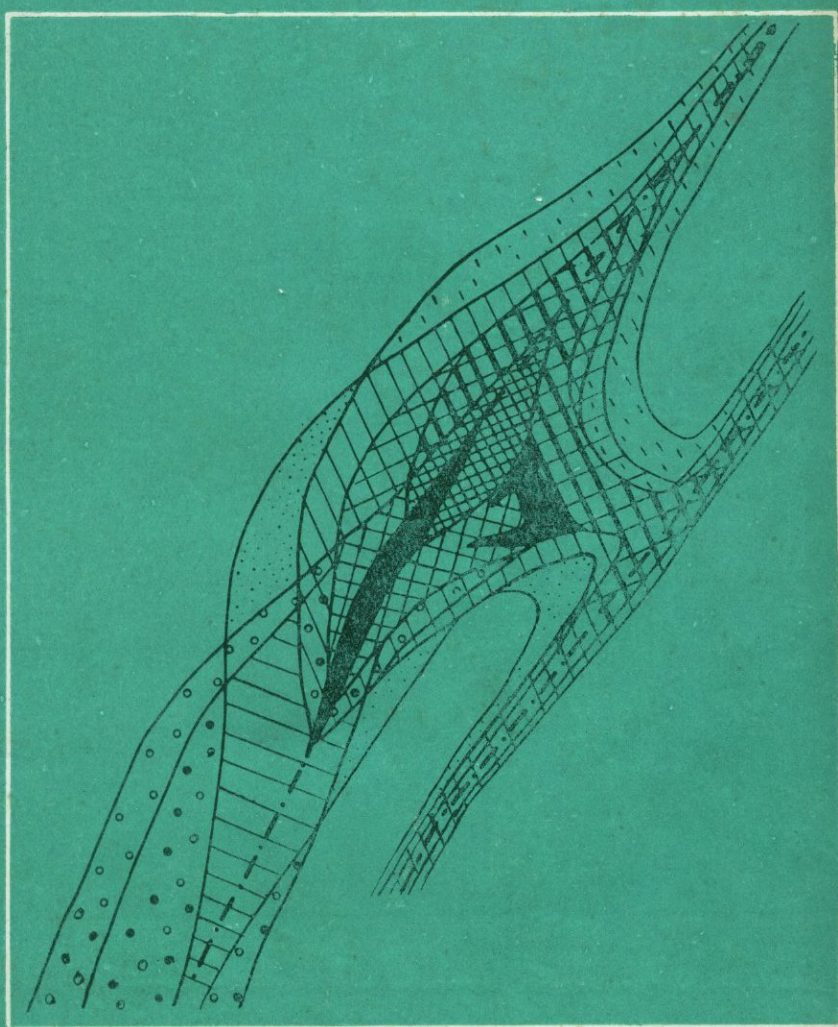


*РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫЕ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ,
их генезис и методы
исследования*



553.49

РЕДКОМЕТАЛЬНЫЕ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ,
ИХ ГЕНЕЗИС
И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

1034



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА». МОСКВА 1972



Редкометалльные месторождения, их генезис и методы исследования. М., «Недра», 1972. 312 с. (Ин-т минер., геохим. и кристаллохимии редких элементов).

Монография характеризует современное состояние и развитие геологических, минералогических, геохимических и аналитических методов исследования, состояние поисков и оценки редкометалльного оруденения, а также применение редких элементов в качестве индикаторов физико-химических условий рудообразования. Рассматриваются закономерности размещения редкометалльных месторождений, вопросы их поисков и оценки. Приводится детальная характеристика ряда перспективных генетических типов комплексов эндогенных месторождений ниобия, тантала, циркония, редких земель, ванадия. С кристаллохимических и геохимических позиций разбираются особенности распределения ниобия, тантала, циркония, редких земель, селена, теллура и других редких металлов в земной коре; рассматриваются вопросы ионообменного изоморфизма в минералах и применение физико-химических методов при изучении элементов-примесей в гипергенных минералах и рудах. Характеризуется современное состояние методов анализа редкометалльного сырья. Описываются разработанные в ИМГРЭ методы определения редкоземельных элементов с помощью спектрального анализа, пламеннофотометрического определения щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов, хроматографического определения на бумаге тантала, ниобия, висмута и др. Даются методические рекомендации по химическому анализу селена и теллура в породах, рудах и минералах.

Книга рассчитана на геологов, занимающихся редкометалльными и редкоземельными месторождениями, и геохимиков.

Таблиц 74, иллюстраций 48, список литературы — 709 названий.

2—9—4

✓ Редакционная коллегия: Л. С. Бороздин, С. И. Лебедева, Д. А. Минеев, Л. Н. Овчинников (гл. редактор), Ю. А. Пятенко, В. С. Салтыкова, В. П. Федорчук

Ин-т минер. геохим. и кристаллохимии редких элементов

РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ИХ ГЕНЕЗИС И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Редактор издательства В. В. Кузовкин

Техн. редактор В. В. Романова

Корректор М. П. Курылева

Сдано в набор 11/IV 1972 г.

Подписано в печать 13/XI 1972 г.

Т-19115.

Формат 70×108¹/₁₆.

Бумага № 2.

Печ. л. 20,5 с 2 вкл.

Усл. печ. л. 28,7.

Уч.-изд. л. 30,4.

Тираж 1000 экз.

Заказ 328/11341—14.

Цена 3 р: 22 к.

Издательство «Недра». Москва», 103633, К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19.
Ленинградская картфабрика ВАГТ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Среди разнообразных рудных концентраций особое место принадлежит редкометальным месторождениям. Они встречаются реже других типов месторождений, для их формирования необходимо сочетание особых геологических и геохимических условий, способствующих отделению редких элементов от их более распространенных аналогов. Обнаружение редкометальных месторождений — также задача очень сложная, так как они обычно отличаются мелковкрапленным оруденением и часто лишь тщательный минералогический или химический анализ позволяет выявить рудные минералы и рудные концентрации. Оценка редкометальных аномалий, оконтуривание рудных зон и подсчет запасов редкометальных месторождений производятся обычно по химическим данным.

Характеристике современного состояния и развития геологических, минералогических, геохимических и аналитических методов исследования, поисков и оценки редкометального оруденения, а также применению редких элементов в качестве индикаторов физико-химических условий процессов рудообразования посвящена настоящая работа.

В первом разделе помещены материалы, посвященные систематике процессов рудообразования, исследованиям в области редкометальной металлогении, разработке геохимических методов поисков и оценки месторождений наиболее дефицитных редких и цветных металлов. Во втором разделе приводится детальная характеристика ряда перспективных генетических типов комплексных эндогенных месторождений ниобия, тантала, циркония, редких земель и ванадия, рассматриваются генетические особенности рудоносных массивов и комплексов горных пород. В третьем разделе с кристаллохимических и геохимических позиций рассматриваются особенности распределения ниобия, тантала, циркония, редких земель, селена, теллура и других редких металлов в земной коре. Последний, четвертый, раздел книги посвящен современному состоянию и перспективам развития ряда важнейших аналитических методических направлений.

«Технический уровень развития страны и ее прогресс в целом определяются в наше время не только количеством выплавляемой стали, чугуна и цветных металлов, но также объемом производства и использования редких элементов», — отмечал К. А. Власов. Ускоренное развитие науки и техники и создание материально-технической базы коммунизма немыслимы без применения новейших материалов, приборов и технического оборудования, для создания которых необходимы редкие металлы. В равной мере без продуктивного использования особенностей распределения редких элементов в природных объектах немыслима теоретическая и прикладная геохимия недалекого будущего.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ РУДООБРАЗОВАНИЯ (К ОСНОВАМ СИСТЕМАТИКИ)

Образование рудных месторождений в геологической истории нашей планеты, в становлении и развитии земной коры — процесс частный, не исключительный, а только попутный, дополнительный, сопровождающий различные геологические эндогенные и экзогенные процессы. При геологических явлениях по своим масштабам и затратам энергии процесс рудообразования малозначителен. Но в нем заинтересован человек, так как именно этот второстепенный природный процесс приводит к созданию чрезвычайно важной для него продукции природы. Это один из немногих собственно геологических процессов, результаты которого непосредственно использует человек.

Иными словами, специально процессов рудообразования, т. е. процессов, приводящих только к образованию руды и слагаемых ею месторождений, в природе нет и не существовало. Отсюда совершенно необходимо знание того, какие общегеологические процессы и в каких условиях непременно будут сопровождаться образованием рудных месторождений, какие универсальные, традиционно планетарные геологические явления и события неизбежно влекут за собой и попутное рудообразование. Здесь же сразу следует, конечно, напомнить, что хотя образование месторождений — неизбежный дополнительный процесс при многих основных геологических преобразованиях, но в силу влияния на него большого числа побочных факторов само возникновение месторождения, как справедливо отметил Н. М. Страхов (1963), явление достаточно редкое в истории Земли и каждый раз достаточно ограниченное в пространстве.

При всей категоричности утверждения о неизбежности попутного рудообразования там, где оно обязательно должно возникнуть, одновременно стоит указать и на то, что соотношения между различными геологическими процессами и рудообразованием не всегда так просты и прямолинейны. По отношению к рудообразованию геологические процессы подразделяются на: 1) созидающие, 2) совершенствующие (метаморфизм, диагенез, гипергенез и др.), 3) разрушающие (метаморфизм, гипергенез и др.), 4) регенерирующие.

Иными словами, гипогенная история формирования месторождения не заканчивается первичным отложением рудного вещества при всей его длительности и многостадийности. В дальнейшем возможны не только качественные изменения рудной массы, но и количественные, направленные или на дополнительное обогащение (например, образование богатых скоплений магнетитовых руд в железистых кварцитах), или же, наоборот, приводящие к исчезновению рудных тел.

Мало того, что процесс рудообразования второстепенный, он еще и вторичный по отношению к первоначальной дифференциации не только вещества планеты в целом, но и первичной земной коры. Используемые человечеством разнообразные металлы при первичной дифферен-

циации вещества планеты не получили возможности образовать какие-либо скопления в земной коре и в подавляющей своей массе находятся в рассеянном состоянии. Таким образом, для образования рудных месторождений во всех случаях было необходимо последующее перераспределение этих металлов с переходом от рассеяния к концентрации.

Когда-то, возможно уже в достаточно обозримом будущем, человечество придет к тому, что необходимые металлы будут извлекаться из любой горной породы. Как известно, в каждой горной породе, независимо от ее происхождения, содержится всегда значительный набор рассеянных металлов. Все дело за дешевыми источниками энергии, могущими дать возможность выгодного извлечения нужных металлов непосредственно из горных пород без кропотливых, порой чрезвычайно сложных, поисков весьма малых по сравнению с горными массами объемов рудных месторождений. В погоне за рудными месторождениями мы просто ищем те участки земной коры, где природа специально постаралась сконцентрировать, обогатить для нас нужные нам металлы.

Следует подчеркнуть, что здесь речь идет только о собственно рудных месторождениях, а не о месторождениях твердых полезных ископаемых вообще. Издавна существующее деление полезных ископаемых на рудные и нерудные имеет глубокий генетический смысл, и наметившаяся тенденция к их определенному объединению с заменой, например, понятия «металлогения» более широким «минерагения», вряд ли является правильной. Рудные месторождения — это месторождения, образованные в результате обязательной во всех случаях концентрации металлов из обязательно рассеянного состояния. При большом разнообразии механизмов экстракции, транспортировки и отложения, разнообразии источников металлов, переносчиков и источников энергии смысл процесса рудообразования всегда один и тот же: переход от рассеяния к концентрации.

Месторождение нерудных полезных ископаемых — это обычно сама горная порода, возникновение которой может быть обусловлено совершенно иными факторами и связано с иными механизмами, или же минеральное сырье, представляющее собой один или несколько минералов, образование которых также связано с иными, более частными локальными процессами (асбест, кианит и др.). Реже нерудным полезным ископаемым является продукт кристаллизации из тех же рудообразующих растворов, но для его образования нет необходимости мобилизации рассеянного вещества (слюда, керамический полевой шпат и др.). Однако если придерживаться указанного критерия при разделении полезных ископаемых на рудные и нерудные, то часть месторождений традиционных нерудных полезных ископаемых при своем возникновении подчиняется тому же принципу, что и месторождения типичных металлов. Сюда относятся в первую очередь сера, калий, фосфор, флюорит, барит, бор, т. е. те полезные ископаемые, которые своим образованием обязаны опять-таки переходу вещества из рассеянного состояния к концентрации в силу тех же вторичных процессов, наложенных на первозданные горные породы.

Теория рудообразования в целом и суждение о генезисе конкретно-го месторождения в частности предполагают в первую очередь знание трех источников: а) источника металлов, б) источника среды (растворов — расплавов и пр.), мобилизующей и переносящей металлы, и в) источника энергии, вызывающей мобилизацию металлов и циркуляцию их переносчика. Все многообразие генетических типов месторождений и обусловлено разнообразием этих источников и их взаимосочетаний. Если раньше, например, все было ясно и просто в ортодоксальном представлении о постмагматическом рудообразовании, когда все три

источника предполагались сосредоточенными вместе в магматическом расплаве (источник металлов — расплав, источник растворов — расплав и источник энергии — тепло, привнесенное этим расплавом), то в настоящее время не вызывает сомнения, что это только частный случай.

Одной из главных требующих решения проблем является весьма глубокая дифференциация металлов, приводящая к образованию преимущественно монометалльных месторождений, резко преобладанию в отдельных рудных телах одного какого-либо металла, реже двух. Характерным примером этому служат, в частности, резко обособившиеся месторождения ртути (Хайдаркан), сурьмы (Кадамджай), свинца и цинка (Кан), несомненно связанные общностью происхождения и располагающиеся в заметном удалении друг от друга в единой зоне Южно-Ферганского разлома. Среди нормальноосадочных месторождений мы знаем обособленные месторождения железа, марганца, меди, свинца и цинка, и нет примеров, когда эти металлы образуют какие-либо промышленные комбинации совместно.

Безусловно, такая дифференциация является результатом сложного длительного многоэтапного процесса, вернее сочетания ряда процессов. Разделение металлов происходит на всех этапах их мобилизации и перемещения при: 1) выплавлении вещества из мантии (специализация интрузий), 2) отделении растворов от очага, 3) движении растворов в твердых породах земной коры, 4) отложении.

После таких предварительных замечаний, переходя к систематике геологических процессов, приводящих к рудообразованию, нам бы не хотелось повторять общеизвестное. Поэтому мы попытались ограничиться только некоторыми краткими их характеристиками.

Эндогенные процессы

Заметный прогресс в познании глубинного строения земной коры и верхней мантии, совершенствование наших представлений о происходящих в этих зонах — облочках Земли — процессах и явлениях дает возможность в настоящее время все эндогенные процессы, важные и интересные с точки зрения попутного рудообразования, подразделить на две группы — внутрикоровые и мантийно-коровые, имея в виду, что источником энергии обеих групп процессов является в основном одно и то же тепло мантии.

