. Epstein. Relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. P.I.Principles and experimental results.— Bull. Geol. Soc. America, 1962, 73, N 4.
15. A. P. Vinogradov, E. J. Dontsova, M. S. Chupakhin. Isotopic ratios of oxygen in meteorites and igneous rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, 18, 278—293.
16. Ж. Виар. Механизм поведения воды в условиях повышенных температур и давлений при образовании и превращении силикатов. Сб. трудов геохимич. конференции т. II. Изд-во АН СССР 1964.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТРУДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ХИМИЯ ЗЕМНОЙ КОРЫ», ПОСВЯЩЕННОЙ СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ВЕРНАДСКОГО

т. II 1964

Р. Д. Рассел, Е. Р. Канасевич, Р. Г. Остик (Канада)

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СООТНОШЕНИЯ ИЗОТОПОВ АНОМАЛЬНЫХ СВИНЦОВ

ВВЕДЕНИЕ

Изотопный состав природных свинцов изменчив вследствие загрязнения образцов конечными продуктами распада рядов урана 238, урана 235 и тория 232. Они идентичны, соответственно, изотопам свинца 206, 207 и 208. Главной характерной особенностью этих вариаций является то, что измеренные отношения Pb^{206}/Pb^{204}, Pb^{207}/Pb^{204} и Pb^{208}/Pb^{204} увеличиваются за время существования свинца в среде, содержащей значительные количества урана и тория. Для конкретного свинца современные соотношения изотопов будут определяться суммарным эффектом всех ассоциаций его с радиоактивными элементами между некоторым начальным временем t_0 и временем t, после которого свинец не был больше в ассоциации с ураном или торием. Таким образом, изучение изотопов свинца является дополнением к классическим радиоактивным методам определения возраста, зависящим от всей истории минерала или образца породы между временем t и настоящим временем. Имеются, конечно, и другие элементы помимо свинца, которые могут быть использованы для расшифровки истории ранних периодов существования Земли, такие, как обыкновенный стронций, обыкновенный кальций, атмосферный аргон и другие, но ни один из них не разработан так тщательно.

Широкое обобщение работ по изучению свинцовой изотопии было недавно проведено Расселом [32]. Настоящая статья рассматривает особенности и интерпретацию в классе обыкновенных свинцов, что особенно полезно при изучении истории определенных процессов, идущих в земной коре; такими свинцами являются аномальные.

Хотя прошло только около 15 лет со времени обнаружения первых аномальных свинцов, существует немного терминов, столь же неопределенных и приведших к такой путанице в пользовании ими. Возможность существования таких свинцов была с самого начала предсказана Холмсом [21], который предупреждал, что «свинцовые руды, возможно, являются результатом смешения свинца пород со свинцом из более древних залежей» или что «свинцовые руды, возможно, происходят из источника, к которому добавка радиоактивных элементов была сделана в какое-то время после происхождения источника, но до образования руды». Среди анализов Нира [28] были образцы из Джоплин, Миссури (США) и Ивигтут (Гренландия), к которым подобное описание могло быть применено. По другой терминологии аномальными свинцами, по Холмсу, считались свинцы, возникающие в «открытой» химической системе, т. е. системе, в которой относительные пропорции урана, тория и свинца изменяются по иной, чем радиоактивный распад, причине. Таким образом, первона-

чальное использование термина «аномальный» не было основано ни на аномальных возрастах, ни на аномальных уран-свинцовых или торий-свинцовых отношениях.

Термин аномальный в том значении, как он использовался первоначально, приводит к ряду серьезных практических неудобств, прежде всего нет простого критерия для обнаружения такого свинца по измерению его изотопного состава. Некоторые аномальные свинцы, будучи рассчитаны по формулам, применимым к свинцам, образованным в единой закрытой системе, дают отрицательные видимые возраста, и это часто принимается как критерий аномальности. Гаутерманс [14] расширил этот критерий, дав определение двум классам аномальных свинцов: J-тип с видимыми возрастами моложе, чем породы, в которых эти свинцы находятся, и B-тип, дающий видимые возраста древнее вмещающих пород. Использование видимых возрастов в качестве критерия, будучи широко принятым, вызывает свои собственные затруднения, так как необходима некоторая независимая информация о возрасте месторождения, что редко бывает возможным. Как было отмечено Ричардсом [30] и другими, применение этих критериев зависит главным образом от выбора определенных параметров и особенно от возраста Земли. Более того, оно распространяет применение этого термина на свинцы, не включенные в первоначальное определение Холмса, поскольку B-тип свинцов может быть образован в единой закрытой системе и отделен от нее значительно раньше времени окончательного отложения. Альтернативный подход был предложен Кэнноном и сотрудниками [12]. Эти авторы исходили из того, что содержание свинца 204 не может быть определено достаточно точно, для того чтобы быть полезным (спорное положение), и нанесли только содержание трех других изотопов на треугольную диаграмму. На этой диаграмме показаны поля аномальных и обычного свинца. Подход Кэннена равноценен использованию в качестве критерия отрицательных видимых возрастов или необычных U/Pb и Th/Pb отношений. Несмотря на большую вероятность того, что большинство свинцов, попадающих в установленное им поле аномальных свинцов, действительно является аномальным, с точки зрения Холмса, столь же вероятно, что многие свинцы, лежащие в поле обыкновенных свинцов, аномальны по первоначальному определению.

Кажется сомнительным, чтобы определение Гаутерманса или критерии Кэннона были бы столь же фундаментальны, как первоначальная концепция Холмса, которая может быть непосредственно выражена в точных математических формулах, рассказывающих об истории свинца. Авторы настоящей статьи придерживаются определения Холмса, как это было подчеркнуто Расселом, Ульричем, Колларом в 1961 г. [35]: «Аномальные свинцы... это свинцы, изотопные отношения которых были сформированы в двух или более различных U-Pb системах, в противоположность обычным, сформированным в единой Pb-U системе». Это определение относится также к смесям из двух обычных свинцов различного изотопного состава. Все обыкновенные свинцы могут быть описаны следующими математическими выражениями:

$$\left.\begin{aligned} x &= a_0 + V\,(e^{\lambda t_0} - e^{\lambda t}) \\ y &= b_0 + V\,(e^{\lambda' t_0} - e^{\lambda' t}) \\ z &= c_0 + W\,(e^{\lambda'' t_0} - e^{\lambda'' t}) \end{aligned}\right\}, \qquad (1)$$

где V и W — отношения U^{235}/Pb^{204} и Th^{232}/Pb^{204}, экстраполированные к настоящему времени; x, y и z — измеренные отношения изотопов свинца Pb^{206}/Pb^{204}, Pb^{207}/Pb^{204} и Pb^{208}/Pb^{204}. Допускается, что величины для V, W и t таких обыкновенных свинцов имеют реальный физический смысл.

Все другие свинцы являются аномальными, даже если их изотопные отношения могут быть описаны приведенными выше уравнениями с нереальными значениями параметров.

СЕРИИ АНОМАЛЬНЫХ СВИНЦОВ

Как стало ясно из приведенного выше обсуждения, очень трудно бывает узнать единичный аномальный свинец по его изотопному составу. Однако эти трудности могут быть в основном преодолены путем изучения серии свинцов. Некоторые такие исследования проводились с 1954 г., и к настоящему времени имеется много хорошо документированных серий аномальных свинцов. В этих случаях не возникает сомнений в правильности отнесения указанных свинцов к аномальным. Для настоящей статьи были выбраны девять серий аномальных свинцов, для которых возможна относительно однозначная интерпретация.

Измеренные изотопные составы для свинцов этих девяти серий показаны на рис. 5—13 и сведены в табл. 2—11. Детальное обсуждение полученных результатов будет приведено в последующих разделах, но, кроме того, имеются важные для всех серий черты, и первая из них — это линейная зависимость между Pb^{207}/Pb^{204} и Pb^{206}/Pb^{204}. Во всех приведенных случаях точки удовлетворяют одной прямой линии в пределах установленной экспериментальной ошибки. Уравнение прямой по точкам для каждой серии было вычислено методом суммы наименьших квадратов для перпендикуляров, опущенных из точек на прямую линию. Это уравнение вместе со стандартным отклонением наклона показано внизу табл. 2—11. Если обозначить отношение изотопов Pb^{206}, Pb^{207} и Pb^{208} к Pb^{204} через x, y, z и средние величины через $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$, наклон, точку пересечения и стандартные отклонения для наклона можно вычислить из следующих соотношений:

$$\text{Наклон} + \left[\frac{\varepsilon\mu^2 - \varepsilon v^2}{\varepsilon\varepsilon\mu v} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon\mu^2 - \varepsilon v^2}{\varepsilon\varepsilon\mu v}\right)^2 + 1}\right]^{-1} = R$$

$$\text{Пересечение} = \bar{y} - R\bar{x}$$

$$\text{Стандартное отклонение наклона} = \sqrt{\frac{(1+R^2)\,\varepsilon\,(v - R\mu)^2}{(n-2)\,(\varepsilon\mu^2 + \varepsilon v^2)}}$$

Символы μ и v использованы для обозначения $(x - \bar{x})$ и $(y - \bar{y})$ соответственно.

Линейная зависимость может быть объяснена по крайней мере двумя способами. С одной стороны, возможно, что свинцы в каждой серии представляют собой переменные смеси двух свинцов, из которых ни один не является обязательно обычным (т. е. неаномальным). С другой стороны, аномальные свинцы могли образоваться из одного обыкновенного свинца путем добавки радиогенного свинца, образованного при радиоактивном распаде за определенный промежуток времени, скажем, между t_1 и t_2. Смеси двух обыкновенных свинцов должны привести к образованию серии составов, связанных линейно в системе координат Pb^{208}/Pb^{204} — Pb^{206}/Pb^{204}. Невозможно получить смесь с отрицательными видимыми возрастами при смешении двух обычных свинцов. Все аномальные свинцы, приведенные здесь, по-видимому, наиболее легко объяснимы с точки зрения двухстадийного образования, хотя надо полагать, что в литературе имеются примеры смесей свинца. Формально кажется возможным наличие серий, представляющих собой смесь обычного свинца с одним сильно радиогенным аномальным свинцом, но вероятность получения образцов с таким простым взаимоотношением очень мала.

Рассел и другие [34] показали, что измеренные наклоны R на графике в координатах x — y для аномальных свинцов могут быть использованы для нахождения предельных времен двух событий в истории свинцов; при этом

полагается, что вариации в изотопных отношениях отражают переменные количества радиогенного компонента. Отношение изотопов Pb^{207}/Pb^{206} для этого компонента — R. Оно связано со временем и определяет интервал, выше которого свинец был образован. Таким образом:

$$R = \frac{e^{\lambda' t_1} - e^{\lambda' t_2}}{137{,}8\,(e^{\lambda t_1} - e^{\lambda t_2})}, \qquad (2)$$

где 137,8 — современная величина для отношения изотопов U^{238}/U^{235}

Предельные величины t_1 могут быть вычислены путем рассмотрения случая, где $t_2 \to t_1$ и $t_2 \to 0$. Первая (и наименьшая) предельная величина для t_1 дает время, предшествовавшее окончательному отложению свинцового минерала. Вторая (и большая) величина дает время, которое должно предшествовать времени урановой минерализации в породах, поставляющих аномальный радиогенный свинец. Предельные времена, вычисленные таким образом, независимы от величин, выбранных нами для возраста Земли и для первоначального соотношения изотопов свинца. Они также приведены в табл. 2—11.