Одним из главных источников металлов вполне может являться верхняя мантия, причем не только для образования месторождений, ассоциированных с базальтоидными формациями магматических пород (Смирнов, 1969), т. е. месторождений металлов, привнесенных непосредственно базальтоидными расплавами, но и месторождений металлов, привнесенных трансмагматическими (сквозьмагматическими) растворами. Этому последнему процессу посвящена специальная статья (Овчицников, 1971), поэтому переходим сразу же к рудообразованию в связи с плутоногенной интрузивной деятельностью и к тем распространенным механизмам, которые приводят к возникновению различных типов так называемых магматогенных месторождений.

ПЛУТОНОГЕННАЯ ИНТРУЗИВНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Достаточно общеизвестно, что плутоногенный магматизм является важнейшим процессом, влекущим за собой образование многочисленных разнообразных по условиям формирования и составу эндогенных рудных месторождений. Магматогенные месторождения изучены в значительной степени, известны механизмы их образования, существуют различные генетические классификации, выделяются естественные гео-

лого-генетические группировки. Размеры и характер статьи не дают возможности останавливаться на этих месторождениях подробно. Обратим внимание лишь на то, что представляется существенным в общем плане систематики.

В первую очередь следует указать на различные механизмы образования месторождений и различный набор металлов, обусловленные гранитоидным и базальтоидным типами магматизма, вследствие разного состава, свойств и происхождения этих двух основополагающих магм.

Базальтоидный магматизм

Как известно, в связи с плутоногенным базальтоидным магматизмом подавляюще образуются собственно магматические месторождения. Процесс отделения и концентрации рудного вещества здесь происходит в замкнутой системе. Расплав сочетает в себе все три источника — энергии, рудного вещества и среду, — но механизмы отделения рудного вещества и его концентрации оказываются весьма разнообразными и приводят к возникновению месторождений ряда генетических типов.

Основными рудообразующими процессами в этих условиях являются: а) ликвация сульфидно-силикатных систем с образованием мировых типов медно-никелевых месторождений (Норильск, Талнах, Монче-Тундра, Сёдбери и др.), с отделением сульфидного расплава или в результате гравитационной сепарации, или же отжима в трещины в связи с тектоническими напряжениями; б) ранняя кристаллизация рудных минералов в силикатном расплаве с последующей их концентрацией путем сегрегации и аккумуляции еще до полного отверждения оставшейся части расплава (месторождения хромитов, титаномагнетитов); в) поздняя кристаллизация из остаточных расплавов (позднемагматические, иначе гистеромагматические, фузивные месторождения хромитов, платиноидов, титаномагнетита) (Смирнов, 1969; Годлевский, 1968).

Возможен здесь также механизм магматического метасоматоза и биметасоматоза при взаимодействии базальтовой (габбровой) магмы с известняками, могущий привести, в частности, к образованию некоторых типов сравнительно небольших титаномагнетитовых рудных тел, сопровождаемых пироксенитами и другими породами с повышенным содержанием кальция. Геологическая обстановка некоторых уральских месторождений (Первоуральского, Висимского, Баронского и др.) вполне соответствует этому (Овчинников, 1961).

Рудообразующий процесс в магматических месторождениях длителен и не заканчивается в собственно магматическую стадию. Особенно постмагматические процессы развиты в сульфидных медно-никелевых месторождениях. Но безусловно прав М. Н. Годлевский (1968), подчеркивая, что несмотря на значительную роль гидротермальных процессов это все же типичные магматические месторождения. В связи со спорами о магматическом или гидротермальном происхождении сульфидных медно-никелевых месторождений типа Норильска и Талнаха с явными фактами, подтверждающими ту или другую точку зрения, следует сказать, что в данном случае, как впрочем и в некоторых других аналогичных случаях, вероятно, уже не столь существенно, где проходит граница между магматической и метасоматической стадиями в едином процессе, явно начавшемся в стадию магматическую и не менее явно продолжающемся в стадию постмагматическую с обширными явлениями метасоматоза. Вряд ли необходимо резкое противопоставление процессов магматизма и метасоматоза, составляющих в данном случае единое целое. Ведь не зря теперь все более обычным благодаря

работам Д. С. Коржинского, Л. И. Шабынина, В. А. Жарикова и других становится такое словосочетание, как «магматическое замещение», иначе говоря «магматический метасоматоз». Не кажется сейчас абсурдом и обратное словосочетание «метасоматический магматизм», вполне приложимое к процессу воздействия трансмагматических растворов на любые породы, приводящему к расплавлению их и гранитизации (диоритизации, сиенитизации и пр.).

Гранитоидный магматизм

В связи с гранитоидным магматизмом рудообразование значительно более разнообразно по типам и механизму процессов, приводящих к рудоотделению и отложению, а также и по набору металлов, дающих промышленные скопления. Здесь в противоположность базальтоидной магме происходит более далекое пространственное отделение рудного вещества с обязательным выносом его за пределы магматической камеры.

С гранитоидным магматизмом в той или иной генетической связи находятся такие важнейшие группы эндогенных месторождений, как пегматитовые, скарновые, альбититовые, грейзеновые, сиалические гидротермальные. Это в том случае, когда совпадают источник растворов и источник металлов и тепла. Гранитоидный магматизм своими растворами может обуславливать мобилизацию вещества из осадочных толщ и эвапоритов и тем самым быть соучастником формирования некоторых типов стратиформных месторождений и, наконец, при наиболее сложной комбинации может участвовать только теплом, одним прогревом в мобилизации металлов из осадочных слоев и эвапоритов с последующей их концентрацией в осадочных толщах, создавая еще один, более «загадочный» тип стратиформных диплогенетических месторождений.

Гранитные пегматиты — источник добычи редких металлов (литий, цезий, рубидий, бериллий, тантал), иногда олова, вольфрама, урана, тория, ниобия, редких земель. Они представляют собой одно из сложнейших природных образований и относятся к наиболее дискуссионным объектам по происхождению и условиям формирования. Вероятно, как во многих других случаях, пегматиты гетерогенны и конвергентны, особенно если принимать во внимание только возникновение ассоциации собственно пегматитообразующих минералов. Примирия разные точки зрения, можно сказать, что в одних случаях пегматиты могут выступать как продукты затвердевания обособленной от магматического очага остаточной магмы, в других же — как газовой-жидкий раствор, состав которого находится в равновесии с составом силикатных минералов. Возникновение разнообразных типов пегматитов, вероятно, обусловлено различным соотношением остаточного расплава и метасоматизирующих растворов.

Альбититовые месторождения (редкометалльные апограниты). В формацию альбититовых месторождений объединены весьма своеобразные типы месторождений редких элементов — тантала, ниобия, бериллия, лития, редких земель, олова, вольфрама, — генетически связанных с процессами высокотемпературного постмагматического метасоматоза кислых и щелочных пород (Беус, 1968). По А. И. Тугаринову и др. (1968), возможны два механизма образования редкометалльных апогранитов; а) метасоматическое преобразование эвтектических гранитов (плюмазитовые расплавы) под влиянием щелочно-галоидных растворов, отделившихся при достижении критических концентраций, и б) в агпайтовых расплавах, где критические явления отсутствуют, в результате непрерывного перехода концентрирующихся металлов в гидротермальный раствор аналогично котектической кристаллизации.

Таким образом, для некоторых типов апогранитов теряется смысл отнесения их к магматическим или метасоматическим. Различия между этими двумя противоположными точками зрения стираются в связи с возможностью постепенного перехода агпайтовой магмы по мере накопления воды и растворимых в ней силикатов щелочных металлов в водный раствор (Тугаринов и др., 1968). Аналогично медно-никелевым месторождениям начало формирования таких типов альбититовых месторождений происходило еще из магмы, а конец — из гидротермального раствора.

Грейзеновые месторождения. Грейзенизация — сложный процесс постмагматического высокотемпературного преобразования гранитоидов и покрывающих их пород под влиянием остаточных кислых растворов, богатых летучими компонентами и кремнеземом и связанных с самими гранитоидными интрузиями. Процесс характерен для кислых и ультракислых магм, формирующих интрузивы в средне- и малоглубинных условиях (1,5—4 км). Наряду с изменением пород, начинающимся с выщелачивания породообразующих минералов с последующим замещением их кварцем, мусковитом, серицитом, топазом, турмалином, флюоритом и др., грейзенизация сопровождается образованием руд вольфрама, олова, бериллия, молибдена, мышьяка, висмута, циркония, тантала, ниобия, редких земель и других металлов. Рудами становятся сами грейзены и сопровождающие их кварцевые, топаз-кварцевые, турмалин-кварцевые жилы и прожилки (Щерба, 1968).

Пегматиты альбититы (апограниты), грейзены, частично и высокотемпературные кварцевые жилы, относящиеся к классу сиалических гидротермальных месторождений, представляют собой по сути дела генетически единую группу, связанную с однотипными газовой-жидкими растворами, едиными по происхождению, свойствам и составу. Они характеризуются общностью и физико-химических, термодинамических условий образования, отличаясь только геологической обстановкой и второстепенными особенностями источников и условий формирования. Недаром в них во всех в основном один и тот же набор металлов одинаково малой концентрации.

Сиалические гидротермальные месторождения. Месторождения этого типа распространены широко, содержат промышленные скопления большого числа важных металлов, формируются в довольно разнообразных геологических условиях и обладают большим набором признаков, позволяющим однозначно судить о их происхождении и в то же время отличать от прочих гидротермальных месторождений иного генезиса. Они охарактеризованы подробно в предыдущих работах (Овчинников, 1968).

ВУЛКАНОГЕННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

Зарождение магмы в мантии и явления, сопутствующие ее движению вверх, одинаковы для плутоногенного и вулканогенного магматических процессов, включая и попутное рудообразование. Различие наступает тогда, когда магма в случае вулканогенного процесса проникает в приповерхностные условия и изливается на поверхность. Здесь расплав и его летучая фаза попадают в резко иные термодинамические и физико-химические условия, влекущие за собой, в частности, и специфические рудообразующие последствия.

Среди рудных месторождений, связанных с процессами вулканизма, вслед за Г. С. Дзоценидзе, проводившим весьма обстоятельное и глубокое исследование роли вулканизма в образовании осадочных пород и руд, следует различать четыре генетические группы: 1) наземновулканогенные, 2) подводновулканогенные (субмаринные), 3) вулканогенно-осадочные и 4) субвулканогенные. Классификация вулканогенных месторождений, по Г. С. Дзоценидзе (1969), приведена в табл. 1.

Классификация вулканогенных месторождений, по Г. С. Дзоценидзе

Группа месторождений	Источники вещества для рудообразования
Наземновулканогенные Субаэральные Субаквальные	Эксгаляции Гидротермы Смешанные газо-гидротермальные процессы Фумарольно-сульфатарное разложение вулканических пород с выносом компонентов и отложением их в трещинах и порах пород в озерах и других депрессиях вулканических областей
Подводновулканогенные. Пласты и линзы, образующиеся на дне моря	Эксгаляционно-гидротермальные процессы. Растворение адсорбированных на пирокластике веществ. Разложение пирокластике под действием морской воды. Фумарольно-сульфатарное разложение вулканических пород с выносом компонентов в море
Вулканогенно-осадочные	Вещество приносится одним или несколькими вышеназванными способами, но отлагается на значительном удалении от областей формирования вулканогенной толщи в нормальноосадочной обстановке
Субвулканические	Газо-гидротермы вулканических очагов, отлагающие рудное вещество на путях своего подъема к поверхности

При достижении поднимающегося расплава приповерхностной трещиноватой части газы начинают распространяться в стороны раньше, чем расплав окажется на поверхности. Отсюда неизбежно образование субвулканические рудных залежей, сопровождающих типичные вулканогенно-осадочные месторождения, неизбежны проявления фумарольно-сульфатарного процесса, иногда весьма значительного и распространенного на большой площади. Наземновулканогенные месторождения распространены мало, так как при излиянии магмы на суше или выходе гидротерм через наземные источники нет благоприятных условий для накопления крупных промышленных масс рудного вещества. Иная картина наблюдается при выходе газо-гидротерм на морское дно.

По В. И. Смирнову (1968, стр. 631), «... Выделение рудообразующих веществ из вулканических возгонов сопутствует всей вулканической истории, но главная масса колчеданов накапливается в конце каждого вулканического цикла, в период завершения излияния наиболее кислых лав, сменяющегося длительной поствулканической газо-гидротермальной деятельностью». Все колчеданные месторождения рассматриваются им (Смирнов, 1968, стр. 632) «как продукты восходящих минерализованных газо-гидротермальных потоков, генерированных глубинными вулканическими очагами. Часть рудного вещества этих потоков при этом могла отлагаться на путях их подъема, формируя субвулканические гидротермальные месторождения, другая часть достигала дна моря и тут же выпадала, образуя экогаляционно-осадочные месторождения вулканогенных формаций, третья часть могла относиться в сторону от центров вулканической активности и создавать осадочные месторождения отдаленной терригенной формации». Как видно из этого, В. И. Смирнов не считает необходимым даже упомянуть о возможности наземного вулканогенного рудообразования.

Рецензируя первое издание книги Г. С. Дзоценидзе «Влияние вулканизма на образование осадков» (1965 г.), А. Л. Яншин (1968 г.) с ссылкой на Е. Т. Дегенса и Д. А. Росса (Degens und Ross, 1967 г.) приводит интересные сведения о современном полиметаллическом рудообразовании на глубине 2 км в центральном грабене Красного моря,

считая, что оно подтверждает выводы Н. С. Шатского и Г. С. Дзоцендзе о возможности образования руд вулканогенно-осадочного генезиса на значительном удалении от активных вулканических центров. Однако данных о том, чтобы однозначно судить о генезисе этого крупнейшего современного месторождения железа, цинка и меди, пока еще недостаточно. Гравитационные и сейсмические исследования показали, что на небольшой глубине под срединной долиной (грабеном) Красного моря располагается длинное узкое интрузивное тело, а буровые работы близ острова Дахлак установили толщу эвапоритов мощностью более 2000 м (Miller, 1966).

Таким образом, рудоносные рассолы Красного моря могут быть связаны не только с вулканической деятельностью, тем более, что действующие или недавно потухшие вулканы отстоят на расстоянии 750—1000 км (Яншин, 1968), но и с постмагматическими растворами лежащего глубже интрузива. Не исключено также, что эти рассолы могут быть образованы путем подповерхностной циркуляции и выщелачивания эвапоритов обычной водой Красного моря или пластовыми водами, имеющими почти нормальную океаническую соленость. Источником тепла, а также и летучих мог явиться и в этом случае интрузив. И, наконец, рассолы Красного моря по механизму своего образования могут представлять собой рассолы нефтяных месторождений. Как известно, многие концентрированные рассолы нефтяных месторождений обогащены железом и тяжелыми металлами (Лебедев, Бугельский, 1968) и обычно имеют температуры столь же или даже более высокие (Miller, 1966).