Th/U И U/Pb ОТНОШЕНИЯ

Среди важных числовых величин, которые могут быть получены при изучении изотопного состава свинца, большое значение имеют данные о распространенности урана, тория и свинца в земной коре. Эти данные могут быть получены с помощью как обычных, так и аномальных свинцов. В случае аномальных свинцов, определение Th/U отношения непосредственно следует из предположения о том, что различия в отношении изотопов свинца вызваны исключительно присутствием переменных количеств радиогенного свинца, образованного в породах коры за определенный промежуток времени $t_1 - t_2$. Количество радиогенного Pb^{206} и Pb^{208} может быть выражено обычными уравнениями распада, из которых следует, что

$$\frac{Th}{U} = \frac{137{,}8\,(z - z_0)\,(e^{\lambda t_1} - e^{\lambda t_2})}{138{,}8\,(x - x_0)\,(e^{\lambda'' t_1} - e^{\lambda' t_2})}.$$

Легко удостовериться в том, что выбор пары величин для t_1 и t_2 не имеет большого значения при условии, что выбранная пара согласуется с наклоном, следующим из уравнения (2). Так, наибольшие возможные вариации в Th/U отношениях для образцов табл. 1, которые могут быть получены при использовании всех возможных пар положительных временных величин, согласующихся с наклоном 0,1139, составят меньше 1%. Величины, приведенные в табл. 2—11, вычислены для предельного случая, где $t_1 \to t_2$. Выбор величин, пригодных для первоначальных значений x_0 и y_0, не всегда является однозначным. Для семи из девяти серий свинцов образцы с наименее радиогенным изотопным составом были выбраны для получения начальных величин. Значения Th/U отношений, наоборот, вычислялись по образцам, значительно отличающимся от первых, чтобы быть уверенными в том, что вычисленные отношения не слишком зависимы от выбора начальной точки. Кажется вероятным, что в двух случаях — Сандер Бей (см. табл. 8) и Ред-Розбери — Маунт Фаррелл (см. табл. 11) — все измеренные образцы слишком аномальны, чтобы быть выбранными за начальную точку, и поэтому мы выбрали за величины изотопного состава неаномального составляющего средний изотопный состав обыкновенного свинца возрастом 2200 и 2000 млн. лет соответственно.

Мы считаем, что неопределенность, вводимая этими предпосылками, должна быть значительно ниже 15%, что близко к ошибке измерения подобного отношения обычными радиометрическими методами [31].

Помимо этих ошибок существует еще одна, связанная с возможной ошибкой в константе распада Th^{232}. Неточность в величине этой констан-

ты, составляющая несколько процентов, отражается в соответствующей неточности Th/U отношений. Однако следствием этого будет идентичная ошибка во всех результатах, которая не изменит общей картины распространенности.

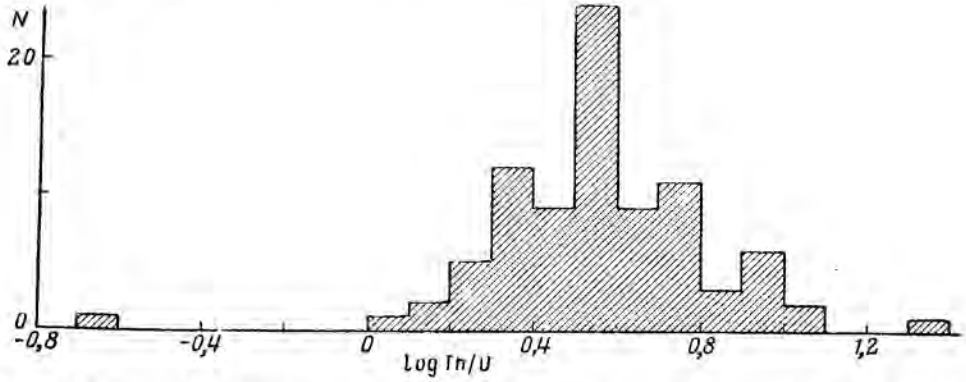


Рис. 1. Гистограмма Th/U отношений для гранитных пород (Roders a. Ragland, 1961; Whitfield, 1959). Среднее распределение соответствует отношению Th/U, равному 3,63

В тех случаях, где величины Th/U отношений могли быть вычислены, они представлены в табл. 2—11. Для сравнения на рис. 1 нанесены опубликованные анализы гранитных пород, полученные Вайтфильдом и др. (Whitfield, 1959)[1] и Роджерсом и Рагландом [31] методом γ-лучевой спектроскопии. Как на рис. 1, так и на рис. 2, 3 гистограммы показывают частоту, нанесенную против логарифма отношения, поскольку такая форма

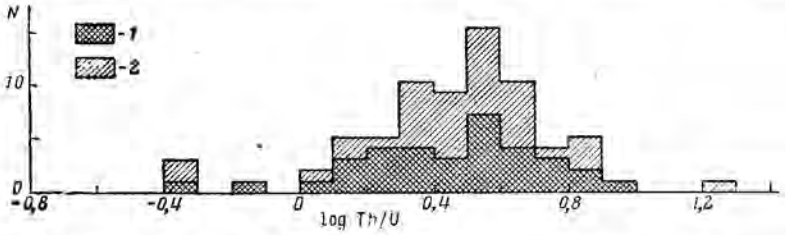


Рис. 2. Гистограмма Th/U отношений в гранитных, средних и основных породах (Kivil, 1944). Среднее распределение соответствует отношению Th/U, равному 2,83

1 — кислые и средние породы; *2* — основные породы

изображения обычно дает нормальную форму распространенности для элементов-примесей и в этом случае форма распространенности независима от начальных ошибок, таких, например, как неточность, вводимая константой распада тория. На рис. 2 нанесены более старые данные Кивила (Keevil, 1944), полученные при анализе гранитов, средних и основных пород. Данные Кивила при сравнении с величинами Вайтфильда и Роджерса подкрепляют положение о хорошей известности Th/U отношений в породах. Рис. 3 показывает распределение этого же отношения, вытекающее из рассмотрения девяти серий аномальных свинцов (табл. 2—11). Очевидно, что это распределение очень близко к распределению, полученному прямым анализом пород, и, следовательно, этот способ получения

[1] В списке литературы, приложенном к настоящему докладу, отсутствует ряд работ, на которые есть ссылки в тексте. В этом случае ссылка на них дается в тексте не номером, а фамилией автора и годом.— *Прим. ред.*

величин для отношений является в известной мере достоверным. По-видимому, распределение, полученное методом изотопного анализа, несколько у́же и в среднем на 20% ниже, чем при прямом анализе. Однако

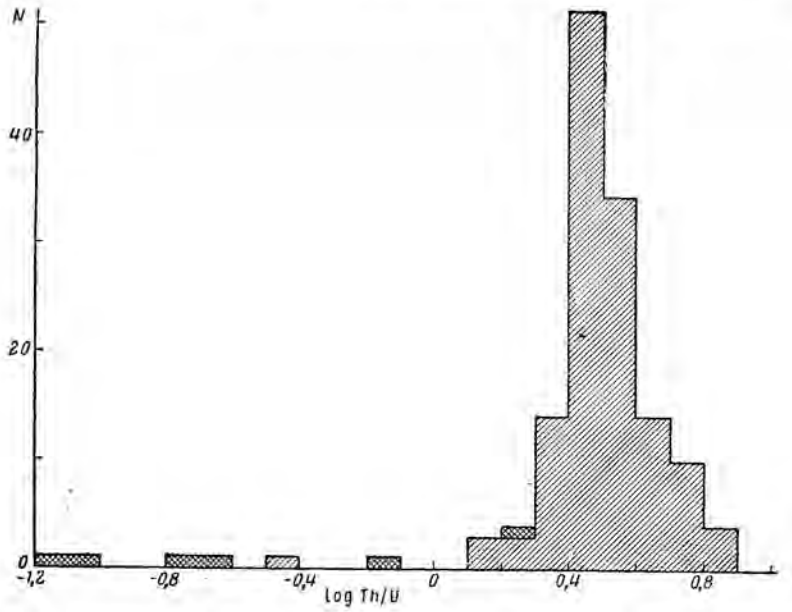


Рис. 3. Гистограмма Th/U отношений для аномальных свинцов, рассмотренных в настоящей статье. Среднее распределение соответствует отношению Th/U, равному 2,86 (3,08, если исключить образцы из Гольдфильдса — заштриховано)

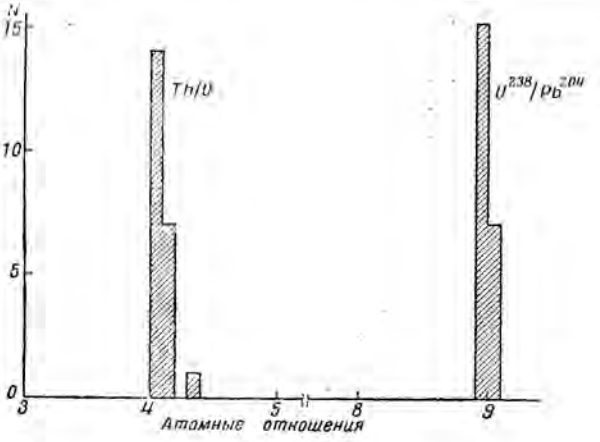


Рис. 4. Гистограмма Th/U и U^{238}/Pb^{204} отношений для обычных свинцов, которые рассматриваются как продукты подкорового очага

маловероятно, чтобы указанным методом было проанализировано столько же образцов, сколько может быть определено прямым методом, и поэтому различия могут не быть истинными.

Весьма отличное распределение получено по обычным свинцам. Метод вычисления, по существу, тот же, что и по аномальным свинцам, и три

измеренных изотопных отношения x, y и z могут быть использованы для получения величины трех параметров t, v и w согласно уравнению (1). Тогда Th/U отношение дается уравнением:

$$\text{Th/U} = w/138{,}8v.$$

Вычисления предусматривают, что величины параметров t_0, a_0, b_0 и c_0 известны. Хотя имеется некоторая неточность в этих параметрах, что будет обсуждено в следующих разделах, Th/U отношения не слишком чувствительны к используемым частным величинам. Ошибки, возникающие при выборе этих параметров, составляют не больше 3%, главным образом возникая от различного значения c_0. Снова имеется известная неопределенность в несколько процентов, вызванная возможной ошибкой в константе распада тория. Все эти ошибки, может быть, сдвинут распределение на величину до 10% от ее средней, но не изменят форму и ширину. В табл. 1 сведены средние изотопные составы, определенные в Университете Британской Колумбии для 22 различных выборок, считающиеся неаномальными [1].