Мы остановились на этом интересном случае, чтобы подчеркнуть возможность большого разнообразия источников и механизмов при формировании различных месторождений на морском дне. Сюда следует добавить еще и возможность выхода ювенильных трансмагматических (интрателлурических) растворов в дне различных водных бассейнов и отложение рудного вещества из этих растворов с образованием полноценных месторождений. Иными словами, не всякое рудное месторождение, образованное в подводных условиях и не являющееся нормально-осадочным, может быть связано с вулканизмом, особенно когда оно располагается на значительном удалении от активных вулканических центров. Здесь необходимы дополнительные факты и доказательства этой связи.

МЕТАМОРФИЗМ И УЛЬТРАМЕТАМОРФИЗМ

Несмотря на многочисленную литературу, посвященную условиям образования так называемых метаморфических месторождений, нет ни одного исследования, где бы было охарактеризовано возникновение промышленного рудного месторождения только в результате процессов метаморфизма или ультраметаморфизма. И немудрено, так как эти процессы в рудообразовании не играют сколько-нибудь заметной создающей роли, почти целиком относясь к процессам, совершенствующим или, наоборот, разрушающим рудные скопления. Роль метаморфизма и ультраметаморфизма в образовании рудных месторождений весьма переоценена.

Даже крупнейший специалист в области изучения метаморфогенных месторождений Я. Н. Белевцев (1968, стр. 651) вынужден был констатировать, что «при образовании метаморфизованных и метаморфических месторождений новых элементов в руды, по сравнению с окружающими породами, не привносилось, а происходило лишь их перераспределение». В. С. Домарев (1956), классифицируя метаморфогенные месторождения, всюду употребляет словосочетание «возникшие или преобразованные», не отделяя тем самым собственно метаморфи-

ческие месторождения от метаморфизованных, зная, вероятно, что если это проделать, то на долю «возникших» месторождений ничего не останется.

Конечно, метаморфизованные, метаморфогенные, месторождения широко распространены, они плодотворно изучаются и занимают свое законное место в генетической классификации рудных месторождений. Мы не собираемся все это опровергать, а подчеркиваем только, что среди планетарных геологических процессов роль метаморфизма и ультраметаморфизма в создании первичных рудных скоплений, как непосредственных побочных продуктов их деятельности, весьма невелика и по сравнению с прочими процессами ничтожна.

Осадкообразование

Типы месторождений, механизмы концентрации рудного вещества и геологическая обстановка в экзогенных условиях не менее разнообразны, чем при эндогенных процессах. О влиянии вулканической деятельности на рудообразование в этих условиях и о типах месторождений, возникающих в результате этой деятельности, было сказано ранее. Здесь мы остановимся только на тех рудных образованиях, которые, в отличие от вулканогенно-осадочных, можно назвать нормальными осадочными.

По физико-географическим условиям литогенез Н. М. Страховым (1963) подразделяется на четыре типа: ледовый, гумидный, аридный и вулканогенно-осадочный. Наибольшее значение для рудообразования имеют гумидные условия. Н. М. Страхов выделяет четыре естественных фациально-генетических типа рудных месторождений гумидной зоны: 1) россыпные месторождения золота, платины, титана, алмазов, касситерита и других тяжелых металлов (ближнего сноса, речных водотоков и водоемов); 2) месторождения триады $Al-Fe-Mn$: бокситы (коры выветривания, озерные, морские), железные руды (коры выветривания, аллювиальные, морские), марганцевые руды (морские); 3) месторождения фосфоритов, известняков, магнезита, кремнезема; 4) накопления органического вещества (уголь, горючие сланцы).

Для аридной зоны характерны формирующиеся на начальном этапе аридного литогенеза месторождения меди, свинца, цинка и урана.

Главными факторами осадочного рудообразования являются (Страхов, 1963): а) интенсивное химическое или биогенное осаждение рудного компонента, обусловленное или резко усиленной его подачей с берега, или же усиленным использованием его запасов в водной массе бассейна; б) палеогеография и гидродинамический режим района садки; тектонический режим прилежащих частей водосборов; в) разбавление приносимым с берега терригенным материалом; г) диагенетическое перераспределение вещества в рудном осадке (образование конкреций); д) перемыв рудного пласта с выносом из него тонкодисперсного терригенного материала.

Рудообразование достигает наибольшего эффекта в тех случаях, когда все эти факторы действуют согласованно и в благоприятном (аккумулирующем) направлении. Здесь Н. М. Страхов (1963, стр. 129) справедливо подчеркивает: «Так как все факторы, участвующие в рудообразовании, независимы друг от друга, то естественно, что благоприятное согласованное, т. е. аккумулятивное, их действие должно было представлять собой явление достаточно редкое в истории Земли и каждый раз достаточно ограниченное в пространстве. Именно это обстоятельство и является причиной того, что рудные тела относительно редки в стратифере и ограничены по размерам и по массе сконцентрированного в них рудного элемента».

В общем виде это справедливо и для эндогенного рудообразования, определяющегося также благоприятным сочетанием независимых факторов. Для любого случая образования эндогенных или экзогенных рудных скоплений справедливы и дальнейшие высказывания Н. М. Страхова (1963, стр. 129), которые, как имеющие общее принципиальное значение, не будет лишним здесь привести. «Разной в действии рудообразующих факторов встречался чаще и представлял собой, по-видимому, обычное нормальное явление на стадии гумидного седиментогенеза. Отсюда недоразвитые и эмбриональные формы рудообразования встречаются несравненно чаще нормально развитых и концентрируют в себе гораздо большие массы рудного компонента... Все пять факторов рудообразования действуют и при рудном и при обычном кларковом седиментогенезе. В этом отношении рудный процесс принципиально таков же, что и нерудный. Но при рудном процессе фактор «а» имеет обычно, хотя и не всегда, гораздо большую величину, чем при процессе кларковом, а остальные четыре действуют согласованно в благоприятном направлении».

«При кларковом процессе напряженности действия фактора «а» обычно (но не всегда) мала, а все остальные рудообразующие факторы действуют вразной, погашая положительное влияние друг друга. Все это означает, что гумидное рудообразование порождается не действием какого-то специфического фактора, отсутствующего при обычном (кларковом) седиментогенезе, а специфическим сочетанием обычных факторов... Качественно новая порода — рудное тело — возникает вследствие согласованного аккумулярующего действия всех тех факторов, разнородная работа которых свойственна кларковому седиментогенезу».

Как выделяет и сам Н. М. Страхов, интенсивное осаждение рудного вещества (фактор «а») во всех случаях является главным для образования промышленных его скоплений. Здесь возможно большое число механических (физических), химических и биогенных механизмов и способов. Сюда относятся и химическое осаждение, и механический перенос (наземными водотоками и подводными течениями), перемыв и переотложение при обязательном существовании различных ловушек в прибрежной части (благодаря ее сложной морфологии) или без них. Широко распространено также и биогенное концентрирование и осаждение рудного вещества. Возможно, что микроорганизмы, например, играют существенную роль в образовании некоторых типов месторождений серы, железных руд (окисных и сидеритовых), марганцевых руд (Кузнецов и др., 1962; Штеренберг и др., 1969). Известны случаи образования промышленных концентраций редких земель в связи с катастрофическим массовым захоронением рыб, скелеты которых держали редкие земли. Указывается на перенос и концентрацию некоторых металлов планктоном.

Так, например, М. Бронгерсма-Сандерс (Brongersma-Sanders, 1968 г.), обосновывая сингенетическое образование стратифицированных месторождений типа медистых сланцев, предполагает, что источником металлов в них являлись воды открытого моря, из которых медь, цинк и свинец экстрагировались и концентрировались планктоном на участках восходящих течений в пределах континентального шельфа.

Формирование рудных морских месторождений обуславливается сложным комплексом процессов и факторов (тектонических, климатических, гидрохимических, гидродинамических, геоморфологических), действующих в ходе осадочного рудообразования в строго определенном порядке и направлении. Во всех случаях, вероятно, главным фактором дифференциации и концентрации рудного вещества при нормальноосадочном рудообразовании является гидродинамическая деятельность моря. Важнейшими этапами осадочного морского рудооб-

разования являются: а) поступление рудного материала в морской бассейн, б) его диагенетическая трансформация с образованием стустковых выделений (оолиты, пизолиты, бобовины, сферолиты, конкреции, агрегатные стустки и пр.), в) перемещение этих стустковых масс на дне бассейна и их сортировка, отсортировывание, г) локализованная концентрированная аккумуляция стустковых рудных масс на узких участках прибрежного мелководья (Шамрай, 1968).

Таким образом, важным в осадочном рудообразовании является, помимо обязательной садки металлов в соответствующих физико-химических условиях, не менее обязательное наличие факторов и механизмов их последующей концентрации до размеров промышленного месторождения. Если второе условие не будет соблюдено, то колоссальные количества металла будут распространены на больших пространствах, подобно, например, пермским медистым песчаникам восточной части Русской платформы и Приуралья. В некоторых стратиформных месторождениях (медных и полиметаллических) по ряду прямых и косвенных данных устанавливается именно проявление этих двух этапов рудообразования: вначале седиментация металлов совместно с вмещающими осадками, а затем дополнительными агентами мобилизация этих металлов с последующей концентрацией до промышленных масштабов.

Мобилизация и концентрация сингенетичных осадкам металлов часто происходят с помощью эндогенных факторов — гидротермальных растворов или просто магматического тепла. Такие месторождения не могут относиться к нормальноосадочным, они уже начали выделяться в некоторых классификациях в особый тип и получили название доплогенетических (Lovering, 1963). Иногда указанные этапы могут быть очень сильно разорваны во времени, относиться даже, как в случае с эвапоритами, к различным геологическим периодам.

1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ВОПРОСЫ ИХ ПОИСКОВ И ОЦЕНКИ

ЯВЛЕНИЯ ТЕКТОНИЧЕСКОЙ АКТИВИЗАЦИИ И РЕДКОМЕТАЛЬНАЯ МЕТАЛЛОГЕНИЯ

Термин «тектоническая активизация» появился сравнительно недавно и сразу же нашел широкое применение, поскольку определяемое им понятие позволило вовлечь во все виды тектонического анализа, кроме традиционных геосинклиналей и платформ, новую категорию глубинных тектонических структур.

По сравнению с геосинклиналями области или зоны активизированных структур отличаются: иным типом развития (отсутствует глубокое начальное погружение), специфическим строением (в общем складчато-глыбовым), иным набором осадочных и вулканогенно-осадочных формаций, особенностями магматизма (выпадают некоторые «геосинклинальные» типы, некоторые же получают гипертрофированное развитие, причем появляются новые типы — так называемые «внегеосинклинальные» гранитоиды) и, наконец, с явлениями активизации связана весьма своеобразная металлогения, в том числе резко обогащенная редкометальная металлогения «сналического профиля».

В нашей литературе существование, кроме платформенной и геосинклинальной групп структур, еще и третьей — складчато-глыбовой (т. е. по сути дела областей активизации) впервые отметил Г. Ф. Мирчинк (1940). В. В. Белоусову (1962) принадлежит, по-видимому, первая тектоническая карта мира, выделившему (уже под этим названием) области активизации в качестве имеющих планетарное значение структур специфического негеосинклинального и неплатформенного развития. При этом указывалось, что две крупные группы явлений — геосинклинально-платформенная, с одной стороны, и явления активизации и океанизации, с другой, обусловлены совершенно разными причинами и отражают противоположные тенденции в развитии земной коры. Первая группа приводит к ее насыщению гранитами, к складчатости и распространению спокойного платформенного режима, вторая же, связываемая В. В. Белоусовым с базальтовым магматизмом, выражает тенденцию к расчленению земной поверхности на области интенсивного поднятия (области активизации) и глубокие океанические впадины, ведя к разрушению материков и их замещению океанами.

Несколько подробнее явления активизации рассматривались В. Е. Хаиным (1965) в связи с возрожденными эпиплатформенными орогеническими поясами, или «геоантиклинальными подвижными поясами», отличающимися от «геосинклинальных поясов» отсутствием интенсивного погружения в их первой стадии развития. Выделяя среди этих поясов три генетических типа — перигеосинклинальный, периокеанический и внутripлатформенный, — В. Е. Хаин отмечает тесную связь перигеосинклинального типа эпиплатформенного орогенеза с орогенным этапом смежных геосинклинальных систем и связь внутripлатформенных поясов с потенциально активными глубинными шовными зонами в теле платформ.

1034

Следует особенно подчеркнуть замечание В. Е. Хаина о специфическом генезисе гранитной магмы, возникающей при явлении активизации платформ. Происхождение этой магмы следует объяснить не «аллохтонным» магматизмом в духе Штилле, а зарождением в активизированных зонах (под влиянием поднимающихся по глубинным разломам ионно-тепловых потоков) вторичных очагов магмообразования в пределах гранитно-метаморфического слоя. Это предположение хорошо увязывается с обычным для зон активизации «сиалическим» профилем их металлогени.

Обычно (в геосинклинальных поясах) зоны распространения гранитов сопровождаются гравитационным минимумом и спокойным магнитным полем. Иногда же, как это отмечают Н. А. Беляевский и А. А. Борисов (1964) для грабена Осло, Средне-Чешского массива, Станового хребта, Невадид и т. д., подобные зоны гранитов сопровождаются высокими значениями силы тяжести и региональными положительными магнитными аномалиями, необъяснимыми особенностями обнажающихся на земной поверхности пород (т. е. гранитов). Отклонение геофизических характеристик, очевидно, приходится относить в данных случаях за счет иной мощности гранитных массивов, иной глубины их корней или, в конечном итоге, за счет другого (сравнительно с геосинклинальными зонами) генезиса гранитов. Действительно, все приводившиеся примеры относятся к областям тектонической активизации, гранитоиды которых никак не связаны с процессом формирования геосинклинального комплекса, являющегося основанием активизированной зоны. Это гипабиссального облика породы, часто переходящие в эффузивы близкого им дацит-риолитового состава, нередко трещинные, накладывающиеся на геосинклинальный комплекс с большим временным интервалом (средний палеозой и пермь в грабене Осло, протерозой — мезозой в Становом хребте, протерозой — пермо-карбон — триас в Чешском массиве).

Появление внегеосинклинальных гранитов в областях тектонической активизации можно связывать либо с изменением режима давлений на больших глубинах коры, либо с предшествующими их появлению внутрикоровыми внедрениями крупных базальтовых масс, изменяющих тепловой режим коры. В первом случае, однако, трудно объяснить наблюдаемую последовательность пород от более основных к кислым (в грабене Осло: базальты покровов и силлов — граносиениты — гранодиориты — эффузии латит-монцититового состава — нормальные и щелочные граниты; в Становом хребте: от габбро-диоритов до нормальных гранитов и гранит-порфиров и т. д.). Трудно было бы объяснить и обычно достаточно выраженное линейное (поясовое) распределение внегеосинклинальных гранитов, заставляющее подозревать контролируемую роль глубинных разломов, по которым, естественно, могла подниматься лишь магма основного (или основного — ультраосновного) состава.