Таблица 1

Величины Th/U и Pb/U отношений для образцов, рассматриваемых как неаномальные

(Все анализы выполнены в Университете Британской Колумбии. Цифры в скобках указывают количество взятых проб)

Описание	x	y	z	t	U^{238}/Pb^{204}	Th/U
Майн Лоуд, Брокен Хилл (2) . .	16,115	15,540	36,045	1619	8,98	4,10
Контенниталь Майн » (1) . .	16,12	15,54	36,10	1615	8,98	4,13
Пиннаклес Майн » (1) . .	16,11	15,53	36,13	1613	8,96	4,16
Литтл Брокен Хилл Майн (1) . .	16,13	15,55	36,13	1622	9,01	4,15
Глоб Майн, Брокен Хилл (1) . . .	16,11	15,53	36,03	1613	8,96	4,09
Блэк Стар Майн, Маунт-Айза (1) .	16,19	15,58	36,18	1602	9,04	4,14
Маунт Айза Майн (4)	16,230	15,605	36,257	1596	9,08	4,16
Кептайнз Флет, Австралия (7) . .	18,178	15,766	38,564	337	8,98	4,11
Иза Майн, Кобар (6)	18,218	15,778	38,569	321	9,00	4,09
Тарсис Майн, Кобар (1)	18,184	15,745	38,471	306	8,94	4,06
Греат Кобар Майн (1)	18,188	15,759	38,500	321	8,97	4,07
Сильвер Пик, Кобар (1)	18,192	15,769	38,539	330	8,99	4,09
Квин Бии, Кобар (1)	18,183	15,771	38,512	339	8,99	4,09
Колл Пик, Новый Южный Уэльс (6)	18,490	15,754	38,770	80	8,93	4,02
Батурст, Нью-Брансвик (2)	18,291	15,781	38,526	269	9,00	4,03
Салливан, Брит. Колумбия (2) . .	16,633	15,638	36,577	1338	9,02	4,07
Эррингтон Майн, Садбери	15,600	15,455	35,746	1917	9,02	4,30
Айала, Киско, Финляндия (1) . .	15,77	15,47	35,61	1806	8,97	4,07
Корсне, Финляндия (1)	15,81	15,47	35,65	1777	8,95	4,06
Атту, Финляндия (1)	15,80	15,48	35,64	1793	8,98	4,07
Пакила, Финляндия (1)	15,76	15,48	35,63	1822	9,00	4,09
Эриярви, Финляндия (1)	15,82	15,50	35,67	1777	9,07	4,08
Среднее . . .					8,99	4,10

Распространенность исключительно узка и сходна как для аномальных свинцов, так и для пород по средним величинам, но не по ширине. Все

[1] Если аномальные свинцы все же нечаянно были включены, то истинное распределение обычных свинцов было бы еще более узкое, чем то, которое было получено.

величины для обычных свинцов попали бы в один интервал на гистограмме. Распределение Th/U и U^{238}/Pb^{204} отношений для обычных свинцов показано на рис. 4. Исключительно малая ширина этих распределений для обычных свинцов является наиболее убедительным доказательством того, что эти образцы эволюционировали в подкоровой среде и были лишь незначительно загрязнены при процессах, идущих в земной коре.

ОПИСАНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СЕРИЙ

Все изотопные анализы аномальных свинцов, приведенные в этой статье, могут быть объяснены как многоэтапные процессы развития [22, 3]. Большинство из них может быть характеризовано двустадийной моделью развития, т. е. изотопы свинца сначала эволюционировали в одной Pb-U системе (возможно подкоровой) между временами t_0 и t_1, а затем в другой — между t_1 и t_2. Обсуждение различных аномальных свинцов приведено ниже. Для всех образцов наклон линии аномальных свинцов рассматривается как известная функция двух временных величин, причем взаимоотношение не зависит ни от частного выбора для начальных содержаний, ни от возраста Земли. Однако в некоторых случаях одна из временных величин определяется путем рассмотрения образца свинца как обычного. Тогда временные величины будут зависеть от этих констант, для которых в литературе имеется три ряда величин:

	a_0	b_0	c_0	t_0, млн. лет
Гаутерманс и др. . . .	9,50	10,36	29,49	4500
Паттерсон и др., 1953	9,50	10,36	29,49	4560
Паттерсон и др., 1962	9,56	10,42	29,71	4550

По мнению авторов данной статьи, маловероятно, чтобы первый ряд констант оказался правилен, так как он не находится в соответствии с данными по анализу изотопного состава свинца в метеоритах. Нелегко выбрать между вторым и третьим рядами констант, однако авторы пользовались третьим как наиболее согласующимся с недавними публикациями Университета Британской Колумбии (Рассел [32] и другие).

Некоторые интерпретации, приведенные в следующих разделах, были опубликованы Канасевичем до появления новых констант Паттерсона. За исключением особо оговоренных случаев, величины Канасевича приведены в согласие с новыми константами.

1) Брокен Хилл, Австралия

Главные залежи галенита в Брокен Хилл являются согласными телами со вмещающими сильно метаморфизованными сериями Вильям. Масс-спектральные анализы, выполненные в Университете Британской Колумбии [35], указывают на то, что изотопы свинца главных рудных тел идентичны по составу в пределах ±27%. Они могут рассматриваться как обычные свинцы, и, с точки зрения одностадийной модели, их возраста варьируют между 1613 и 1622 млн. лет. Ошибка в изотопном составе свинца определяет ошибку в возрасте всего в 5 млн. лет., однако необходимо помнить, что неточность в первичном отношении изотопов свинца и в возрасте Земли даст гораздо большую ошибку. Подтверждение для времени главного периода тектонической активности в южной части центральной Австралии получено по U- и Th-содержащим минералам. Коллинз и др. [13] определили по давидиту из Радиум Хилл по отношению Pb^{204}/Pb^{206} возраст в 1510 млн. лет. Гринхаф и Джеффри [20] ссылаются на величины, также полученные по давидиту для Крокер Уэлл. Для этого образца был проведен полный анализ на уран, торий и свинец и были вычислены три

Таблица 2

Брокен Хилл, Новый Южный Уэльс. Анализы Коллара, Рассела и Ульрича (1960) и Рассела, Улрича и Коллара (1961)

Номер образца	Характеристика образца (все галениты)	x	y	z	Th/U
31	Пиннаклес Майн	16,11	15,53	36,13	
34	Майн Лоуд, линза № 2, горизонт № 15	16,11	15,54	36,02	
49	Глоб Майн	16,11	15,53	36,03	
1	Майн Лоуд, линза № 2, горизонт № 15	16,12	15,54	36,07	
30	Сентенниал Майн	16,12	15,54	36,10	
44	Литтл Брокен Хилл Майн . .	16,13	15,55	36,13	
70	Рудник Лиз, з.-ю.-з. от Брокен Хилл.	17,40	15,69	38,54	6,71
45	Мэйфлауэр Майн	17,81	15,71	38,62	5,26
68	Дэй Дрим Майн	17,89	15,72	38,87	5,50
67	Аполлион Майн Дамп . . .	17,95	15,74	39,09	5,73
67	Виктори Экстендид Майн. . .	17,97	15,75	38,93	5,38
66	Террибл Дик Майн	18,02	15,75	38,93	5,24
65	Маунт Роуб Майн	19,55	15,96	39,85	3,83

$y = 13{,}70 + 0{,}1133x$. Ошибка в наклоне $\pm 0{,}0033$. Предельные возраста 1110 и 1893 млн. лет.

независимые величины. Они равны 1628 (Pb^{206}/U^{238}), 1702 (Pb^{207}/Pb^{206}) и 1252 млн. лет (Pb^{208}/Th^{232}). Сильно заниженная величина по Pb^{208}/Th^{232} наблюдается довольно часто и поэтому не уменьшает значения хорошо согласующихся U-Pb возрастов.

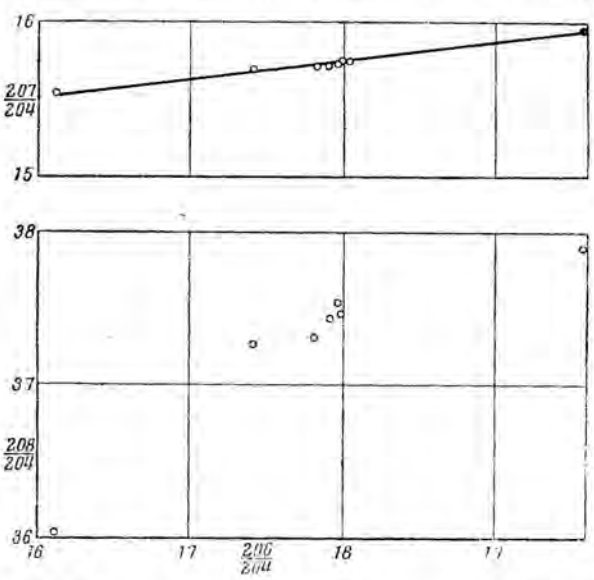


Рис. 5. Соотношение изотопов свинца серии Брокен Хилл

Примечание для рис. 5—13: если в точку на графике попадает больше одного образца, количество образцов указывается сбоку. Попытки представить на графике возможные ошибки анализа сделано не было

Для этой же области характерен и другой тип свинцовых проявлений, известный под местным названием такарингский, и поскольку первые образцы были найдены около Такарингской зоны сдвига. Они образовались, по мнению геологов, на небольших глубинах и при более низких температурах, чем в случае согласных залежей [23]. Свинцовые изотопные отношения варьируют значительно от жилы к жиле, но отношения Pb^{206}/Pb^{204} и Pb^{207}/Pb^{204} связаны линейно с изотопными отношениями свинца согласных залежей (рис. 5). Это отчетливо указывает на то, что свинцы Такаринга являются продуктом развития в двух различных урановых системах. Предельные времена развития для второй системы могут быть рассчитаны из наклона прямой аномальных свинцов. Из величин, приведенных в табл. 1,

видно, что уран и торий могли быть введены в процессы земной коры в любое время между 1890 и 1110 млн. лет назад, в то время как аномальная свинцовая минерализация должна была возникнуть где-то между 1110 млн. лет и 0.

Исходя из предположения об одновременности появления урановой минерализации и обычных свинцов, Канасевич [22] использовал двустадийную модель для получения возраста второго периода тектонической активности и объяснения аномальных отношений такарингских изотопов свинца. Было найдено, что время вторичной минерализации, т. е. возраст мобилизации обычных свинцов и контаминации их радиогенным свинцом с образованием жильного типа руд, равно 510 $\pm$ 80 млн. лет. Указанная величина ошибки включает только ошибку в измерении содержания изотопов свинца. Новая константа распада Паттерсона (Murthy, Patterson, 1962) увеличивает видимую величину возраста обычных свинцов Брокен Хилл до 1617 млн. лет и, следовательно, уменьшает возраст вторичной минерализации до 485 $\pm$ 80 млн. лет. Время второго орогенеза попадает в ордовик или верхний кембрий согласно временно́й шкале Калпа [25]. Недавно Эверден и Ричардс (Everden, Richards, 1961) сообщили два K-Ar возраста для Брокен Хилл. Один образец дал величину в 504 млн. лет, в то время как второй — 526 млн. лет. Возможна корреляция с орогенезом Тиеннан, имевшим место в верхнем кембрии и захватившим большую часть территории между Флиндерс Рейндж и Тасманией. Таким образом, вычисленное время минерализации аномальных свинцов подтверждается K-Ar измерениями и геологическими наблюдениями.

Отношения Pb^{208}/Pb^{204} и Pb^{206}/Pb^{204} нанесены на график (рис. 5). Поскольку на этом графике мы не имеем линейной связи между изотопными отношениями такарингских свинцов с обычными свинцами Брокен Хилл, это может служить свидетельством того, что данная система представляет собой прежде всего систему развития, а не простую смесь одного обыкновенного и одного радиогенного свинца. На основании изучения семи образцов мы пришли к выводу о том, что вторая стадия развития имела место еще в среде, богатой торием, с Th/U отношением, меняющимся между 3,8 и 6,7. Этот разброс характерен для вариаций, полученных для гранитных пород [31].

2) Садбери, Онтарио

Несмотря на большое количество K-Ar и Rb-Sr определений возраста для пород и минералов этого района, результаты в большей частью оказываются несогласными и запутанными. До настоящего времени, по-видимому, единственными убедительными данными являются Rb-Sr определения по породе целиком, сообщенные Файрбейном [16], показавшие простую линейную зависимость, из которой были рассчитаны возраста 1650 и 2160 млн. лет. Причины трудностей в получении надежных возрастных величин для этой области лежат в близости ее к пересечению нескольких геологических провинций, сильно различающихся по возрасту, а интерпретация возрастов, полученных для образцов, испытавших более одного геологического события, все еще в большинстве случаев затруднена.

Изотопные анализы галенитов для этой области были проведены Расселом [34] и Расселом и Фаркуаром [33]. Совсем недавно Ульрич и Рассел [40] провели определение изотопного состава свинца, выделенного из различных сульфидов и превращенного в тетраметил свинца. Так как эти анализы гораздо более точные, чем первые анализы по галенитам, для лучшего сравнения результатов двух лабораторий из Университета Торонто были получены первичные спектрограммы и пересчитаны с поправками на рассеивание за счет давления, раньше не учитывавшиеся в Университете. Таким образом, район Садбери представляет единственный случай,

Таблица 3

Садбери, Онтарио. Анализы Рассела и др. (1954) (Т) и Ульрича и Рассела (в печати) (ИВС)

Номер образца	Автор	Характеристика образца	x	y	z	Th/U
359	(ИВС)	Эррингтон Майн, керн, сульфид	15,587	15,442	35,737	
359	(ИВС)	Дубликат	15,614	15,469	35,755	
232	(Т)	Фруд Майн, галенит (3300 футов)	15,756	15,585	36,080	
235	(Т)	Местечко Файербенк, галенит	15,981	15,515	36,520	
358	(ИВС)	Эррингтон Майн, массивные сульфиды	16,011	15,542	35,989	
518	(Т)	Юкон Традуэлл, выветрелый галенит	16,022	15,440	35,638	
310	(Т)	Мак Ким Майн, галенит (800 футов)	16,072	15,611	36,467	
309	(Т)	То же (600 футов)	16,194	15,695	36,442	
361	(ИВС)	Эррингтон Майн, массивный пирит	16,279	15,582	36,055	
362	(ИВС)	Местечко Балфур, пирит	17,861	15,777	35,973	0,36
338	(ИВС)	Харди Майн, реакционный пирит	18,821	15,856	42,669	7,50
339	(ИВС)	То же, поздний супергенный пирит	20,732	16,126	43,281	5,11
312	(Т)	Мак Ким Майн, галенит (100 футов)	22,575	16,415	44,296	4,29
234	(Т)	Гарсон Майн, послерудный галенит	22,688	16,368	44,213	4,18
233	(Т)	Фруд Майн, галенит (400 футов)	22,690	16,579	44,462	4,30
311	(Т)	Мак Ким Майн, галенит	22,699	16,389	44,608	4,37
217	(Т)	Гарсон Майн, галенит	22,764	16,503	44,270	4,17
307	(Т)	Харди Майн, галенит (750 футов)	22,927	16,504	52,036	7,78
303	(Т)	Фальконбридж Майн, галенит (3000 футов)	23,136	16,492	44,645	4,13
305	(Т)	» » галенит	23,342	16,633	44,725	4,06
335	(ИВС)	» первичный марказит	23,607	16,536	44,806	3,96
308	(Т)	» » »	23,718	16,636	44,811	3,91
306	(Т)	» » »	23,878	16,686	45,011	3,92
211	(Т)	Ворсингтон Майн, галенит	25,817	16,706	51,825	5,51

$y = 13{,}399 + 0{,}1342x$. Ошибка в наклоне $\pm 0{,}0044$.

Предельные возраста 1311 и 2188 млн. лет. Отдельно данные (ИВС) дают $y = 13{,}420 + 0{,}1313x$, ошибка в наклоне $\pm 0{,}0032$. Предельные возраста 1284 и 2149 млн. лет.

Анализы Торонто (Т) были пересчитаны с необходимой поправкой.

где для получения единой серии аномальных свинцов комбинировались анализы двух лабораторий.

Как видно из табл. 2, по существу, одна и та же прямая линия получена как для результатов только одного Университета Британской Колумбии, так и для комбинированных анализов. Анализы интерпретировались с позиции трехстадийной модели, а именно: стадии между t_0 и t_1, в течение которой был образован обычный свинец, стадии $t_1 - t_2$, за которую не было сделано добавки радиогенного свинца, и стадии $t_2 - t_3$, в течение которой различные количества радиогенного свинца были генерированы и добавлены к обычному свинцу.

Объяснения не зависят от взглядов на природу обычной свинцовой составляющей, но предполагают, что наименее радиогенные из свинцов в табл. 2 являются обычными. Видимые возраста наименее радиогенных из образцов составили 1920 млн. лет (см. табл. 1). Эта величина находится в удовлетворительном соответствии с величиной 2160 млн. лет, найденной Харлеем. Так как величины t_2 или t_3 должны быть получены независимым путем, t_3 было принято равным 950 млн. лет, путем усреднения величин Sr-Rb возрастов (Fairbairn et al., 1960) для четырех гнейсов из района Гренвилла. Используя эти величины, получили для t_2 возраст 1580 $\pm$ 50 млн. лет, где ошибка обусловлена неточностью значения для наклона наблюдаемой прямой линии.

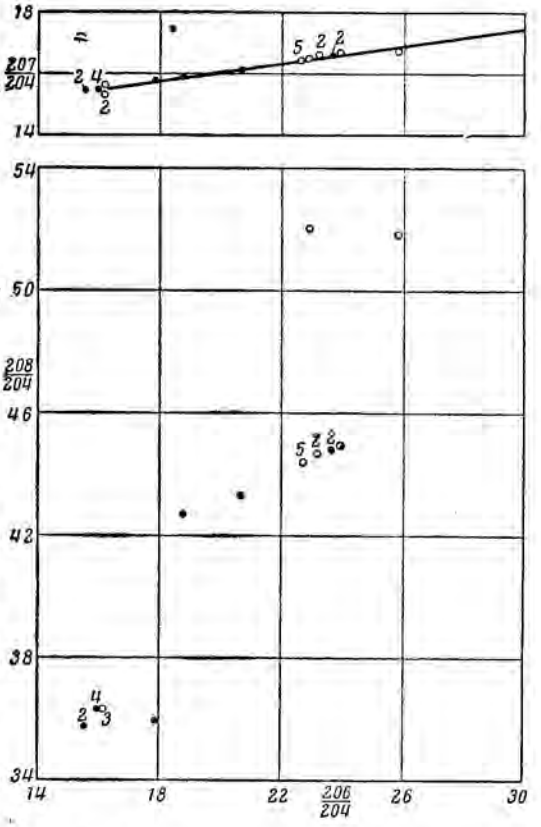


Рис. 6. Соотношение изотопов свинца серии Садбери

Таким образом, можем представить себе следующие физические события, находящиеся в соответствии с этим объяснением. Свинцовая минерализация в районе Садбери Безин имела место 1920 млн. лет назад; урановая и ториевая минерализация произошла 1580 $\pm$ 50 млн. лет назад; второй период свинцовой минерализации имел место во время Гренвильского орогенеза, примерно 950 млн. лет назад. Хотя возможны и другие интерпретации, удовлетворяющие наблюденным изотопным отношениям, лишь одна эта, по-видимому, находится в наилучшем соответствии с существующими определениями абсолютного возраста.

3) Район Гольдфильдс, Саскачеван, Канада

Применение U-Pb метода определения возраста к области Гольдфильдс широко обсуждалось в литературе. Существует линейная зависимость между отношением Pb^{207}/U^{235} и Pb^{206}/U^{238} в анализах урансодержащих минералов, которая пересекает кривую согласованных значений в точке 1900 млн. лет, согласно Олдричу и Везериллу [9, 8]. Олдрич и другие получили возраст 1780 млн. лет K-Ar методом и 1970 млн. лет Rb-Sr методом. Лоуден [26, 27] опубликовал K-Ar возраста для образцов из того же района в 1740, 1815, 2015 млн. лет.

Вычисления модельных возрастов были проведены на основе данных Рассела и Фаркуара [33], полученных исключительно в лаборатории Университета Торонто. По-видимому, среди всех приведенных анализов есть только один образец обычного свинца, возраст которого вычислен в 2034 млн. лет. Поскольку эта цифра достаточно хорошо соответствует времени образования урановых смолок,— и K-Ar и Rb-Sr определениям, оно было использовано в качестве t_1 для вычисления времени минерализации

Таблица 4

Гольдфильдс, Саскачеван. Данные Рассела и Фаркуара (1960)

Номер образца	Характеристика образца (все галениты)	x	y	z	Th/U
366	Гатзке Лейк	15,41	15,43	35,60	
336	Питч-Ор Проперти	20,35	16,09	37,98	1,70
363	Биверлодж, урановая зона IA	26,14	16,98	35,89	0,10
179	Питч-Ор Проперти	28,71	16,90	38,00	0,64
534	Айс Крик	40,11	18,63	36,05	0,06
334	» »	40,68	19,23	37,04	0,20
180	Рикс Эдит	59,86	21,73	37,35	0,14

$y = 13{,}133 + 0{,}1430x$. Ошибка в наклоне $\pm 0{,}0063$. Предельные возраста 1388 и 2300 млн. лет.

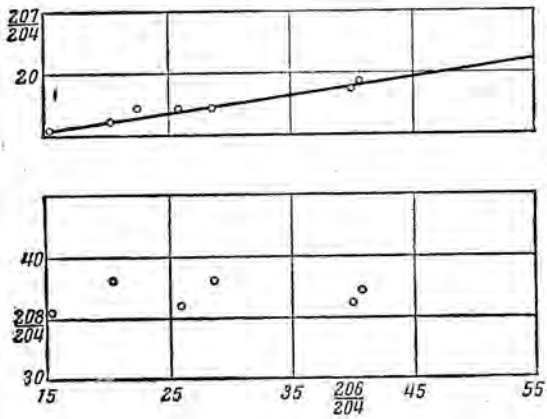


Рис. 7. Соотношение изотопов свинца серии Гольдфильдс

аномальных свинцов (рис. 7, табл. 4). Время t_2, т. е. время смешения обычных и радиогенных свинцов, было вычислено равным 530 $\pm$ 250 млн. лет.

Th/U отношение может быть рассчитано, исходя из изотопных отношений Pb^{208}/Pb^{204} и Pb^{206}/Pb^{204}. В отличие от картины, установленной для Брокен Хилл, линия аномальных свинцов пересекает отношение обычных свинцов. Среднее Th/U отношение для этой группы найдено равным 0,2. Отношение U^{238}/Pb^{204} для большинства радиогенных свинцов около 158, что почти в 18 раз больше, чем величина, характеризующая U/Pb отношение в среде, где развиваются обычные свинцы (см. табл. 1). Таким образом, данные по изотопам свинца подтверждают хорошо известный факт: эта провинция бедна торием и богата ураном.