Реальность подъема этой магмы в зонах тектонической активизации прямо подтверждается региональными аномалиями силы тяжести и магнитными аномалиями, в том числе и непосредственно в пределах поясов внегеосинклинальных гранитов этих зон. Одновременно и сам процесс тектонической активизации отдельных зон земной коры (очевидно, прилегающих к глубинным, подкоровым разломам) приходится связывать со случаями, когда механическая энергия поднимающихся базальтовых масс оказывается достаточной, чтобы вызвать сводовое поднятие земной коры, т. е. тектонически (и соответственно магматически) активизировать данную зону, давно уже закончившую свое геосинклинальное развитие. Тепловой и химической энергии тех же базальтов в этом случае хватает для палингенной плавки сиалического слоя и возникновения иногда достаточно широкого многообразия

магматических проявлений. Первыми после базальтов, которые лишь иногда выходят на поверхность, появляются дифференциаты гибридного латит-монцитного ряда, широко представленные, например, в Кордильерах Невады, Аризоны, в грабене Осло и, очевидно, являющиеся продуктами смещения первичной базальтовой магмы и вторичных расплавов, возникших при плавлении сиалической части коры. Позднее на более высоком фронте (в сиалическом же слое, но выше зоны образования гибридных расплавов) происходит палингенное плавление, дающее начало вторичной гранитной магме, которая и образует собственно гранитные внедрения.

Следует отметить, что И. А. Беляевский и А. А. Борисов подчеркивают «нормальность» такой же последовательности (не говоря, конечно, об иных объемных соотношениях) и для полноразвитого магматического цикла геосинклиналей. Однако принципиальная разница, которую в геосинклинали отмечают отрицательные, а не положительные гравианомалии, заключается в том, что в геосинклинали гранитные расплавы возникают на гораздо большей глубине и одновременно базальты не образуют сколько-нибудь значительных выступов вверх.

В итоге главными особенностями зон активизации, как тектонических структур первого порядка, противопоставляемых геосинклиналим и платформам, очевидно, приходится считать:

1. Контроль их общего пространственного размещения под коронами разломами «планетарного» в общем значении и связь конкретных зон активизации с региональными разломами этого же заложения, ограничивающими крупные тектонические блоки.

2. Мозаичную, в общем горсто-грабеновую структуру при подчиненном значении складчатости.

3. Широкое развитие континентальных формаций, тоже мозаично распределенных, с резко варьирующими мощностями и полнотой их набора.

4. Повышенную (относительно предшествующего платформенного состояния) проницаемость земной коры, конкретно выражающуюся в специфике развития магматических комплексов, явно образующихся в условиях резкого усиления теплового потока и повышения геоизотерм.

5. Смещение (относительно геосинклинали типа развития) рядов магматических формаций в сторону увеличения роли собственно гранитов и щелочных гипабиссальных образований и уменьшения роли (до полного отсутствия) формаций основного — ультраосновного ряда.

6. Исключительно широкое проявление метасоматических преобразований, особенно там, где получили наиболее полное развитие ряды гранитов, часто надстроенные вулканоплутоническими проявлениями. Тем самым метасоматические процессы как бы «надстраивают» магматические.

7. В металлогеническом спектре, помимо цветных и тяжелых металлов и активных минерализаторов (В, F), особенно характерны редкие элементы (Li, Be, Ge, Nb, Cs, TR, Ta).

8. Эндогенное по своему источнику оруденение связано не только с собственно магматическими образованиями, а развито и в их «экзо-зоне» (в вулканогенно-осадочных формациях) и часто имеет необычно широкий парагенезис с одновременным участием элементов халькофильной, литофильной и сидерофильной групп (например, TR, Mo, Be, Ge, W, Nb).

В указанном смысле речь пока шла о тектонической активизации в ее наиболее «чистом» выражении — об «автономной активизации», по А. Д. Щеглову (1968), накладывающейся с большим (иногда огромным) временным отрывом от геосинклинали процесса на весьма стабильное основание — щиты и древние платформы (Нигерийско-

Сахарский пояс, пояс Сан-Франциску в Бразилии и т. п.) либо на те же достаточно в общем стабильные параплатформы с гетерогенным складчатым основанием (Яньшаньский, Катазиатский, Забайкальский пояса активизации). Впрочем, последнюю группу можно считать «автономной» только условно, так как индукционный генезис их активизации обычно достаточно очевиден. В отношении же поясов собственно автономной активизации следует лишь добавить, что при определенной стадии усиления в них этого процесса они могут перейти в свою прямую противоположность — в рифтовые системы основного — ультраосновного, а не сиалического профиля.

Наряду с рассмотренными группами активизационных явлений, четко пространственно обособленных и резко оторванных по времени от геосинклинальной подготовки основания, по-видимому, можно говорить и о другой группе активизационных явлений, иногда осложняющих геосинклинальный процесс как таковой и дающих металлогенический результат, близкий к различным зонам активизации, на что впервые обратила внимание Е. Д. Карпова (1966), впервые, кстати, введя при этом термин «металлогения сиалического профиля». К сожалению, в остальном изложение было дано ею не везде последовательно, а местами и противоречиво.

Говоря о зонах активизации («сводово-глыбовых областях», в ее терминологии), Е. Д. Карпова справедливо настаивает на их выделении в особую структурно-тектоническую группу, характеризующуюся редкометальной сиалической металлогенией и равноправную с платформами и геосинклинальными поясами. В ряде случаев развитие сводово-глыбовых областей, генетически независимое от синхронных геосинклинальных, следует после значительного промежутка покоя и в этом случае соответствует процессу, обозначаемому как активизация, однако развитие сводово-глыбовых областей местами непосредственно следует за отложениями геосинклинальных формаций, и возникновение складчатой структуры в этом случае эквивалентно тому, что обычно называют поздней стадией развития геосинклинальных областей. Нетрудно заметить, что какая-либо четкость при подобных формулировках совершенно исчезает.

Тем не менее, если и очевидно, что нельзя ни в каких случаях ставить знака равенства между явлением активизации и поздней стадией развития геосинклинального пояса как таковой, то несомненно, что при полициклическом развитии геосинклинальной системы процесс активизации той или иной интенсивности (в пространственном смысле внегеосинклинальный; А. Леонтьев, 1969) иногда может как бы «перебивать» геосинклинальное развитие, «вклиниваясь» в него.

В этом смысле достаточно показательно полициклическое развитие палеозоид Алтая и Казахстана с направленной в целом тенденцией к уменьшению и выпадению вверх по разрезу собственно геосинклинальных формаций (основных вулканогенных и терригенных) и к параллельному увеличению роли грубообломочных молассовидных, в том числе орогенных. На фоне этого в общем направленного развития, хотя и осложненного возвратом заметно редуцированного (по площади и характеру) геосинклинального режима, несомненно выделяются два крупных цикла — каледонский (Cm_2-D_2), герцинский (D_2-P_1) и, по-видимому, еще третий, уже эпиплатформенный (P_2-T_1). При этом обнаруживается ряд «странностей», искажающих нормальный (в обычном его понимании) облик геосинклинали и приближающих его к типу активизированных областей. К этим «странностям» относятся:

1. Двойственные (пресмственные, независимые) отношения структур каледонид первого цикла и герцинид второго). При чем средний девон оказывается переломным моментом, когда в пределах отдельных поясов ороген первого цикла перерастает в новую вторичную герцин-

скую геосинклиналь. В целом упомянутые пояса образовали своего рода «пангеосинклиналь» (чрезвычайно широкую, однако весьма своеобразную) с преобладавшим наземным вулканизмом и гранитоидными комплексами орогенного ряда. По своему характеру эта «пангеосинклиналь», очевидно, отвечала области активизации, происшедшей на каледонском геосинклинальном основании. Далее, с верхнего девона вулканизм локализуется во вторичных геосинклинальных прогибах герцинского уже цикла и переходит в субгеосинклинальный—геосинклинальный.

Все это делает девонский этап двойственным и достаточно «странным» в классификационном отношении. Необычны в нем, в частности, и латеральные переходы от среднедевонско-карбонových комплексов вторичных геосинклинальных прогибов в собственно орогенные угленосные и вулканогенные молассы на территории фрагментарных каледонид.

2. Не менее странна и чрезвычайная длительность герцинской орогенной стадии ($C_{1п}$ — P_2) относительно более короткой геосинклинальной (D_{2-3} — C_{1V}).

3. Большинство интрузивных пород (и почти все редкометаллоносные) связаны во времени именно с эпигеосинклинальной стадией герцинид, а пространственно — с переработанными без накопления соответствующих осадков фрагментами каледонской складчатой структуры. При этом формационный комплекс позднегерцинских (C_3 — P_1) гранитов оказывается сходным с таковыми в активизированных областях. То же сходство обнаруживается и для комплексной металлогении (редкие элементы, полиметаллы, золото) и для типов «пометального» состава редкометальной металлогении. Все эти отклонения от обычного типа геосинклинального развития, вероятнее всего, приходится объяснить именно «интерференцией» явлений активизации с собственно геосинклинальным процессом. Первая активизация произошла в девоне, причем на площади гораздо большей, чем рассматриваемая геосинклиналь — вплоть до рифеид юга Сибири, являясь в пространственном смысле для рассматриваемого региона «внегеосинклинальной». Она и обусловила циклическое строение геосинклинали. Вторая, позднегерцинская активизация соответственно привела к «гипертрофированному» проявлению орогенного этапа.

Характерны при этом и общая тенденция автономизации орогена с сокращением длительности его собственно геосинклинальной подготовки с 250 млн. лет ($C_{п2}$ — D_2) для первого цикла до 40 млн. лет (D_2 — P_1) для второго, при параллельном снижении суммарных мощностей одноименных формаций второго цикла. Наконец, в эпиплатформенном цикле (P_2 — T_1), пока условно выделяем в этой же «геосинклинальной» системе, но уже вне пределов Алтае-Зайсанской области, а восточнее, в Центральном Казахстане, на послегерцинской эпиплатформе намечается образование уже не геосинклинального, а «геоантиклинального орогенного пояса» (активизированной эпиплатформенной зоны) с полным уже выпадением стадии геосинклинальной подготовки.

В целом данный пример показывает достаточно закономерный ряд последовательной смены активизации внутригеоантиклинальной (в полициклической геосинклинали) эпигеосинклинальной и, наконец, эпиплатформенной активизацией с образованием достаточно индивидуализированной активизированной зоны. Очевидны и отличия такой внутри- и эпигеосинклинальной активизации от платформенной. Последняя вполне независима (по крайней мере на древних платформах и значительно менее на параплатформах) от плана древних складчатых структур и контролируется лишь одним фактором: с каким из разломов глубокого заложения связан подъем базальтовых масс, обусловивших первичное сводовое вспучивание активизированной зоны. В слу-

чае же геосинклинальной или эпигеосинклинальной активизации пространственное ее проявление (например, в Алтае-Зайсанской области) отчетливо связывается с общим структурным планом геосинклинальной области.

В отношении главнейших редкометаллоносных гранитоидных формаций и главных типов редкометального оруденения известные примеры наложенных на параплатформы поясов «автономной активизации», являющейся, впрочем, в большинстве случаев индукционной, и рассмотренный выше пример внутри- и эпигеосинклинальной активизации оказываются достаточно близкими. Их металлоносные гранитоидные формации (А. Леонтьев, Л. Леонтьев, 1969) последовательно представлены: гранит-аляскитовой формацией трехчленного строения (граниты биотитовые — лейкократовые — жильные граниты и пегматиты) и монцонит-граносиенит-аляскит-щелочногранитовой, образующей кольцевые плутоны с рядом генераций жильных микрогранитов, гранофиоров и гранит-порфиоров. Причем разновидностью последней формации иногда может оказаться монцонит-гранодиорит-порфиоровая. Однотипно и редкометальное оруденение: берилл-колумбитовое, сподуменовое и танталитовое в пегматитах; танталит-колумбитовое и пироклор-колумбитовое с цирконом в гранитах и щелочных гранитах; флюорит-бертрандит-фенакитовое в риолито-дацитах, альбитовых гранитах и карбонатных породах и, наконец, касситерит-вольфрамит-молибденит-берилловое в кварцевых жилах. Несколько обедненная в смысле набора типов (комплексный редкометальный в пегматитах, колумбитовый в гранитах и щелочных гранитах, а также циркониевый в сиенитах) при исключительной интенсивности самой минерализации характеризуются пояса автономной активизации, наложенные на древние щиты (Африка, Бразилия).

Из сказанного напрашивается вывод, что в смысле редкометальной металлогении повышенный интерес могут представить не только совершенно очевидные пояса активизации (например, Забайкальский), но и некоторые как будто на первый взгляд вполне нормальные складчатые геосинклинальные сооружения, если их развитие осложнялось явлениями активизации. Такая возможность всегда должна учитываться и проверяться при тектоническом анализе развития и складчатых поясов геосинклинального генезиса.

РОЛЬ ТЕКТОНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ФОРМИРОВАНИИ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОГЕНИЧЕСКИХ ЗОН В СКЛАДЧАТЫХ ОБЛАСТЯХ АЛТАЯ И ЮЖНОГО ТЯНЬ-ШАНЯ

В основе современных представлений о металлогеническом районировании, развиваемых советскими геологами, лежит концепция Ю. А. Билибина о связи определенного типа оруденения с тем или иным этапом развития складчатой области, а также взгляды С. С. Смирнова о влиянии на формирование металлогенических поясов глубинного строения земной коры. Помимо этих основных аспектов, в металлогеническом анализе существует ряд направлений, полагающих, что основные специфические особенности металлогении региона определяются особыми факторами (или их сочетаниями): возрастом складчатой области (Н. С. Шатский, Г. Шнейдерхен), типом геосинклинальной системы (А. И. Семенов, Е. А. Радкевич, В. И. Смирнов и др.), особенностями структурно-формационных зон (Е. Т. Шаталов и др.), типом тектонических структур геосинклинали (В. И. Смирнов, Г. А. Твалчрелидзе и др.), дизъюнктивной тектоникой (И. Н. Томсон, Г. Н. Щерба), зонами поперечных глубинных разломов — рудоконцент-

рирующими структурами (И. Н. Томсон, М. А. Фаворская), процесса «автономной» активизации (А. Д. Щеглов), процессами формирования сводово-глыбовых структур, рассматриваемых как особый тип развития земной коры, независимый от платформенного и геосинклинального (Е. Д. Карпова).

Исследования на территории Алтая и Средней Азии показали, что, по нашему мнению, наибольшее влияние на процесс формирования редкометальных зон имеет тип глубинных структур, входящих в состав

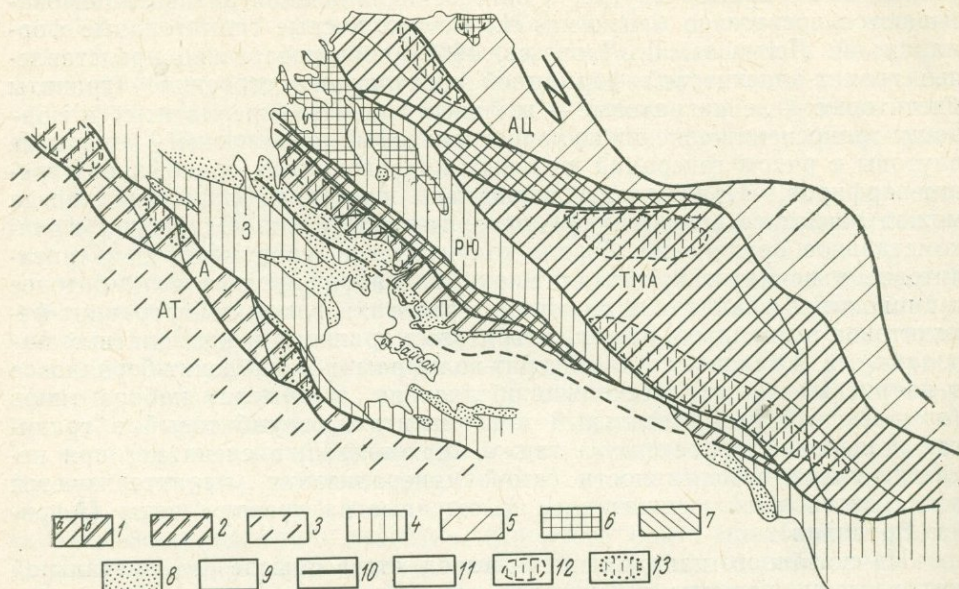


Рис. 1. Схема тектонического районирования Алтае-Зайсанской складчатой области.

1-3 — геосинклинальные поднятия: 1 — «терригенные» (а ТМА — нижнепалеозойское «раннее» (O₂) Талицко-Монголо-Алтайское, б П — среднепалеозойское «позднее» (D₂) Прииртышское), 2 А — «терригенно-вулканогенное» нижнепалеозойское «раннее» (Ст₃) Аркалыкское; 3 АТ — «вулканогенное» среднепалеозойское «позднее» (S₂) Ачису-Тарбагатайское; 4-5 — геосинклинальные прогибы: 4 — эвгеосинклинального типа (АЦ — Ануйско-Цаганурский); 5 — антигеосинклинального типа (РЮ — Рудно-Южноалтайский, З — Зайсанский), 6 — антиклинальные поднятия; 7 — шовные структуры; 8 — впадины, выполненные орогенными эпитектоническими формациями; 9 — платформенный чехол; 10 — границы основных тектонических структур, совпадающие с глубинными разломами; 11 — прочие крупные разломы; 12 — районы проявления редкометальной минерализации (пегматиты, гидротермалиты), связанной с гранитами; 13 — районы проявления редкоземельной минерализации, связанной с щелочными гранитами

геосинклинальной системы. Данный вывод был получен в результате работ, при которых большое внимание уделялось типизации тектонических структур и определению наиболее перспективных из них для редкометального рудопроявления, а также выяснению особенностей проявления рудо-магматических процессов в различные этапы развития складчатого пояса.

Существующие в настоящее время региональные металлогенические построения часто эклектичны в своей основе, так как созданы на базе различных тектонических концепций, что приводит к искажению истинных связей металлогении с тектоникой. Данное обстоятельство обусловило необходимость переоценки предложенных ранее для рассматриваемых регионов тектонических схем и их замены новыми специализированными схемами, составленными с использованием метода формационного анализа.

Современное представление о геологических формациях, изложенное в работах Н. С. Шатского, Н. П. Хераскова, А. Л. Яншина, Ю. А. Кузнецова и др., в настоящее время принимается большинством

советских геологов. Данный метод позволяет более надежно, чем другие, представить развитие региона во времени и выделить типы структур.

В основе метода в применении к вулканогенно-осадочным комплексам лежит изучение стратиграфического разреза, расчленение его на конкретные формации и парагенетические ряды формаций, сравнение синхронных рядов формаций в различных районах, что позволяет су-

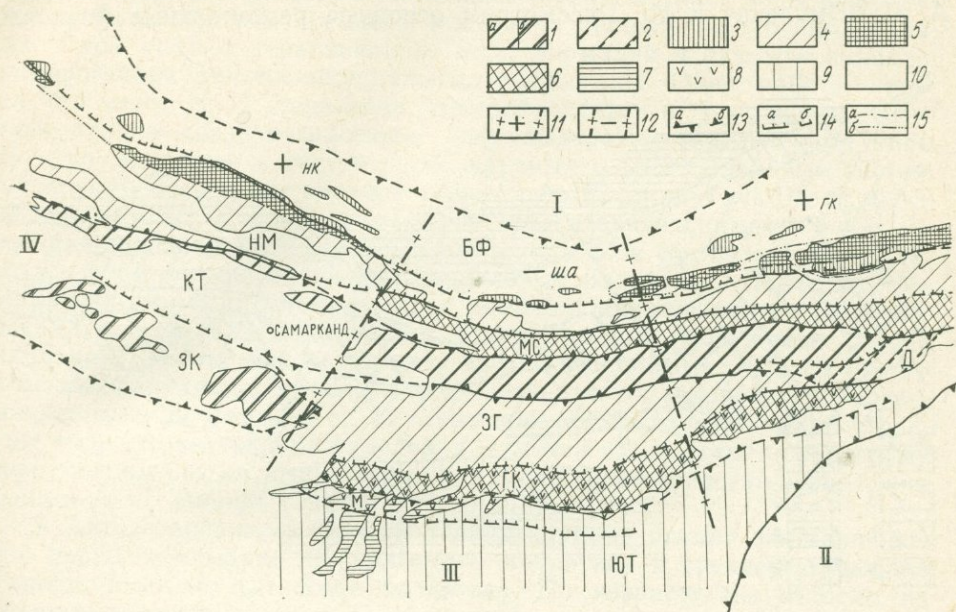


Рис. 2. Схема тектонического районирования центральной части Южного Тянь-Шаня (для доорогенного этапа).

1-2 — Кульдзуктау-Алайская зона геантиклинальных поднятий: 1 — «терригенные» геантиклинальные поднятия (а — среднепалеозойское «позднее» (S₂) Каратау-Туркестанское (КТ), б — среднепалеозойское «позднее» (S₂?) Зирабулак-Каратюбинское (ЗК), 2 — «терригенно-вулканогенное» среднепалеозойское «позднее» (S₂) Дараутское, или Восточно-Алайское (Д); 3-4 — Тамдытау-Алайская зона геосинклинальных прогибов: 3 — эвгеосинклинального типа — Букантау-Ферганский (БФ), 4 — многоэпиклинального типа — Зеравшано-Гиссарский (ЗГ), Нуратау-Матчайский (НМ); 5 — антиклинальные поднятия; 6 — шовные структуры: Мальгузар-Сурметайская (МС), Гиссаро-Каратегинская (ГК); 7 — Байсунский срединный массив: Мечетлинская зона (М) — активизированная часть срединного массива, Южно-Таджикская стабильная зона (ЮТ); 8 — Южно-Гиссарский шовный вулканический пояс (ЮГ); 9-10 — платформенный чехол: 9 — на Байсунском срединном массиве, 10 — на складчатых сооружениях Алай-Кокшаальской геосинклинальной системы; 11-12 — поперечные транзьяншаньские блоки и их условные границы: 11 — «положительные» — Нуратау-Каратюбинский (НК), Гузан-Каратегинский (ГК), 12 — «отрицательный» Шахристан-Анзобский (ША); 13 — границы основных тектонических структур (а — совпадающие с глубинными разломами, б — предполагаемые); 14 — границы тектонических структур 2-го порядка (а — совпадающие с разломами, б — предполагаемые); 15 — границы мелких тектонических структур (а — совпадающие с разломами, б — предполагаемые). I — герциниды Среднего Тянь-Шаня; II — Куэньлунская геосинклинальная система; III — Байсунский срединный массив; IV — Алай-Кокшаальская геосинклинальная система

дить об особенностях развития структур, в которых они накапливались. Автор придерживался классификации формаций, предложенной Н. П. Херасковым (1963), выделяя ряды геантиклинальных, геосинклинальных и орогенных эпигеосинклинальных формаций.

В статье рассматриваются главным образом регионально-геологические рудоконтролирующие факторы Алтае-Зайсанского и Южно-Тяньшаньского регионов (рис. 1, 2, 3).

Строение и металлогения Алтае-Зайсанского региона достаточно полно освещались в работах В. П. Нехорошева, В. А. Кузнецова, П. Ф. Иванкина, Д. И. Горжевского и М. В. Муратова, Р. А. Борукаева, М. Г. Хисамутдинова, Н. В. Лутковской, Г. Н. Щербы, Г. Ф. Яковлева и др. Ряд положений по нему разбирался также автором (Волочкович, 1962, 1964, 1967, 1968). Выводы по центральной части Южного

Тянь-Шаня получены в результате исследований 1965—1969 гг. Предлагаемая здесь тектоническая схема составлена в основном по материалам государственных геологических съемок, а также с использованием известных построений Н. М. Синицина, В. И. Попова, Д. П. Резвого, М. М. Кухтикова, В. Г. Гарьковца, С. В. Поршнякова и др. При металлогеническом анализе этой территории за основу были взяты исследования и работы К. Л. Бабаева, Х. М. Баймухамедова, Р. Б. Баратова, В. Г. Гарьковца, И. Х. Хамрабаева, К. И. Литвиненко, А. Д. Шмулевич и др. Рассмотрим основные региональные факторы,

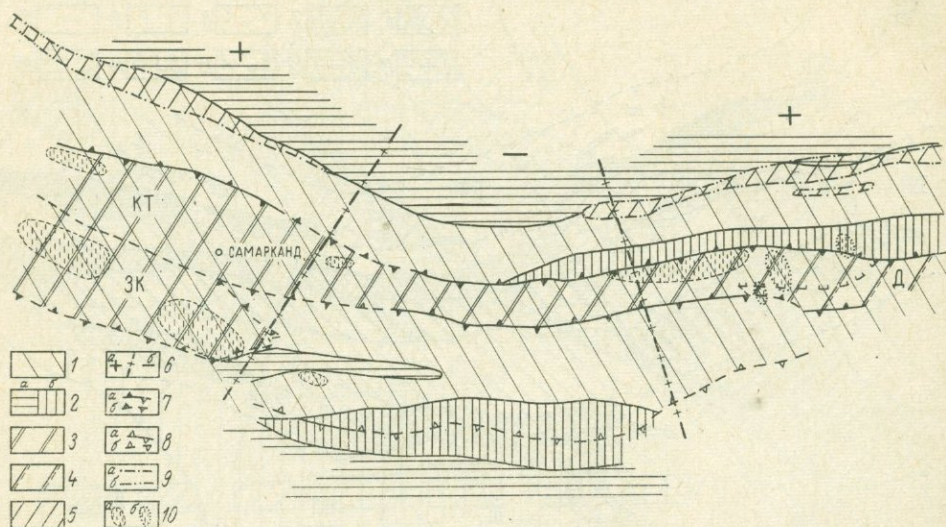


Рис. 3. Схема тектонического районирования центральной части Южного Тянь-Шаня (для орогенного эпигеосинклиналичного этапа).

1—2 — структуры эпигеосинклиналичного этапа: 1 — области преобладающего размыва, 2 — области преобладающего прогибания (а — крупные изометричные впадины, б — линейные шовные прогибы); 3—4 — структуры геосинклиналичного (доорогенного) этапа: 3 — «терригенные» геоантиклинальные поднятия — Каратау-Туркестанское (КТ), Зирабулак-Караютюбинское (ЗК), 4 — «терригенно-вулканогенное» Дараутское (Д); 5 — антиклинальные поднятия; 6 — поперечные трансъаньшаньские блоки, унаследованные с геосинклиналичного этапа, и их условные границы (а — «положительные», б — «отрицательные»); 7 — границы геоантиклинальных поднятий (а — совпадающие с глубинными разломами, б — предполагаемые); 8 — граница Байсунского срединного массива (а — установленная, б — предполагаемая); 9 — границы антиклинальных поднятий (а — установленные, б — предполагаемые); 10 — районы проявлений редкометальной минерализации (а — связанной с гранитами — пегматиты, гидротермалиты, б — связанной с щелочными породами)

контролирующие размещение во времени и пространстве эндогенного редкометального оруденения, главным образом пегматитового и грейзенового типов.

Возраст складчатых зон

Различными исследователями подчеркивается неоднородность разновозрастных складчатых зон в металлогеническом отношении. Однако сопоставление в пространстве известных редкометальных поясов с теми или иными разновозрастными зонами не дает ясного ответа на их взаимосвязь. Так, редкометальные зоны в Алтае-Зайсанском регионе приурочены и к каледонидам (Горный Алтай, хр. Чингиз) и к герцинидам (Калбинский, Тарбагатайский хребты), а в пределах Южного Тянь-Шаня как к ранним (Туркестано-Зеравшанская зона), так и к средним (Зеравшано-Алтайская зона) герцинидам. Возникает вопрос, возможно ли металлогеническое районирование по возрасту складчатых зон?

Анализ материала позволяет заключить, что металлогеническая специализация в нашем случае связана не с разновозрастными зонами,

а с определенными типами геантиклинальных структур, рассматриваемыми многими исследователями как области с различным возрастом складчатости. Данное противоречие объясняется различной методикой выделения возрастных зон. В одном случае возраст определяется, даже для небольших по размеру участков, лишь по отсутствию в их пределах осадков или по времени проявления последних наиболее значительных складкообразовательных движений. В другом (нашем) случае, согласно определению Н. П. Хераскова (1963), возраст зоны фиксируется приблизительным временем окончания накопления геосинклинальных, в том числе и геантиклинальных, формаций и началом накопления орогенных эпигеосинклинальных комплексов. Опыт работы показал, что метод Н. П. Хераскова более объективен и позволяет из всего многообразия «разновозрастных» зон выделить определенные типы структур, входящие в состав более крупных геосинклинальных систем. Руководствуясь им, мы относим территорию Южного Тянь-Шаня и Алтае-Зайсанского регионов к моноциклично развивающимся в палеозое геосинклинальным системам, включающим в свой состав крупные, длительно формирующиеся геантиклинальные поднятия. Последние часто относятся к каледонидам или к раннегерцинским зонам («Тектоническая карта СССР», 1961 и др.). Однако данные сооружения (геантиклинали) самым тесным образом как по осадочным, так и по магматическим формациям связаны с окружающими их герцинскими геосинклинальными прогибами. Н. П. Херасков (1963) относит такие структуры к группе внутренних каледонид, отмечая их сходство с типичными геантиклинальными поднятиями. К аналогичным представлениям приводит и А. Л. Яншин (1965).

В Алтае-Зайсанском регионе геантиклинали начали формироваться с верхнего кембрия (Аркалыкское поднятие) и среднего ордовика (Талицко-Монголо-Алтайское поднятие). По возрасту мы относим их к ранним геантиклиналям. С среднего девона здесь формируется позднее Прииртышское геантиклинальное поднятие. В Южном Тянь-Шане геантиклинали начали формироваться с верхнего силура и относятся к поздним поднятиям. Начало эпигеосинклинального орогенного этапа в Алтае-Зайсанском регионе соответствует визе-намюрскому времени, в Южном Тянь-Шане — началу среднего карбона. Оба региона располагаются по периферии единой Урало-Тяньшаньской области палеозойской складчатости, входя в ее состав. К востоку от последней располагается соизмеримая с ней Алтае-Саянская область.