4) Купол Озарк, Арканзас, Миссури и Оклахома, США

Область купола Озарк включает свинцы Джоплин, которые относятся к району Три-Стайтс, свинцы Бонне-Терре из юго-восточного Миссури и свинцы из рудников северного Арканзаса. Регрессионный анализ был проведен для 30 образцов, сообщенных Бэйтом, Гастом, Калпом и Миллером [10] из Ламонтской геологической обсерватории (рис. 8, табл. 5). Время первичного орогенеза, определенное по двум образцам из докембрийских пород, было найдено равным 1380 млн. лет. Это сравнимо со следующими возрастами, полученными другими исследователями.

Все эти данные строго предполагают, что период главной тектонической активности в этой области имел место между 1300 и 1400 млн. лет назад и что модельные свинцовые возраста не могут быть далеки от абсолютного возраста обычной свинцовой минерализации.

Возраст второго периода орогенеза вычислен в 90 млн. лет с очень большим стандартным отклонением, это значение соответствует мелу. Полученный возраст коррелирует с утверждением Филпота [29] о том,

Таблица 5

Купол Озарк, США. Данные Бейт и др. (1957)

Номер образца	Характеристика образца	x	y	z	Th/U
170	Фредриктаун, Миссури . . .	16,40	15,51	36,49	
127	Силвер Майн, Миссури . . .	16,48	15,54	36,38	
126	» »	17,05	15,79	37,27	
101	Монтгомери Ко., Арканзас	18,36	15,61	38,56	3,85
56	Келлог Майн, Арканзас . .	18,61	15,69	38,78	3,74
19	Флэт Ривер, Миссури	18,74	15,68	38,82	3,59
47	Джоплин, Миссури	20,07	16,28	39,94	3,30
62	Бонне-Терре, Миссури . . .	20,13	15,82	39,22	2,59
18	Флэт Ривер, Миссури . . .	20,74	15,99	39,91	2,75
2	» »	20,82	16,02	40,11	2,86
7	Медисон Ко., Миссури	21,10	16,10	40,60	3,04
122	Джоплин I	21,79	15,92	41,22	3,03
114	Джоплин II	21,85	15,96	41,58	3,22
55	Лоуренс Ко., Арканзас . . .	21,89	16,07	41,55	3,18
46	Си Соу Майн, Оклахома . .	21,92	16,17	41,29	3,00
49	Юго-западный Миссури . . .	21,96	16,06	41,50	3,11
53	Джоплин, Миссури	22,06	15,93	41,33	2,95
51	Юго-западный Миссури . . .	22,07	16,05	41,59	3,10
6	Ньютон Каунти, Миссури . .	22,11	16,08	42,04	3,34
115	Джоплин III	22,17	16,10	41,70	3,11
45	Биг Чиф Майн, Оклахома	22,17	16,06	42,06	3,32
36	Флэт Ривер, Миссури	22,20	16,18	42,45	3,53
44	Гудвин Майн, Оклахома . .	22,22	16,10	41,51	2,97
3а	Флэт Ривер, Миссури . . .	22,31	16,27	42,79	3,66
50	Джоплин, Миссури	22,32	15,97	41,55	2,94
52	»	22,38	16,04	41,88	3,10
4	Стен. Жозеф, Миссури . . .	22,70	15,99	42,02	3,01
57	Район Раш Крик, Арканзас	22,73	16,18	41,86	2,91
8	Джоплин, Миссури	23,10	16,32	42,63	3,14
285	Пиа Ридж, Миссури	26,26	16,38	46,25	3,35

$y = 14{,}121 + 0{,}0886x$. Ошибка в наклоне $\pm 0{,}010$. Предельные возраста 803 и 1420 млн. лет.

Таблица 6

Возраста по минералам для Миссури (в млн. лет)

Место взятия	Минерал	Pb^{87}/Sr^{87}	K^{40}/Ar^{40}	Pb^{207}/Pb^{206}	U^{238}/Pb^{206}	U^{235}/Pb^{207}	Th^{232}/Pb^{208}
Гренитвилл и Силвер Майн *	Мусковит		1200				
	»		1210				
	»		1210				
Силвер Майн *	Циннвальдит		1350				
Фредриктаун **	Мусковит	1430	1405				
»	Циркон			1425	970	1120	1230
Гренитвилл **	Биотит	1320	1280				
	Полевой шпат	1300					
Декатурвилл **	Мусковит	1445	1290				

* Allen, Hurly, Fairbairn and Pinson (1959).

** Tilton, Wetherill, Davis (1962) [39].

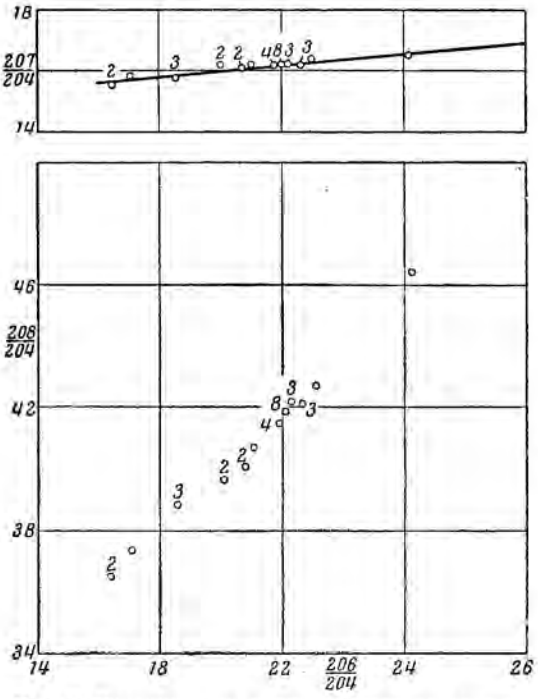


Рис. 8. Соотношение изотопов свинца серии купола Озарк

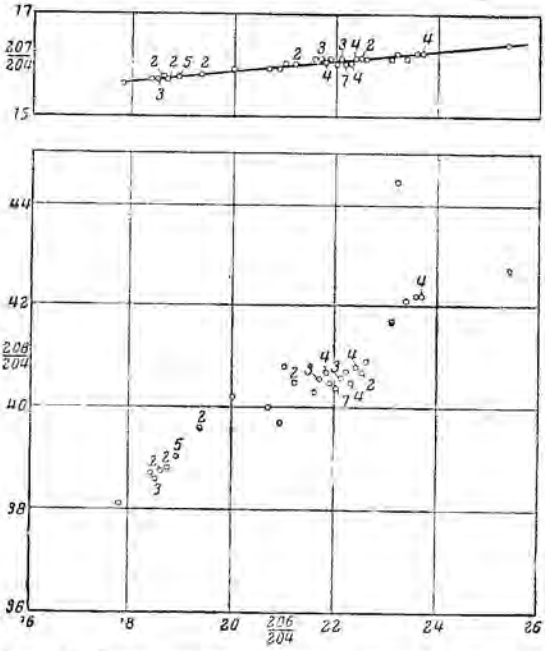


Рис. 9. Соотношение изотопов свинца серии Нью-Мексико

что в конце нижнего мела в районе Арканзаса и Миссисипи имело место региональное поднятие, складчатость, дробление и вулканизм. Кроме того, в ультраосновных изверженных породах, прорывающих меловые осадки около Мерфризборо, в юго-западном Арканзасе, появляются алмазы. Все это согласуется с утверждением Бера, Хейля и Мак-Найта [11] об одновременности образования руд и последней стадии региональной тектонической деформации.

5) Нью-Мексико, США

Славусон и Остин [36, 37] произвели изучение 63 образцов галенитов из отложений западной части Центрального Нью-Мексико. Все изотопные отношения были проанализированы в Университете Торонто и ложатся вплотную к прямой с наклоном $0{,}0938 \pm \pm 0{,}0029$. Образец из Боске дель Апаче, взятый из пород, относимых к докембрию, дал возраст в 1500 млн. лет. Тилтон и Дэвис [38] получили Rb-Sr и K-Ar возраста, варьирующие от 1300 до 1490 млн. лет для областей возле Морé, Диксона и Альбукерка, лежащих к северо-востоку от рассматриваемой.

Время минерализации аномального свинца согласно двустадийной модели было рассчитано равным 50 млн. лет назад, т. е. оказалось третичным. Третичный возраст обычно приписывали изверженным породам области (Loughlin et al., 1942), однако прямой стратиграфической корреляции после перми не имеется.

6) Сандер Бей, Онтарио, Канада

Минерализация в районе Сандер Бей, по-видимому, имела место в низкотемпературных условиях вдоль нормальной зоны сдвига, секущей очень слабо деформированные поздние протерозойские осадки Кьюинаван

Таблица 7

Нью-Мексико. Данные Славсона и Остина (1960, 1962) с исправленными значениями величин, обозначенных *

Характеристика образца	x	y	z	Th/U
Боске дель Апаче	16,14	15,44	36,05	
Томми ле Мэй	17,84	15,64	38,14	4,12
Уйллоу № 2	18,38	15,72	38,68	3,93
Митчел Каньон	18,47	15,69	38,53	3,56
Линчберг	18,49	15,71	38,63	3,68
Аламогордо	18,51	15,72	39,08	4,28
Джуанита *	18,63	15,75	38,86	3,78
Туннель Вуда	18,64	15,69	38,58	3,39
Джэк Фрост	18,70	15,69	38,91	3,74
Кэлли	18,72	15,73	38,73	3,48
Миднайт	18,76	15,68	38,97	3,73
Каунсил Рок	18,83	15,70	38,88	3,52
Милл Каньон	18,85	15,78	38,89	3,51
Каунсил Рок	18,96	15,77	39,11	3,63
Мокинг Берд Гэп *	19,00	15,78	39,35	3,86
Игл Нест	19,29	15,78	39,45	3,61
Тэйлор	19,44	15,84	39,66	3,66
Блэк Найф	20,01	15,88	40,24	3,63
Бокс Каньон	20,66	15,90	40,02	2,94
Хансонбург	20,88	15,88	39,69	2,57
Смоллвуд Бака	21,02	16,00	40,84	3,29
Хансонбург	21,16	15,98	39,86	2,54
Джойта *	21,22	15,96	41,13	3,35
—	21,60	16,07	40,25	2,58
Хансонбург	21,69	16,02	40,74	2,83
»	21,72	16,08	40,62	2,74
»	21,73	16,07	40,64	2,75
»	21,75	16,05	40,31	2,54
»	21,76	16,06	40,83	2,85
»	21,82	16,04	40,25	2,48
Ладрон	21,83	16,01	41,31	3,10
—	21,93	16,09	40,47	2,56
Хансонбург	21,96	16,03	40,37	2,49
»	22,09	16,00	40,53	2,52
»	22,11	16,08	40,57	2,54
—	22,14	16,14	40,73	2,61
Хансонбург	22,16	16,11	40,73	2,60
Хансонбург *	22,16	16,08	40,62	2,54
Хансонбург	22,16	15,98	40,73	2,60
»	22,19	16,00	40,76	2,61
»	22,20	16,00	40,87	2,66
»	22,21	16,04	40,70	2,57
»	22,23	16,01	40,74	2,58
»	22,25	16,04	40,66	2,53
»	22,26	16,01	40,41	2,39
»	22,29	15,96	40,50	2,42
»	22,34	16,04	40,47	2,39
»	22,35	16,14	40,90	2,62

Таблица 7 (окончание)

Характеристика образца	x	y	z	Th/U
Гонзалес *	22,39	16,10	41,03	2,67
Хансонбург	22,43	16,14	40,68	2,46
»	22,43	16,07	40,55	2,40
»	22,51	16,08	40,69	2,44
»	22,52	16,10	40,75	2,47
»	22,63	16,10	40,86	2,48
Родес Каньон	23,01	16,13	41,70	2,75
Паломас Гэп	23,20	16,20	44,40	3,96
Селинас Пик	23,42	16,10	42,06	2,76
Селинас Пик *	23,62	16,18	42,18	2,74
Селинас Пик	23,65	16,17	42,23	2,76
»	23,68	16,18	42,33	2,79
Меддокс Вейн	23,68	16,18	42,04	2,66
Селинас Пик	23,71	16,15	42,27	2,75
Ла Бонита *	25,38	16,35	42,73	2,42

$y = 13{,}976 + 0{,}0938x$. Ошибка в наклоне $\pm 0{,}0029$. Предельные возраста 873 и 1530 млн. лет.