Металлогеническая характеристика этих двух крупных областей различна и предопределена особенностями их развития. Так, Урало-Тяньшаньская область отличается преобладающим развитием герцинид с незначительными «ядрами» каледонид, которые здесь как бы начинают эволюционный ряд палеозойских геосинклинальных структур. Алтае-Саянская — это область преобладающего развития рифейд и ранних каледонид. Поздние каледониды в ней завершают эволюционный ряд геосинклинальных палеозойских структур. Далее, в Урало-Тяньшаньской области основная эпоха редкометалльной рудоотложения герцинская (верхнепалеозойская), в Алтае-Саянской — рифейская, частично позднекаледонская (А. Смирнов и др., 1967). В Урало-Тяньшаньском регионе наиболее перспективны для редкометалльной минерализации геантиклинальные поднятия, относимые, как уже говорилось, к каледонским или раннегерцинским зонам. В Алтае-Саянском регионе такое же значение для минерализации этого типа имеют рифейды, которые по аналогии можно рассматривать тоже как геантиклинальные структуры.

По-видимому, такое различие крупных областей, соизмеримых по масштабу с другими типами основных структур земной коры (древними платформами, областями эпиплатформенной орогении и т. п.), яв-

ление не случайное. Оно имеет общее значение и, по всей вероятности, предопределено первичной неоднородностью земной коры.

Отвечая, таким образом, на вопрос о роли разновозрастных складчатых зон при металлогеническом районировании, можно заключить, что главное значение имеют здесь, во-первых, крупные разновозрастные геосинклинальные (складчатые) области, такие как Урало-Тяньшаньская и Алтае-Саянская, и, во-вторых, отдельные их части, характеризующиеся не различным «возрастом» складчатости, а типом сформированных в разное время структур, к описанию которых мы переходим.

Типы региональных структур различных этапов развития складчатого пояса, контролирующие редкометальные металлогенические зоны РЕГИОНАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ ГЕОСИНКЛИНАЛЬНОГО ЭТАПА

Выше отмечалось, что в рассматриваемых регионах наиболее перспективными для редкометального рудоотложения являются геоантиклинальные поднятия. При этом их редкометальная специализация проявляется уже на средних этапах развития складчатой области, достигая своего максимума в конечном (по Ю. А. Билибину, 1955) или эпигеосинклинальном (по Н. П. Хераскову, 1963) этапах.

Геоантиклинальные поднятия выделяются по ореолу геоантиклинальных формаций, а их границы обычно совпадают с зонами шовных разломов, приповерхностным выражением которых могут являться шовные антиклинали и прогибы, зоны смятия. В эпигеосинклинальном этапе развития складчатой области (в связи с общей «инверсией» ее тектонического режима и подъемом) геоантиклинали сливаются с окружающими структурами. Однако орогенные эпигеосинклинальные формации в пределах бывших геоантиклиналей обычно отличаются от синхронных формаций в зонах бывших геосинклинальных прогибов меньшей мощностью и более кислым составом вулканогенных образований. Таким образом, и в эпигеосинклинальном этапе геоантиклинали обладают тенденцией к воздыманию, сохраняя частично свою индивидуальность. Данное положение не отрицает возможность резкой перестройки структурного плана геоантиклинали в орогенном этапе.

В строении геоантиклинальных поднятий выделяются три структурных яруса: нижний, сложенный комплексом геосинклинальных формаций, накопившихся в стадию, предшествующую появлению геоантиклинали; средний, состоящий из геоантиклинальных формаций, и верхний, представленный орогенными эпигеосинклинальными формациями.

При типизации геоантиклиналей учитывается не только время начала их формирования по отношению к общей истории развития складчатой области («ранние», «поздние»), но и состав слагающих их пород, определенным образом отражающий степень тектонической подвижности поднятий. Исходя из этого, можно выделять слабо подвижные «терригенные» поднятия с преобладающим развитием терригенных формаций со слабо проявленным преимущественно кислым вулканизмом, более мобильные «терригенно-вулканогенные» поднятия с более интенсивным вулканизмом и весьма мобильные «вулканогенные поднятия».

Поднятия могут по простиранию переходить в другой тип. Особенности минерализации в данных структурах определяются не столько возрастом поднятий, сколько их типом. «Терригенные» слабо подвижные поднятия (Талицко-Монголо-Алтайское, Прииртышское в Алтае-Зайсанском регионе и Каратау-Туркестанское с Зирабулак-Каратюбинским в Южном Тянь-Шане) благоприятны для локализации редкометальных пегматитов (акцессорные Be, Li, Nb, Sn) и гидротермалитов (Mo, W, Sn, акцессорный Be). С названными поднятиями в той же после-

довательности пространственно совпадают Талицко-Монголо-Алтайская и Калба-Нарымская редкометальные зоны, Туркестано-Зеравшанский, Зирабулак-Каратюбинский редкометальные рудные районы. «Терригенно-вулканогенные» более мобильные поднятия — Аркалыкское в Алтае-Зайсанском регионе, Дараутское в Южном Тянь-Шане — менее благоприятны для редкометального оруденения. В пределах первого проявлена незначительная гидротермальная минерализация (Mo, W, акцессорный Be), пространственно связанная с более стабильной частью структуры, и редкоземельная (циркон-ниобиевая) минерализация в щелочных гранитоидах, пространственно связанная с «реактивизированной» впадиной, наложенной на более мобильную часть поднятия. В пределах Дараутского поднятия значительных проявлений минерализации не встречено. Однако в зоне сочленения этой структуры с «терригенным» Каратау-Туркестанским поднятием развиты массивы щелочных интрузивных пород с редкометальной минерализацией. «Вулканогенное» Ащису-Тарбагатайское поднятие по строению сходно с компенсированным эвгеосинклинальным прогибом и малоперспективно для редкометальной минерализации, связанной с гранитоидами. Редкометальная минерализация спорадически встречается также в антиклинальных поднятиях — структурах более мелкого порядка, чем геоантиклинали, — расположенных в прогибах миеосинклинального типа (Северо-Нуратинское в Южном Тянь-Шане, Белокурихинское в Алтае-Зайсанском регионе).

В пределах геоантиклинальных поднятий наиболее перспективными участками для редкометального оруденения являются краевые зоны этих структур (но не зоны шовных разломов) и районы, испытывавшие более интенсивную тектоническую активность в заключительный период развития складчатой области, предшествовавший образованию редкометально специализированных магматических комплексов.

РЕГИОНАЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ ОРОГЕННОГО ЭПИГЕОСИНКЛИНАЛЬНОГО ЭТАПА

Эпигеосинклинальное развитие устанавливается в Алтае-Зайсанском регионе с C_{1v_2} до Р и в Южном Тянь-Шане — с C_{2b} до Р₂. Переход от геосинклинального режима к орогенному эпигеосинклинальному растянут во времени (в Алтае-Зайсанском регионе — с C_{1v_2} до начала C_2 , в Южном Тянь-Шане — с начала C_{2b} до начала C_{2m_2}). Процесс орогенного осадконакопления обычно начинается с тонкообломочных молассовых формаций, среди которых еще встречаются горизонты карбонатных отложений, и завершается более грубообломочными. Ранее всего орогенное развитие начинается в областях крупных положительных структур (на геоантиклиналях, антиклинальных поднятиях) и запаздывает в областях бывших прогибов, особенно эвгеосинклинальных и шовных. Сохраняется также и общая пространственная связь наиболее крупных прогибов орогенного этапа с зонами геосинклинальных прогибов, особенно шовных и эвгеосинклинальных. В эпигеосинклинальном этапе формируются структуры более изометричные и менее дифференцированные, охватывающие более обширные площади. Происходит как бы интеграция структурных форм. На фоне крупных изометричных структур (Карачатырская, Зайсанская впадины) выделяются узкие линейные прогибы (Сурметашский), которые трассируют зоны шовных структур, расположенные на границе геоантиклиналей и геосинклиналей. Вулканическая деятельность в орогенном этапе обычно сохраняет пространственную связь с зонами вулканической активности геосинклинального этапа.

Более благоприятны для редкометального рудоотложения те районы, где положительные движения орогенного этапа унаследуют движения «терригенных» геоантиклинальных поднятий. Такими районами,

в частности, являются Зирабулак-Каратюбинский, хр. Каратау (хр. Южный Нуратау), верховье р. Зеравшан и др. Там, где положительные структуры орогенного этапа наложены на прогибы миогеосинклинального типа и антиклинальные поднятия, спорадически возникает редкометальная и часто шеелитовая минерализация в скарнах (Зеравшано-Алайская, Туркестано-Алайская металлогенические зоны, по Е. Д. Карповой). С крупными прогибами орогенного этапа в пределах рассмотренных регионов редкометальная минерализация пространственно не связана. Исключение составляют шовные прогибы — Сурметашский и Южно-Гиссарский. С первым пространственно ассоциируют некоторые массивы щелочных пород с сопутствующей редкометальной минерализацией, со вторым (в той его части, которая наложена на Байсунский срединный массив) — амазонитовые граниты.

РЕГИОНАЛЬНЫЕ ПОПЕРЕЧНЫЕ СТРУКТУРЫ

Поперечные структуры в настоящее время привлекают внимание многих геологов, и их значение для металлогении в представлениях различных исследователей все больше возрастает. Однако анализ имеющегося материала свидетельствует о том, что роль их подчинена роли рассмотренных выше геоантиклинальных поднятий. Они лишь «усиливают» или «уменьшают» рудоконтролирующее значение последних.

В пределах Алтае-Зайсанского региона, по данным геофизики, выделяются системы поперечных блоков, пересекающих Рудный Алтай и Зайсанскую котловину (Любецкий, 1965). В Рудном Алтае и на Калбе с узлами пересечения продольных и поперечных разломов, согласно данным местных геологов, а также В. Д. Баранова (1960), связаны рудные районы и места сгущения пегматитов. В то же время отмеченные поперечные разломы и блоки подчинены более крупным поперечным региональным структурам субширотного простирания, граница между которыми проходит примерно по линии пос. Жарма-Георгиевка — р. Бухтарма — хр. Южный Алтай. Северный из этих блоков более поднят (исторически) по сравнению с южным. В его пределах накапливались геосинклинальные формации сокращенной мощности и преимущественно терригенного состава. Здесь же возникали и наиболее крупные антиклинальные поднятия (Алейское, Лениногорское, Белокурихинское); орогенный комплекс обладает здесь также меньшей мощностью.

В пределах Южного Тянь-Шаня крупные поперечные субмеридиональные разломы известны по геофизическим данным (Гарьковец, 1965). Анализ формаций позволил дать дополнительную характеристику поперечным блокам, среди которых выделяются «положительные» Нуратау-Каратюбинской и Гузан-Каратегинский и «отрицательный» Шахристан-Анзобский. В «отрицательном» блоке отмечается увеличение мощности геосинклинального комплекса формаций в прогибах, увеличение значения вулканогенных образований, исчезновение антиклинальных поднятий. Орогенный этап начинается здесь с запозданием и отличается более интенсивным вулканизмом, а редкометальная минерализация проявлена незначительно.

Рассмотренная поперечная зональность проходит через основные структуры геосинклинального и эпигеосинклинального орогенного этапов, как бы «просвечивая» через них, и имеет более общий региональный план.

Магматизм и основные эпохи редкометального рудоотложения

В пределах рассматриваемых регионов основная эпоха редкометального рудоотложения совпадает с заключительным периодом орогенного эпигеосинклинального развития Урало-Тяньшаньской складчатой

области в целом, хотя для конкретных регионов отмечается некоторое скольжение ее возрастной границы. Ниже на примере Алтае-Зайсанской области покажем основные закономерности магматических процессов, ведущих к редкометальной минерализации.

В эволюции магматических формаций Алтае-Зайсанского региона видно направленное развитие их от более основных к более кислым, что отражает определенную закономерность в стадийном развитии геосинклинальной области, согласно схеме Билибина (1955) *. Однако для каждой зоны этой области данный процесс протекал по-разному. В пределах геоантиклиналей, кроме их шовных структур, магматические формации, как правило, отличаются от синхронных формаций в зонах прогибов большим развитием пород кислого состава. Данное явление свидетельствует о том, что при формировании магматических комплексов идет процесс латеральной магматической дифференциации (Херасков, 1963; Штрейс, Макарычев, 1969). Пространственная связь более «кислых» магматических формаций с геоантиклинальными поднятиями позволяет сделать вывод, что на характер магматических процессов влияет глубинное строение этих структур. Если учесть данные о глубине залегания «корней» крупных платформенных структур, соизмеримых с геоантиклиналями (Клушин, Наливкин, Шаблинская, 1969), то можно полагать, что «корни» рассматриваемых нами поднятий достигают границы Мохо. Данное обстоятельство, безусловно, могло повлиять на характер магматизма, даже если он был «наложен» на уже сформированные структуры.

Особенно показательна в этом отношении выделяемая А. Н. Леонтьевым, Н. А. Севрюгиным, К. Г. Богдановой и другими верхнепалеозойская формация высококислых редкометально специализированных гранитов. Несмотря на свою кажущуюся однородность данная формация в пределах геоантиклиналей отличается обилием дополнительных интрузий и большим количеством генераций жильных пород, с которыми связана редкометальная минерализация. В зонах бывших геосинклинальных прогибов эта формация практически безрудна. Таким образом, данную формацию можно разделить на рудную (приуроченную к геоантиклиналям) и нерудную фации.

Общая классификация магматических формаций по тектоническому признаку, согласно которой выделяются формации платформенных, геосинклинальных и орогенных эпигеосинклинальных магматических рядов, была предложена Н. П. Херасковым в 1963 г., а также в более детализированном виде Ю. А. Кузнецовым (1964). Более дробная классификация гранитоидных формаций орогенного ряда предложена Ю. А. Кузнецовым и А. Л. Яншиным (1967). В свое время Н. П. Херасков наметил путь детализации этих формаций. В частности, он писал: «С различными типами глубинных структур должны сопоставляться не отдельные типы месторождений или интрузий, а целые формации; при этом строение формации должно быть увязано с элементами структуры глубинной тектонической формы» (Херасков, 1963, стр. 34).

Развивая идеи Н. П. Хераскова, видимо, можно выделить среди магматических формаций образованных в геосинклинальном этапе развития: а) геосинклинальные формации, формирующиеся в зонах геосинклинальных прогибов, а также в нижнем структурном ярусе геоантиклиналей, и б) геоантиклинальные, формирующиеся в пределах геосинклинальных поднятий. Среди магматических формаций орогенного эпигеосинклинального этапа: в) эпиинтрагеосинклинальные, развитые

* Анализ магматических формаций произведен по материалам М. А. Абдулкабировой, К. Г. Богдановой, Н. Е. Елисеева, М. В. Логиновой, Г. А. Лутковской, А. Н. Леонтьева, А. Н. Кононова, В. Я. Хоревой и др.

на месте бывших геосинклинальных прогибов, и г) эпигеоантиклинальные, развитые в пределах бывших геанतिकлиналей. Формации б, в, г по существу относятся к ряду «позднеорогенных» гранитоидных формаций Ю. А. Кузнецова, А. Л. Яншина (1967).

Геосинклинальные формации в пределах Алтае-Зайсанского региона представлены ультраосновными породами, развитыми в зонах прогибов и приуроченными к крупным разломам, а также гранитоидами на антиклинальных поднятиях. Геанतिकлинальные формации представлены пестрой гаммой интрузивных образований от основного до кислого состава. В зонах шовных разломов геанतिकлиналей и в пределах «терригенно-вулканогенных» геанतिकлиналей большим распространением пользуются породы основного и среднего состава; в пределах «терригенных» геанतिकлиналей — породы кислого состава. Среди магматических образований эпигеосинклинального этапа преобладают интрузии гранитоидов. Причем в пределах бывших геанतिकлиналей преимущественным развитием пользуются гранитоиды повышенной щелочности и кислотности; в районах бывших геосинклинальных прогибов — интрузии среднего состава; в зонах шовных разломов — интрузии основного и среднего состава.

Редкометальная специализация присуща в основном магматическим формациям геанतिकлинального и эпигеоантиклинального рядов в пределах «терригенных» поднятий. Наиболее перспективными в металлогеническом отношении являются эпигеоантиклинальные формации высококислых гранитов заключительного этапа эпигеосинклинального развития региона.

Отмеченная для Алтае-Зайсанского региона закономерность проявления рудно-магматических процессов прослеживается и на территории Южного Тянь-Шаня, однако подробно она нами пока не рассматривается.

Связь различных металлогенических зон с особенностями их глубинного строения впервые была отмечена С. С. Смирновым (1946). При этом он подчеркивал пространственную приуроченность редкометального оловянно-вольфрамового пояса к более мощному «внешнему» континентальному сиалическому слою земной коры, а меднорудного к менее мощному океаническому слою. Первый пояс характеризуется отрицательными значениями аномалий силы тяжести, развитием кислых магматических комплексов; второй — магматическими комплексами более основного состава и более высокими значениями поля силы тяжести. Проведенные позднее исследования подтвердили выводы С. С. Смирнова и показали связь редкометальных зон с областями отрицательных гравитационных аномалий, указывающими на увеличение мощности земной коры и, в частности, гранито-метаморфического слоя (Андреев, 1958; Шерба, 1960). Учитывая значительное возрастание мощности земной коры на континентах и особенно в высокогорных районах по сравнению с депрессиями и океаническими впадинами, можно распространить, видимо, данное явление и на палеоструктуры — геосинклинальные прогибы, геанतिकлинали. В связи с этим становится более понятным закономерное размещение редкометальных поясов в пределах развивающихся положительных структур. Подобные структуры на современном срезе не всегда, однако, обладают отрицательными гравитационными аномалиями, что иногда не учитывается при металлогеническом районировании, когда за основу берется лишь геофизическая зональность территории. Геанतिकлинали сохраняют, по-видимому, свою палеогеографическую характеристику лишь при унаследовании процессами новейшей тектоники плана древних геосинклинальных и орогенных движений. В противном случае могут быть значительные отклонения от нее, что явствует из работ М. Е. Артемьева (1964) и других, отметивших отсутствие «корней» гор в ряде районов Азии.

В связи с этим при металлогеническом районировании геофизическую характеристику структур необходимо рассматривать лишь в комплексе с геолого-тектоническими данными.

Выводы

Подводя итог изложенному материалу, можно прийти к следующим основным выводам о влиянии тектонических процессов и структур на редкометальное рудоотложение, генетически связанное с гранитоидными формациями, применительно к моноциклично развивающейся геосинклинальной системе.

1. Общий металлогенический профиль складчатого пояса и эпоха максимального рудоотложения зависят от особенностей геологического развития более крупной геосинклинальной области, в которую пояс входит, и предопределяются, видимо, первичной неоднородностью земной коры. Для рассмотренных примеров такой более крупной структурой является Урало-Тяньшаньская область палеозойской складчатости.

2. Основная эпоха редкометального рудоотложения совпадает с заключительными фазами орогенного эпигеосинклинального развития складчатой области в целом и складчатого пояса в частности.

3. Из магматических образований наиболее рудопродуктивен ряд эпигеоантиклинальных формаций, представленных высококислыми гранитами.

4. Наиболее перспективными для поисков редкометальных проявлений являются районы, где пересекаются структуры различного возраста, но характеризующиеся общей тенденцией к воздыманию. Такими районами, в частности, служат узлы пересечения поперечных положительных блоков, «терригенных» геоантиклиналей и поднятий орогенного этапа. Менее перспективны районы пересечения поперечных и орогенных положительных структур с «терригенно-вулкано-генными» геоантиклиналями. Для поисков редкометальной и редкоземельной циркониево-ниобиевой минерализации, связанной с комплексами амазонитовых гранитов и щелочных пород, представляют интерес зоны «реактивизации» геоантиклиналей и срединных массивов.

5. Срединные массивы, формационно сходные на первый взгляд с геоантиклиналями, отличаются от них иным металлогеническим профилем. В связи с этим большое значение имеет расшифровка типа положительных тектонических структур (геоантиклинали или срединные массивы).

6. Редкометальные пояса, пространственно связанные со структурами, сходными с геоантиклинальными поднятиями, отмечаются и в других складчатых областях: в области рифейской складчатости (Восточный Саян, Сангилен) (Смирнов, и др., 1967), в ранних каледонидах (Горная Шория, Прителецкий район), в герцинидах (Урало-Тобольское геоантиклинальное поднятие), в мезозоидах (Сихотэ-Алинское и Хингано-Баджальское поднятия) (Усенко, 1965), в альпидах (область Главного Кавказского хребта) (Твалчеридзе, 1960), в области мезозойской активизации в Забайкалье (поднятые блоки Восточного Забайкалья) (Мейтут, Иванов, Иванова, 1968) и в других местах. В связи с этим рассмотренную закономерность необходимо брать за основу при мелко- и среднемасштабном металлогеническом районировании.

7. Редкометальная металлогеническая специализация возникает не как одноактный процесс. Она предопределяется всем ходом развития складчатой области в целом и является следствием эндогенных процессов в «корнях» глубинных структур, формирующихся в пределах этой области.

ДОМЕЗОЗОЙСКИЕ СТРУКТУРЫ ЗАБАЙКАЛЬСКОГО ЗВЕНА МОНГОЛО-ОХОТСКОГО ПОЯСА

Толкование закономерностей пространственного размещения объектов очень разнообразной металлогении Забайкалья, по возрасту преимущественно мезозойской, в решающей мере определяется той или иной трактовкой домезозойской истории тектонического развития этого сложного региона. Это толкование базировалось до самых последних лет на традиционном признании полициклического развития Забайкальского звена Монголо-Охотского пояса с выделением байкальского (верхний докембрий — нижний кембрий), каледонского и герцинского циклов, с приданием основного значения последнему циклу.

Многолетние исследования авторов в складчатых областях Южной Сибири, в том числе и в Забайкалье, позволили выделить ряд однотипных по строению формаций и структур, ранее рассматривавшихся как элементы разновозрастных складчатых зон. Одновременно был уточнен имеющийся (в смысле истории развития Забайкалья) большое принципиальное значение вопрос о возрасте геосинклинальных зеленосланцевых толщ (ононской, кулиндинской и др.) и выяснена их принадлежность к верхам докембрийского разреза, а также установлена приуроченность кембрийских толщ Забайкалья к молассовому комплексу межгорных прогибов, а не к геосинклинальному классу формаций (Алтухов, Смирнов, Булдаков, 1968).

Соответственно выявилось, что подавляющее большинство структур Забайкальского звена Монголо-Охотского пояса к югу от Чикое-Ингодино-Шилкинских разломов принадлежит к собственно рифеидам (ранним байкалидам), а не к обобщенным верхнедокембрийским — нижнепалеозойским байкалидам. К ранним каледонидам же (салаиридам) следует относить лишь Удино-Витимский прогиб, заложившийся на рифейском складчатом основании в нижнем кембрии (венде?) и находящийся уже за пределами Монголо-Охотского пояса. Наконец, пришлось пересмотреть и длительно господствовавшее представление о герцинском возрасте всех (Нагибина, 1963) или большей части (Амантов, 1966) структур Забайкалья. Выяснилось, что в Забайкалье весьма ограниченно развиты лишь поздние герциниды, представленные Даурским и Борзинским прогибами, обрамляющимися с запада и востока Агинскую структуру и являющимися северо-восточным окончанием Хангай-Даурской геосинклинальной зоны, располагающейся своей большей частью на территории Монголии.

Широкое выделение герцинид, как и каледонид, в Забайкалье исходило из представления, что формирование гранитоидных плутонов всегда связано с эпохами орогенеза и складкообразования, и широкое распространение «герцинских», как это считалось, гранитоидов причинно связывалось большинством исследователей с предполагавшейся герцинской складчатостью.

Однако изучение авторами разрезов палеозоя и истории магматизма в Забайкалье показало, что для выделения герцинид, как и каледонид, за пределами Уда-Витимского, Даурского и Борзинского прогибов нет оснований. Геологические данные, свидетельствующие о каледонском или герцинском возрасте интрузий, отсутствуют, наличие же «молодых» герцинских или каледонских по абсолютному возрасту пород обусловлено их региональным омоложением в процессе мезозойской активизации. Соответственно палеозойский возраст ранее выделенных интрузивных комплексов ныне поставлен под сомнение и рядом других исследователей (Канищев, 1963 и др.) и пересматривается. Кроме того, на площади выделяемых нами рифеид отсутствуют и палеозойские формации геосинклинального класса, поскольку считавшиеся до недавнего времени нижнепалеозойскими геосинклинальные зелено-

сланцевые отложения куналейской, ононской, кулиндинской, быркинской свит и их аналогов ныне приходится относить к рифею как по находкам в некоторых из них органических остатков, характерных для докембрия других регионов, так и по сопоставлению с заведомо докембрийскими отложениями (Алтухов, Смирнов, Булдаков, 1968; Ефимов, Тетяева, 1968 и др.).

На площади рифейских структур Забайкалья выделяются кембрийские, нижнесилурийские, девонские, нижнекаменноугольные и пермские отложения (рис. 4). Они представлены песчаниками, конгломератами, алевролитами и известняками и выполняют структурно обособленные друг от друга межгорные прогибы, развивавшиеся одновременно и дифференцированно на площади разнотипных структур рифеид. Эти прогибы характеризуются простотой строения (брахиформный тип дислокаций), небольшой глубиной заложения (мощность отложений в прогибах 1,0—2,5 км), причем выполняющие прогибы отложения испытывают лишь несущественное изменение градиентов мощностей. Это заставляет относить палеозойские отложения к категории молассовых комплексов, подчеркивающих однообразие всей палеозойской истории рифейских структур, без рубежей, позволяющих разделить ее на принципиально различающиеся части, хотя сводный разрез молассового комплекса и имеет многоярусное строение.

В связи с этим заметим, что некоторые исследователи структурно связывают фаунистически охарактеризованные кембрийские отложения Приаргуны с более древними, относя те и другие к геосинклинальному классу формаций. Тем самым однообразная палеозойская история делится ими на части с проведением рубежа между собственно геосинклинальным и эпигеосинклинальным орогенным этапами развития внутри нижнепалеозойских осадочных комплексов сводного разреза. Такое толкование структуры Приаргуны в настоящее время не приемлемо, поскольку фаунистически охарактеризованные кембрийские отложения его противоречат этому. Они слагают непрерывный трехчленный разрез, в низах которого залегает уровская терригенная свита мощностью около 1,5—2,0 км, лежащая на подстилающих ее зеленосланцевых отложениях со структурным несогласием (Алтухов, Смирнов, Булдаков, 1968 и др.). На уровской свите лежит карбонатная быстринская свита мощностью около 1000—1500 м. Разрез кембрийских отложений завершает алтачинская терригенная свита мощностью около 1000 м. Кембрийский возраст отложений определяется по фауне археоциат и трилобитов, известных в быстринской свите. Уровская же свита относится к кембрию условно и возможна ее принадлежность к венду. Возраст алтачинской свиты определяется в интервале нижне- — среднего кембрия.

Кембрийские отложения локализованы в межгорном прогибе и дислоцированы в систему брахискладок, что характерно и для всех более молодых палеозойских отложений Приаргуны. Таким образом, разделение палеозойской истории последнего, как и других древних структур Забайкалья, на принципиально различные этапы развития представляется искусственным и неоправданным, и нижнюю границу молассового комплекса приходится проводить по подошве уровской свиты.

На территории Забайкалья известны молассы пермо-триасового возраста, характеризующие орогенный эпигеосинклинальный этап развития поздних герцинид Хангай-Даурской зоны. Они развиты на площади Даурского герцинского прогиба и на ближайших окраинах его рифейского обрамления. Отсутствие пермо-триаса в Восточном Забайкалье свидетельствует о неправомерности выделения в нем герцинид, так как в этом случае следовало бы ожидать развития пермо-триасовых моласс и на этой территории, тем более, что в восточном направле-

нии отмечается увеличение полноты развития молассовых комплексов герцинид и их пространственное смещение (например, на западную окраину Агинского срединного массива).