Таблица 8

Сандер Бэй, Онтарио. Данные Фаркуара и Рассела (1957)

Номер образца	Характеристика образца (все галениты)	x	y	z	Th/U
853	Дорион Майн	18,19	15,81	37,78	3,4
854	Озон Майн	18,32	15,89	37,14	2,5
475	Дорион, Онтарио	18,55	15,95	37,82	3,1
642	Огема Проперти	20,72	16,40	38,28	2,2
655	Силвер Маунтин	30,05	18,26	41,17	1,5
894	Хильма Лейк	30,65	18,10	41,45	1,5
892	Пирл Стейшн	30,71	18,21	41,23	1,5
893	Карибоу Майн	33,88	18,69	43,98	1,8

$y = 12{,}510 + 0{,}1852x$. Ошибка в наклоне $\pm 0{,}0055$. Предельные возраста 1704 и 2742 млн. лет.

и диабазовые силлы. Аномальные образцы галенитов были проанализированы Фаркуаром в Университете Торонто и обсуждены Фаркуаром и Расселом [17]. По существу, их выводы заключаются в том, что урановая минерализация могла иметь место в любое время между 1700 и 2740 млн. лет назад и что аномальная свинцовая минерализация возникла в какое-то время между 1700 млн. лет назад и 0.

Точного вычисления времени минерализации с использованием двустадийной модели нельзя осуществить до тех пор, пока не будут обнаружены и проанализированы образцы обычных свинцов из этой области. Однако некоторая оценка может быть сделана на основе широких региональных геологических и геохронологических доказательств. Габбро Дулут внедряются в осадки Кьюинаван на западном берегу Верхнего озера и имеют хорошо установленный возраст в 1000 млн. лет на основе данных K-Ar и Rb-Sr возрастов [19] и Rb-Sr анализов по породе в целом [18].

Этот огромный силл проникал в серию интрузий по трещинам, возникшим во время интенсивного Гренвильского орогенеза, который развивался в 500 милях к востоку. Это было последним орогенетическим событием, воздействующим на эту область, и, используя цифру 1000 млн. лет как нижний предел времени вторичного орогенеза, при котором образовались аномальные свинцы, время первичной минерализации было найдено равным 2200 млн. лет.

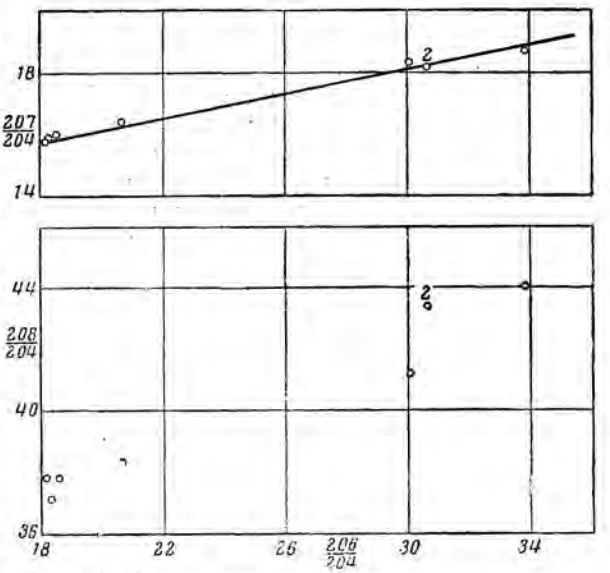


Рис. 10. Соотношение изотопов свинца серии Сандер-Бей

Можно с уверенностью сказать, что урановая минерализация имела место где-то между 2200 и 1700 млн. лет, причем более благоприятной является более древняя величина, так как она оставляет время для образования радиогенного свинца. Действительно, 2200 млн. лет назад — это возраст главной минерализации обычного свинца вдоль южной границы геологической провинции Суперио в Кобальте и Чибоугамау. Следует признать, что эта область остается интересной геофизической проблемой до тех пор, пока не будут выполнены определения обычного свинца и U-Rb определения возраста.

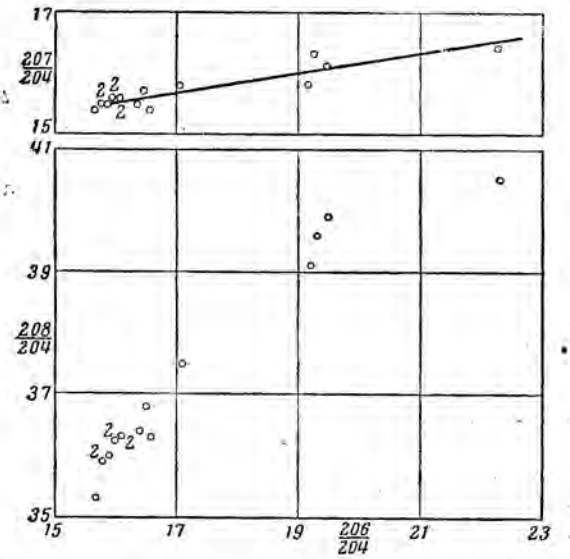


Рис. 11. Соотношение изотопов свинца серии Центральной финской зоны

7) Центральная финская зона, Финляндия

На рис. 11 показан пример аномального свинца, для которого вторая стадия развития протекала в среде, обогащенной ураном. Анализы свинца для Центральной финской зоны были выполнены Коуво [24].

Обычные свинцы с возрастом 1800 млн. лет показаны в самом левом конце графика и соответствуют K-Ar возрастам [24, 6], Rb-Sr и Pb-U возрастам [42] для той же области. Ваасйоки и Коуво [41] также считают, что галениты «близки по возрасту к вмещающим их породам, относимым к синкинематическим свекофенским интрузивным породам». Это находится в соответствии с исследованиями Эскола в Ориярви [15].

Таблица 9

Центральная финская зона. Данные Коуво (1958) и Виноградова и др. (1959)

Номер образца	Характеристика образца	x	y	z	Th/U
15	Пакила	15,73	15,36	35,30	
12	Ориярви Майн	15,80	15,46	35,88	
9	Атту	15,82	15,47	35,89	
16	Пернайо	15,85	15,51	36,00	
8	Корснае	15,95	15,57	36,26	
10	Айала Майп	15,95	15,64	36,24	
13	Ориярви Майн	16,09	15,56	36,17	
17	Леми (Хиварила)	16,13	15,60	36,42	
18	Тиулизен Лампи, полевой шпат	16,39	15,52	36,42	6,05
14	Ориярви Майн	16,50	15,70	36,80	6,94
19	Металалуото, полевой шпат	16,63	15,39	36,26	3,80
20	Питаа, полевой шпат	17,09	15,83	37,47	5,68
23	Ламмипниеми	19,15	15,80	39,13	3,99
21	Луотола	19,33	16,31	39,61	4,26
22	Саккиярви	19,50	16,09	39,87	4,32
24	Содо	22,30	16,42	40,50	2,82

$y = 13{,}081 + 0{,}1529x$. Ошибка в наклоне $\pm 0{,}0181$. Предельные возраста 1470 и 1238 млн. лет.

Пять образцов из той же геологической провинции были проанализированы Витлесом [43] в Университете Британской Колумбии (см. табл. 10). Он убедительно продемонстрировал, что разброс результатов Коуво по отношению к изохроне 1800 млн. лет является результатом небольшой ошибки в определении относительных количеств Pb^{204} и что изотопные отношения в действительности падают в точку 1800 млн. лет на одностадийной кривой развития с отношением U^{238}/Pb^{204}, равным 9,0.

Аномальные свинцы табл. 11 связаны с многофазными интрузиями, известными как граниты-рапакиви. Эти изотопные отношения объяснены двустадийной моделью развития, поскольку Pb-U метод указывает на одновозрастность урановой минерализации и обычного свинца.

Таблица 10

Беломорье, Карелия. Данные Виноградова и др. (1959)

Номер образца	Характеристика образца (все галениты)	x	y	z	Th/U
68	Северная Варака	14,58	14,80	35,20	
69	» »	14,97	15,13	35,00	
70	Тэдино Озеро	14,67	14,85	35,17	
80	Кемь	15,43	14,87	34,50	
71	«8-е марта»	18,02	15,42	37,91	2,86
72	Алакуртти	18,27	15,18	37,56	2,32
73	Постельное озеро	20,38	15,68	38,70	2,19
74	Каменная Тайбола	20,40	15,93	39,90	2,93
75	» »	20,40	15,62	39,00	2,37
76	» »	21,16	16,10	40,30	2,81
77	Большой Оленчик	22,15	16,35	39,03	1,84

$y = 12{,}233 + 0{,}1765x$. Ошибка в наклоне $\pm 0{,}020$. Предельные возраста 1645 и 2661 млн. лет.

Так как имеется большая ошибка в определении наклона линии аномальных свинцов и, следовательно, во времени аномальной свинцовой минерализации, возраст ее может быть определен с большой ошибкой и оказывается равным 1100 ± 500 млн. лет.

8) Беломорье, Карелия, СССР

Образцы из района Беломорья были проанализированы Виноградовым и др. [1, 2, 3], Стариком и др. [7], Жировым и Зыковым [4], Жировым и др. [5]. Поскольку нет опубликованных данных по сравнению эталонных проб обычного свинца, проанализированных как канадскими, так и советскими лабораториями, невозможно делать какие-то выводы по абсолютным величинам U/Pb и Th/Pb отношений. Однако Th/U отношения не чувствительны к этим различиям и поэтому представлены в табл. 10.

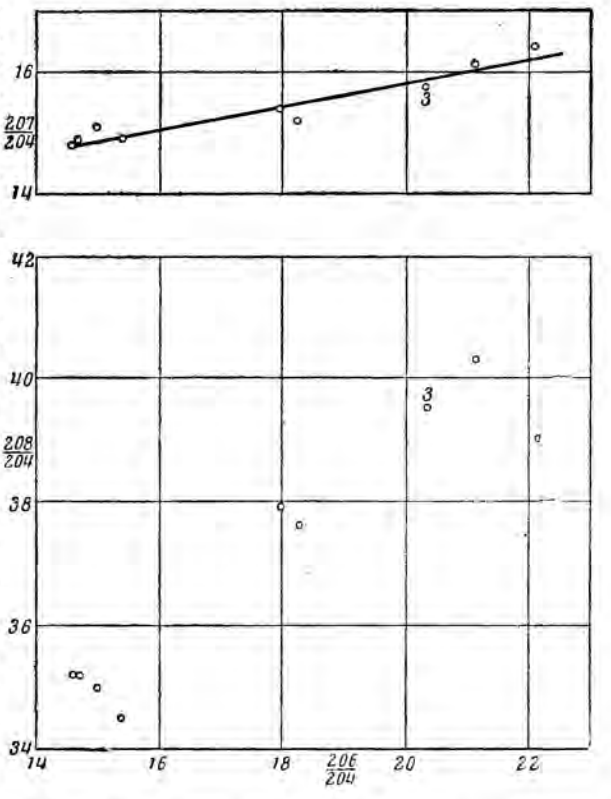


Рис. 12. Соотношение изотопов свинца серии Беломорья

Трудно решить, являются ли обычными наименее радиогенные из свинцов. Поскольку наиболее древние из образцов галенитов найдены к северу от этой области (Мончегорск [1] и зона Кольский полуостров — Северная Норвегия), можно полагать, что все эти образцы аномальны в том смысле, что они развивались более или менее в одной Pb-U системе. Из данных следует, что возраст этих образцов по крайней мере равен 2700 млн. лет, и, действительно, Полканов и Герлинг (1961) определили K-Ar методом возраст 2670—2590 млн. лет для основания архейских пород. Аномальные свинцы этой области имеют, по-видимому, многостадийную историю развития, но завершающий значительный период минерализации может быть рассчитан, исходя из цифры 2700 млн. лет для времени первичной урановой и обычной свинцовой минерализации, и оказывается равным каледонскому орогенезу.

9) Ред-Розбери — Маунт Фаррелл, Тасмания, Австралия

Образцы из этого района включены в данную статью, поскольку они представляют такую серию образцов, которые легко могут быть приняты

[1] В мончегорских рудах изотопный состав свинцов галенитов не изучался.— *Прим. ред.*

Таблица 11

Ред-Розбери, Тасмания и Маунт Фаррелл, Тасмания. Данные Остика (неопубликованные)

Номер образца	Характеристика образца	x	y	z	Th/U
—	Ред-Розбери	18,366	15,740	38,461	3,7
—	»	18,370	15,744	38,466	
—	»	18,372	15,749	38,477	
—	»	18,373	15,745	38,456	
—	»	18,377	15,747	38,476	
—	»	18,380	15,742	38,454	
—	»	18,382	15,756	38,496	
367	Маунт Фаррелл	18,687	15,780	38,916	3,8
364	»	18,698	15,791	38,938	
368	»	18,699	15,782	38,930	
363	»	18,701	15,791	38,938	
365	»	18,736	15,790	38,980	
366	»	18,743	15,797	38,984	

$y = 13{,}416 + 0{,}1268x$. Ошибка в наклоне $\pm 0{,}0079$. Предельные возраста 1241 и 2087 млн. лет.

за обычные. Образцы Ред-Розбери обсуждались Расселом [32], который на основе видимых возрастов и полученных Th/U отношений, предположил, что они аномальны. Для дальнейшей разработки проблемы были получены образцы из близлежащих выработок Маунт Фаррелл. Как и ожидалось, средний изотопный состав образцов Маунт Фаррелл значительно отличается от свинцов Ред-Розбери, указывая на большое различие между ними (табл. 11, рис. 13).

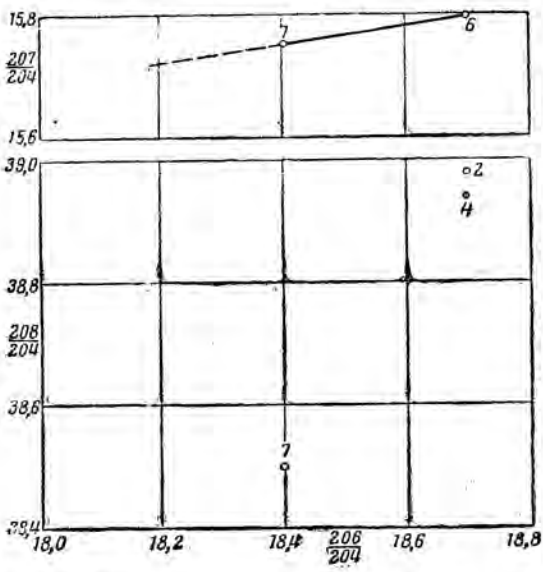


Рис. 13. Соотношение изотопов свинца серии Ред-Розбери

Однако прежде чем можно будет сделать окончательные выводы, необходимо большее число данных. Некоторые предположения об изотопном составе родительского обыкновенного свинца серии могут быть сделаны путем экстраполяции прямой, проведенной через их отношения назад к кривой развития обыкновенных свинцов в соответствии с U/Pb отношениями, представленными в табл. 1. Эта прямая пересекает кривую развития в точке 2000 млн. лет, и этот возраст может быть принят как грубая оценка времени отделения свинца от первичного глубинного источника. Если принять эту оценку, то свинцы могут быть объяснены трехстадийной мебелью по типу, примененному для объяснения изотопного состава галенитов Садбери. Урановая минерализация около 1700 млн. лет назад и последняя свинцовая минерализация 700 млн. лет назад будут согласовываться с наклоном, показанным в табл. 11.

* * *

Мы особенно благодарны профессору Слаусону из Университета Британской Колумбии за советы по многим вопросам данной статьи. Мы также благодарны профессору Фаркуару из Университета Торонто за его помощь в сборе некоторых данных, приведенных в таблицах. Виттлет и Синклер позволили нам воспользоваться неопубликованными данными, приведенными в табл. 1.

Финансовая поддержка для этих и подобных исследований была получена от Национального исследовательского совета Канады и от Нефтяного исследовательского союза Американского химического общества.

Департамент физики Университета Торонто и Институт наук о Земле Университета Британской Колумбии, Ванкувер

Литература

1. А. П. Виноградов, И. К. Задорожный, С. И. Зыков. Труды I сессии комиссии по опред. абсолют. возраста геол. формаций. Изд-во АН СССР, 1954.
2. А. П. Виноградов, С. И. Зыков. Докл. АН СССР № 105 (1), 1955.
3. А. П. Виноградов, Л. С. Тарасов, С. И. Зыков. Геохимия, 1959, 7, 689.
4. К. К. Жиров, С. И. Зыков. Труды IV сессии комиссии по опред. абсолют. возраста геол. формаций. Изд-во АН СССР, 1957.
5. К. К. Жиров, С. И. Зыков, Н. И. Ступникова. Геохимия, 3, 1958.
6. А. А. Полканов, Э. К. Герлинг. Труды Лабор. геологии докембрия АН СССР, 1960, 9.
7. И. Е. Старик, Ф. Е. Старик, Г. В. Авдзейко, А. Я. Крылов. Труды сессии комиссии по опред. абсолют. возраста геол. формаций. Изд-во АН СССР, 1957.
8. L. T. Aldrich, G. W. Wetherill. Annual Rev. Nucl. Sci., 1958, 8, 257.
9. L. T. Aldrich, G. W. Wetherill, M. N. Bass, W. Compston, G. L. Davis, G. R. Tilton. Annual Rept. Carnegie Inst. Washington, 237 (1958).
10. G. L. Bate, P. W. Gast, J. L. Kulp, D. S. Millar. Unpublished Manuscript. Lamont Geological Observatory (1957).
11. C. H. Behre, A. V. Heyl, E. T. McKnight. Internat. Geol. Congress, 18, pt 7, 51 (1948).
12. R. S. Jr. Cannon, A. P. Pierce, J. C. Antweiler, K. L. Buck. Econ. Geol., 1961, 56, 1.
13. C. B. Collins, R. D. Russell, R. M. Farquhar. Canad. J. Phys., 1953, 31, 402.
14. P. Eberhardt, J. Geiss, F. G. Houtermans. Z. Phys., 1955, 67, 35.
15. P. Eskola. Bull. Commis. géol. Finlande, 40, Fennia 37, N 3 (1914).
16. H. W. Fairbairn, P. M. Hurley, W. H. Pinson. Proc. Geol. Assoc. Canada (в печати).
17. R. M. Farquhar, R. D. Russell. Trans. Amer. Geophys. Union, 1957, 38, 552.
18. G. Faure a. oth. Mass. Inst. Technol., Ninth Annual Progr. Rep. 1961, 225 (1961).
19. S. S. Goldich, A. O. Nier, H. Baadsgaard, J. H. Hoffman, H. W. Kreuger. The precambrian geology and geochronology of Minnesota.— Univ. Minnesota Press, 1961.
20. D. Greenhalgh, P. M. Jeffery. Geochim. et cosmochim. acta, 1959, 16, 39.
21. A. Holmes.— Nature, 1947, 157, 680.
22. E. R. Kanasewich. Geophys. J. Roy. Astron. Soc., 1963, 7.
23. H. F. King, B. P. Thompson. 5th Empire Mineral and Metallurg. Congr., 1953, 1, 578.
24. O. Kouvo.— Bull. Commiss. geól. Finlande, 1958, 182.
25. J. L. Kulp. Science, 1961, 133, 1105.
26. J. A. Lowdon. Geol. Surv. Canada, Paper 60—17, 1960.
27. J. A. Lowdon. Geol. Surv. Canada, Paper 61—17, 1961.
28. A. O. Nier, R. W. Thompson, B. F. Murphy. Phys. Rev., 1941, 60, 112.

29. T. H. Philpott. World Oil, 1952, 135, 108.
30. J. R. Richards. Nature, 1962, 195, 65.
31. J. J. W. Rogers, P. C. Ragland. Geochim. et cosmochim. acta, 1961, 25, 99.
32. R. D. Russell. Some recent researches on lead isotope abundances, Earth Science and Meteoritics, North Holland Publishers (1963).
33. R. D. Russell, R. M. Farquhar. Lead Isotopes in geology, Interscience, Publishers, 1960.
34. R. D. Russell, R. M. Farquhar, G. L. Cumming, J. T. Wilson. Trans. Amer. Geophys., Union, 1954, 35, 301.
35. R. D. Russell, T. J. Ulrych, F. Kollar. J. Geophys. Res., 1961, 66, 1495.
36. W. F. Slawson, C. F. Austin. Nature, 1960, 187, 400.
37. W. F. Slawson, C. F. Austin. Econ. Geol., 1962, 57, 21.
38. G. R. Tilton, G. L. Davis. «Geochronology», Researches in Geochemistry. John Wiley and Sons, 1959, 190—216.
39. G. R. Tilton, G. W. Wetherill, G. L. Davis. J. Geophys. Res., 1962, 67, 4011.
40. T. J. Ulrych, R. D. Russell. Geochim. et cosmochim. acta (in press).
41. O. Vassjoki, O. Kouvo. Econ. Geol., 1959, 54, 301.
42. G. W. Wetherill, O. Kouvo, G. R. Tilton, P. W. Gast. J. Geol., 1962, 70, 74.
43. A. B. L. Whittles. Abstract. Trans. Amer. Geophys. Union, 1962, 43, 449.

СОДЕРЖАНИЕ

А. П. Виноградов. Газовый режим Земли 5

Э. Садецки-Кардош. Структуры пород и изменение режима летучих в ходе эволюции Земли (перевод с англ. А. А. Ярошевского) 22

П. И. Хитаров. Особенности глубоких зон земной коры по некоторым экспериментальным данным 36

Г. С. Горшков. Явления вулканизма и верхняя мантия 41

А. А. Ярошевский. Принцип зонной плавки и его применение при решении некоторых геохимических вопросов 55

Ю. М. Шейнманн. Возможные связи магм со строением внешних оболочек Земли 63

Е. Ф. Осборн. Экспериментальное исследование давления кислорода, содержания воды и порядка кристаллизации базальтов и андезитов (перевод с англ. В. П. Волкова) 75

Р. Д. Бёрнс, Р. Х. Кларк, В. С. Файф. Теория кристаллического поля и некоторые ее геохимические приложения (перевод с англ. А. А. Ярошевского) 88

Х. Куно. Серии изверженных пород (перевод с англ. В. П. Волкова) 107

А. А. Маракушев. Некоторые минеральные равновесия и их экстремальные состояния в связи с геохимическими условиями метаморфизма 122

П. Дж. Вилли. Приложение экспериментальных данных к метаморфическим реакциям (перевод с англ. А. А. Ярошевского) 145

Такео Ватанабе. Геохимические циклы и концентрация бора в земной коре (перевод с англ. Л. С. Тарасова) 156

Ж. Виар. Механизм действия воды в условиях повышенных температуры и давления при образовании и превращении силикатов (перевод с франц. С. В. Ренц) 168

Л. В. Дмитриев. О химическом взаимодействии компонентов в расплавах в связи с вопросами генезиса щелочных пород 175

А. И. Гинзбург. Особенности концентрации и рассеяния редких элементов в эндогенных процессах 188

В. Л. Барсуков. О металлогенической специализации гранитоидных интрузий 196

Л. Н. Овчинников. Элементы-примеси как индикаторы процессов рудообразования и использование закономерностей их распределения при поисках и разведке рудных месторождений 215

Л. В. Таусон. Геохимия редких элементов в изверженных горных породах и металлогеническая специализация магм 229

В. В. Иванов. Основные геохимические обстановки и процессы формирования гидротерм областей современного вулканизма 240

М. Рубо. Анализ пород на квантометре — дифракционном спектрометре с прямой регистрацией (Применение к геохимическому изучению некоторых французских гранитных массивов) (перевод с франц. Л. А. Арутюняна) . . 260

Д. М. Шоу, Е. Ф. Крафт. Гомогенность и случайные результаты в геохимии (перевод с англ. А. А. Ярошевского) 276

Л. Х. Аренс. Распределение элементов в изверженных породах (перевод с англ. В. П. Волкова) 293

Е. Б. Знаменский. Относительно средних содержаний ниобия и тантала в гранитоидах 301

Ж. Орсель, Д. Фокье. К изучению минералогической и химической гетерогенности радиоактивных метамиктных ниоботанталатов (перевод с франц. С. В Ренц) 317

Р. В. Бойл. Геохимия серебра на месторождении Кено Хилл, Юкон, Канада (перевод с англ. А. А. Ярошевского) 326

В. Янович, Ж. Ионеску. Распределение некоторых малых элементов в щелочных породах сиенитового массива Дитрэу (РНР) 344

З. В. Студеникова, М. И. Глинкина. Эволюция содержаний молибдена и вольфрама в породах геосинклинальной зоны Северного Кавказа и связь их с образованием рудных месторождений 349

Л. Ф. Борисенко. Генезис гипербазитов и некоторые особенности распределения редких и малых элементов 364

Н. Т. Воскресенская. Геохимические особенности поведения таллия и рубидия в геологических процессах и их петрогенетическое значение 376

С. М. Катченков. Среднее содержание некоторых малых химических элементов в главных типах осадочных пород 391

К. Г. Ведеполь. Геохимическое и петрографическое исследование «мелистого сланца» в Северо-Западной Германии (перевод с англ. А. А. Мигдисова) 398

А. И. Осипова. О катагенных изменениях нефтеносных карбонатных пород 415

А. Салаи. Роль гумусовых кислот в геохимии урана и их возможная роль в геохимии других катионов 428

Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина. О миграции галогенов в осадочных породах . . 443

П. А. Крюков. Некоторые вопросы исследования горных растворов 456

Кен Сугавара. Миграция элементов в гидросфере и атмосфере (перевод с англ. Л. С. Тарасова) 469

И. С. Грамберг, Н. С. Спиро. Эволюция состава вод арктического океанического бассейна на протяжении верхнего палеозоя и мезозоя 479

М. С. Гуревич. Типы и палеохимические условия образования подземных вод хлоридного кальциевого состава 489

Д. И. Зульфугарлы. К геохимии нефтей Азербайджана 508

В. А. Соколов. О миграции газов в земной коре и их обмене с атмосферой . . 517

Г. Бранш, Р. Кулом. Некоторые исследования французских ученых в области геохимии и ядерной геологии (перевод с франц. С. В. Ренц) 525

Н. П. Семененко. Абсолютная геохронология и история формирования складчатых зон докембрия Восточно-Европейской платформы 531

Г. А. Казаков. Исследование пригодности глауконитов для определения абсолютного возраста осадочных пород 539

Д. Л. Калп. Сходимость и разногласия K-Ar и Rb-Sr методов определения возраста по слюдам (перевод с англ. Е. В. Бибиковой) 552

Э. Кауч. Геохимические проблемы при проведении металлогенического анализа и составлении металлогенических карт на территории ГДР (перевод с нем. С. В. Ренц) 567

А. П. Виноградов, В. А. Гриненко. Причина значительной дисперсии изотопного состава осадочных сульфидов 581

Г. Тод, Д. Монстер. Распространенность изотопов серы в эвапоритах и древних океанах (перевод с англ. В. А. Гриненко) 589

В. Л. Мехтиева, Р. М. Кондратьев, М. Н. Чурмантеева. Фракционирование стабильных изотопов серы в процессе бактериальных окислительно-восстановительных реакций 601

Т. С. Ловеринг, Дж. Г. Маккарти, И. Фридман. Значение отношений O^{18}/O^{16} и C^{13}/C^{12} в гидротермально доломитизированных известняках и марганцевых карбонатных метасоматических рудах (перевод с англ. А. А. Ярошевского) 616

Е. П. Донцова. Опыт применения изотопных соотношений кислорода в геохимических исследованиях 631

Р. Д. Рассел, Е. Р. Канасевич, Р. Г. Остик. Количественная интерпретация соотношения изотопов аномальных свинцов (перевод с англ. Е. В. Бибиковой) 638

Д. С. КОРЖИНСКИЙ

ПОПРАВКА К ДОКЛАДУ ОБ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЯХ В МИНЕРАЛОГИИ

В опубликованном тексте моего доклада на Геохимической конференции, посвященной 100-летию В. И. Вернадского *, сделано ошибочное допущение, что при моновариантном равновесии между двумя рядами изоморфных смесей возможно более одного экстремального соотношения составов. Рассмотрим это место доклада.

На стр. 77—79 исследуется случай равновесия между двумя рядами идеальных изоморфных смесей. Крайними членами одной серии являются миналы P и Q, а другой — R и S. Возможная реакция между крайними членами имеет следующий вид:

$$gP + eS = gQ + eR \tag{22}$$

с константой равновесия K:

$$K = \frac{(1 - x_Q)^g x_S^e}{x_Q^g (1 - x_S)^e}, \tag{23}$$

где x_Q и x_S представляют мольные доли миналов Q и S в соответствующих смесях. Интересующие нас случаи $x_Q = x_S = x$ даются корнями следующего уравнения (стр. 79):

$$(1 - x)^g x^g [x^{e-g} - K (1 - x)^{e-g}] = 0.$$

Первые два множителя этого выражения дают корни $x = 1$ и $x = 0$, соответствующие ассоциации крайних членов двух серий. Третий множитель, приравненный нулю, дает уравнение степени $e - g$:

$$x^{e-g} - K (1 - x)^{e-g} = 0.$$

Это уравнение имеет, очевидно, $e - g$ корней, часть из которых отрицательна или комплексна. Не рассматривая это уравнение ближе, я допустил существование более чем одного решения, соответствующего экстремальному состоянию.

Между тем из последнего уравнения следует:

$$\frac{x}{1 - x} = \sqrt[e-g]{K} \text{ или } x = \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt[e-g]{K}}}.$$

Поскольку K положительно, среди $e - g$ корней степени $e - g$ из K обязательно имеется одно положительное и вещественное, которое и дает решение $0 < x < 1$, соответствующее экстремальному состоянию. Все остальные значения корня либо отрицательные, либо комплексные, дающие для x решения либо отрицательные, либо большие единицы, либо комплексные, т. е. не отвечающие реальным экстремальным составам.

Таким образом, в моновариантной ассоциации двух изоморфных серий, между крайними членами которых возможна реакция (22), при $e \neq g$ обязательно существование экстремального соотношения $x_Q = x_S = x$, и притом только одного, независимо от разности чисел $e - g$ (при $e = g$ экстремальные соотношения составов между двумя идеальными сериями невозможны).

Замечу еще, что в уравнениях стр. 79, строка 18 и 20 сверху, константа K должна стоять под знаком квадратного корня.

---

* Химия земной коры, т. I. Труды Геохимической конференции, посвященной столетию со дня рождения академика В. И. Вернадского, стр. 63—85. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Химия земной коры, т. II

Утверждено к печати
Институтом геохимии и аналитической химии
им. Вернадского Академии наук СССР

Редактор издательства *Л. С. Тарасов*
Художник *В. П. Рафальский*
Технический редактор *А. П. Ефимова*

Сдано в набор 7/V 1964 г. Подписано к печати 22/IX 1964 г.
Формат 70×108¹/₁₆. Печ. л. 41,5+2 вкл. Усл. п. л. 56,8. Уч.-изд. л. 55,4
Тираж 4000. Т-13091. Изд. № 2469. Тип. зак. № 704
Темплан 1964 г. № 481
Цена 4 р. 07 к.

Издательство «Наука».
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21
2-я типография издательства «Наука».
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

СПИСОК ОПЕЧАТОК И ИСПРАВЛЕНИЙ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
25	15 сн.	— плагиоклазовый платобазальт,	в — плагиоклазовый платобазальт,
57	13 сн.	Ng_2SiO_4	Mg_2SiO_4
120	9, 10 св.	+ тридимита	+ тридимит
123	13 св.	кварц +	кварц —
165	5—7 св.	*Us* — ссасолит; *ux* — улексит; ... *I* — «джимбоит»	*Ss* — ссасолит; *Ux* — улексит; *J* — «джимбоит»
313	колонка 4 11 св.	Миараловые	Миароловые
351	5 св.	ранний этап	раннее время
360	Табл. 18, кол. 1 1, 2, 6, 7	$\gamma/2$	γ/e
446	Табл. 1 кол. 8 св.	$J_1,10J^{-3}$ %	$J_1 \cdot 10^{-3}$ %
639	28 св.	Кеннена	Кеннона
639	7 сн.	$x = a_0 + V\,(e^{\lambda t_0} - e^{\lambda t})$	$x = a_0 + 137{,}8V\,(e^{\lambda t_0} - e^{\lambda t})$
645	12 сн.	±27%	±0,27%
645	4 сн.	Pb^{204}/Pb^{206}	Pb^{207}/Pb^{206}
655	21 сн.	U — Rb	U — Pb
656	22 сн.	Табл. 11	Табл. 9
656	28 сн.	Табл. 10	Табл. 9