Система складчатых сооружений рифейд (ранних байкалид) Забайкалья не ограничивается зоной Монголо-Охотского шва. Еще более

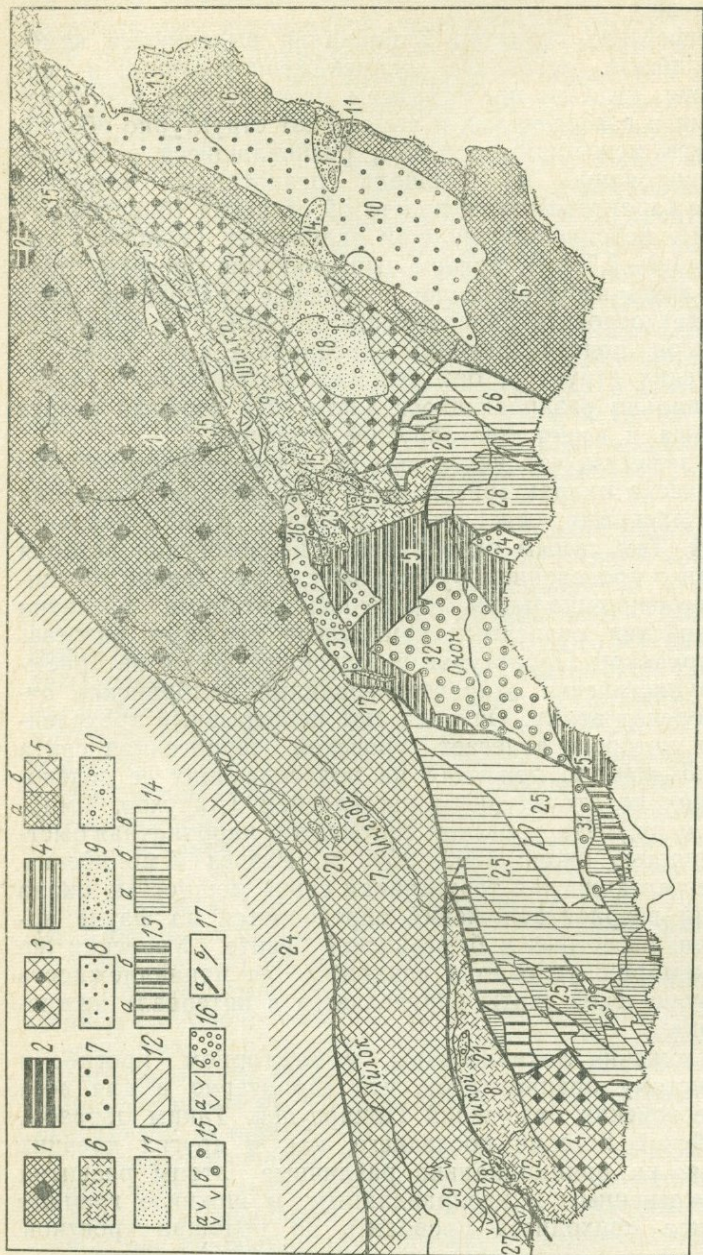


Рис. 4. Схема основных структурных элементов Восточного Забайкалья к началу мезозойской активизации. 1—2—ранние протерозойды, структуры геосинклинального этапа развития; 1—геосинклинальный прогиб, 2—срединный массив; 3—11—ранние байкалиды (рифейды); 3—6—структуры геосинклинального этапа развития; 3—геосинклинальные прогибы, 4—срединный массив, 5—геоантиклинальные поднятия (а—раннее, б—позднее), 6—шовные прогибы; 7—11—структуры орогенного эпигеосинклинального этапа развития, предполагаемые контуры основных межгорных прогибов; 7—кембрийских, 8—силурийских, 9—девонских, 10—каменноугольных, 11—пермских; 12—ранние каледониды (салаириды); 13—16—поздние герциниды; 13—выступы комплекса основания (а—блоки рифейд, б—блоки Агинского массива), 14—структуры геосинклинального этапа развития, выполненные девонскими (а), каменноугольными (б) и камменноугольно-нижнепермскими (в) отложениями; 15—16—структуры орогенного эпигеосинклинального этапа развития (вулканогенные, б—терригенные); 17—разломы (а—пограничные, б—внутренние). Структуры (цифры на рисунке). Ранние протерозойды: 1—Амазаро-Нерчинский геосинклинальный прогиб, 2—Моклакано-Могочиинский срединный массив. Ранние байкалиды: 3—5—геосинклинальные прогибы; 3—Газмуро-Шиджин-

отчетливо они выделяются в Малханской зоне, протягиваясь в ней на восток, они постепенно переходят в ранние протерозойды (карелиды) Олекминского Становика, а на запад простираются в пределы Хамар-Дабана, в котором сливаются в единую зону протерозойско-рифийских складчатых дислокаций.

На стыке Малханско-Олекминских и Монголо-Охотских докембрийских структур Забайкалья выявляются специфические структуры —

ский, 4 — Мезанский, 5 — Агинский срединный массив; 6—7 — геосинклинальные поднятия; 6 — Приаргунское, 7 — Малханское; 8—9 — шовные прогибы; 8 — Куналейский, 9 — Шилкинский, 10—23 — межгорные прогибы; 10 — Георгиевский, 11 — Зерентугский, 12 — Благодатский, 13 — Жиртодинский, 14 — Павловский, 15 — Макаровский, 16 — Хара-Шибирский, 17 — Марковский, 18 — Шах-таминский, 19 — Аргалейский, 20 — Улутский, 21 — Мергельский, 22 — Гутайский, 23 — Чиронский, 24 — Чиронский, 25 — Шах-таминский, 26 — Борзинский; 27—35 — межгорные прогибы. Поздние геосинклинальные поднятия: 24 — Ула-Витимский геосинклинальный прогиб. Поздние геосинклинальные прогибы: 25 — Халгуй-Даурский, 26 — Борзинский; 27 — Жинтоковский, 28 — Байхорский, 29 — Буйский, 30 — Балджинский, 31 — Ханчералинский, 32 — Среднеонский, 33 — Ингодинский, 34 — Баян-Цаганский, 35 — группа шилкинских медных прогибов

шовные докембрийские прогибы, в строении которых принимают участие мощные толщи вулканогенных, кремнисто-сланцевых и вулканогенно-терригенных отложений. В отличие от Малханско-Олекминских структур, имеющих выдержанное северо-восточное и субширотное простираие, древние структуры Монголо-Охотского пояса характеризуются изменчивым простираием, подчиняющимся внешнему контуру Агинского срединного массива. При этом структуры Приаргунья в южном направлении продолжают на территории МНР, образуя крупную в плане дугу, уходящую западным концом в Сангиленское нагорье Тувы.

Представление о принадлежности палеозойских толщ Забайкалья (и смежных частей Монголии) к молассовому комплексу, характеризующему орогенный эпигеосинклинальный этап развития территории, пока разделяется не всеми исследователями из-за разного понимания термина «геоантиклинальное поднятие», к категории которых относят большинство структур «каледонид» или «герцинид», трактуемых нами как рифиды.

Под геоантиклинальными поднятиями складчатых зон Н. П. Херасковым (1967) и другими понимались структуры, развившиеся из геоантиклиналей и являющиеся их конечной формой, т. е. к геоантиклиналям относились лишь структуры, построенные из ряда формаций геоантиклинального класса, синхронных по возрасту формациям, участвующим в строении смежных геосинклинальных прогибов. Те и другие образуют разновозрастную систему складчатых дислокаций, в пределах которой в дальнейшем развиваются межгорные прогибы, наложенные как на геоантиклинальные поднятия, так и на геосинклинальные прогибы, и с начала формирования межгорных прогибов начинается орогенный эпигеосинклинальный этап развития территории. Геоантиклинальными поднятиями не могут быть зоны более древней складчатости или выступы структур этой зоны внутри наложенной на нее более молодой складчатой системы, если на этих выступах нет формаций геоантиклинального класса, разновозрастных формациям наложенной геосинклинальной системы. Геоантиклинальные формации слагают структуры геосинклинального типа и входят в геосинклинальную зону в качестве ее составной части. Соответственно дислокации геоантиклинальных зон вписываются в план складчатых дислокаций всей геосинклинальной системы.

В отличие от этого палеозойские осадочно-вулканогенные комплексы Забайкалья выполняют наложенные впадины, не образуя геоантиклинального ряда формаций, как считается большинством исследователей. Они не могут классифицироваться и как орогенные геоантиклинальные, так как начали возникать раньше заложения самой геосинклинальной системы поздних герцинид и развиты на разнотипных структурных элементах докембрийского фундамента, т. е. характеризуют орогенный эпигеосинклинальный этап развития территории.

Возраст геоантиклиналей нами определяется по времени окончания формирования толщ геосинклинального класса, а не начала образования орогенных формаций, одинаковых и для геоантиклиналей и для геосинклиналей, поскольку на площади древних структур юга Сибири началу накопления эпигеосинклинальных орогенных формаций

предшествует крупный перерыв, длительность которого была разной в разных частях зоны. Этот перерыв фиксирует проявление орогенеза в «чистом виде». Он приурочен к концу рифея и является региональным, а поэтому должен включаться в орогенный эпигеосинклинальный этап.

В течение палеозоя в разных частях зоны рифеид, преимущественно на ее краевых структурах, под влиянием процессов, протекавших в развивавшихся по соседству геосинклиналях, в разное время происходило формирование разнообразных по составу моласс. Лишь на части площади некоторых структур рифеид в девоне после длительного перерыва и континентальной паузы заложилась Даурский и Борзинский геосинклинальные прогибы, обрамляющие с запада и востока Агинскую и составляющие часть крупной терригенной зоны герцинид, протягивающейся в Хангайское нагорье Монголии.

Среди докембрийских структур Монголо-Охотского пояса по особенностям строения разрезов выделяются геосинклинальные прогибы, геосинклинальное поднятие и срединный массив (табл. 2).

Инородным телом в рифеидах выступает Агинская структура, классифицируемая нами как срединный массив. С поверхности он перекрыт зеленосланцевыми отложениями ононской рифейской свиты (чехол массива) и более молодыми молассовыми комплексами. Выделявшаяся ранее в основании разреза Агинского поля существенно вулканогенная кулиндинская свита, как выяснилось, близка по возрасту ононской, но находится в иных структурных условиях, выполняя шовные прогибы за пределами Агинского жесткого массива.

В сложении ононской свиты участвуют метаморфизованные песчаники и хлорит-серицитовые сланцы с подчиненной ролью зеленокаменных пород среднего состава, тяготеющих к периферийным участкам массива и к разломам, активно участвовавшим в формировании его структурного плана. Дислокации ононской свиты характеризуются глыбовой природой, отражающей близость блоков древнего фундамента. Они имеют бессистемное, часто субмеридиональное и северо-западное простирание, дискордантное общему северо-восточному простиранию складчатых форм рифеид. О неглубоком залегании фундамента с северо-западной ориентировкой структур свидетельствуют и геофизические данные. Рифейский чехол массива стерилен в отношении интрузии докембрийского возраста.

Рифейские структуры Забайкалья прослеживаются в северной Монголии, где обычно они интерпретируются как геосинклинальные поднятия герцинид (Зоненшайн, 1967) или каледонид (Хасин, 1966 и др.), и в Бурятии, где они сливаются с рифеидами южного обрамления Сибирской платформы. Есть основания предполагать наличие рифейских структур и в составе южномонгольских поздних герцинид (Борзаковский, Суетенко, Храпов, 1968).

Учитывая сказанное, приходится сделать вывод, что основу строения складчатого пояса Центральной Азии образуют структуры рифеид, занимавшие большую часть пространства (если не все) между Сибирской и Китайской платформами. Однако в палеозое рифейские структуры стали ареной заложения новых геосинклиналей и только в южном обрамлении Сибирской платформы сохранились в качестве самостоятельной крупнейшей в Сибири складчатой области. Тем самым представление исследователей о том, что рифейская (раннебайкальская) складчатость в пределах Евразии к северу от пояса Тетиса якобы имеет ограниченное распространение, не соответствует действительности.

Внутренние структуры рифеид группируются в пространстве в ряд ветвей, каждая из которых помимо общих черт строения обладает своими частными, лишь ей присущими особенностями. Наиболее конт-

растно последние проявлены в Прибайкальских и Забайкальских ветвях рифеид, определяя специфику структурных планов этих терригорий.

Специфические черты строения имеют и герцинские структуры Забайкалья, обычно относящиеся к категории терригенных геосинклиналей с присущими им признаками строения и истории развития. Одной из их особенностей является миграция осей частных прогибов с запада на восток, хотя наряду с этим имеются и остаточные прогибы (Даурская часть зоны), усложняющие структуру зоны герцинид.

В связи с четко выраженным однонаправленным характером проявления складчатости во времени на западную окраину Агинского среднего массива в пермо-триасе «накатился» Средне-Ононский межгорный прогиб, который можно рассматривать и как краевой прогиб поздних герцинид.

Специфика описываемых герцинид состоит также в их пространственных взаимоотношениях с более древними структурами. Если герцинские структуры Алтае-Саянской области окаймляют по периферии каледониды, располагаясь в последовательном ряду складчатых зон обрамления Сибирской платформы с юго-запада, то Хангай-Даурская зона герцинид резко наложена на древние структуры, ограничивающие ее со всех сторон. Такое положение герцинского прогиба предопределено еще в кембрии, когда заложились система шовных прогибов, ныне прерывистой дугой окаймляющая Хангай-Даурский прогиб с юга и юго-запада.

Слабое развитие в герцинидах Забайкалья основных интрузий и широкое развитие кислых несомненно свидетельствует о мощном сиалическом слое, на котором был заложен Хангай-Даурский прогиб, о чем говорит и «терригенный» тип самой геосинклинали.

Внутри зоны герцинид по формационному признаку выделяются Северо-Даурское и Восточно-Даурское краевые геантиклинальные поднятия и Даурский и Борзинский геосинклинальные прогибы. Разрез отложений геосинклинального комплекса Даурской части зоны герцинид, именуемый ингодинской серией, характеризуется непрерывностью. Разрез охватывает девон (возможно, и часть силура), карбон и нижнюю пермь; несогласий в нем не отмечается. В основании разреза выделяется асаканская (агуцинская) свита филлитовидных сланцев и песчаников, ныне без достаточных оснований относимая некоторыми исследователями к кембрию (Канищев, Пономаренко, 1968). Эта свита, согласно подстилающая в едином непрерывном разрезе вышележащие среднепалеозойские отложения, характеризуется сходными с ними литологическим составом, планом дислокаций, отношением к интрузивным образованиям и, по данным В. А. Амантова, содержит остатки мшанок и криноидей (плохой сохранности), не позволяющих считать ее древнее девонской.

Возраст вышележащей киркунской толщи определяется по фауне мшанок, брахиопод и криноидей (падь Баян-Булак) как послетурнейский. В верховьях р. Ингоды в отложениях верхов дабангорхонской свиты, залегающей выше киркунской, известны остатки растений, характерных для нижнего карбона. На основании этого киркунскую и дабангорхонскую свиты относят к нижнему — среднему карбону. Венчающая разрез геосинклинального комплекса рябиновская песчаниковая свита содержит, по данным В. П. Краснова, остатки нижнепермских фораминифер и датируется в интервале от среднего карбона до нижней перми.

Строение и развитие Борзинского герцинского прогиба отличаются от структур Даурии, хотя имеют и общие с ними черты. Так, устанавливается последовательное во времени смещение оси прогиба с запада на восток, причем более четко, чем в Даурской зоне. Однако раз-

Размещение межгорных прогибов на площади структурных регионов Забайкалья

Даурский регион	Агинский регион			Восточно-Забайкальский регион		
				Шилкинский шовный прогиб		
Жиндоконский	Среднеононский	Хара-Шибирский	Марковский	Чиронский	Аргалейский	Макаровский
Терригенно-вулканогенная моласса (P—T) на герцинидах	Моласса морская (P ₂ —T ₁). Песчаники с прослоями туфопесчаников, кислых и основных эффузивов, алевролитов, аргиллитов, конгломератов и известняков; фауна аммонитов, рыб, флора; 2500—3000 м (акшинско-илинская серия)	Моласса морская (D ₃ —C ₁). Песчаники, гравелиты, конгломераты, прослойки кислых эффузивов; 350 м	Моласса морская (C ₁ t). Алевролиты, песчаники, гравелиты, конгломераты; фауна брахиопод, гастропод; 150 м	Моласса морская (C ₁ p—P ₁). Песчаники и конгломераты; фауна брахиопод, криноидей; 1000—1500 м (чиронская серия)	Моласса морская (C ₁ t). Алевролиты, песчаники, прослойки линзы известняков; фауна пелеципод; 700 м (аргалейская свита)	Моласса морская (D ₂₋₃). Алевролиты, песчаники, прослойки конгломератов; фауна, криноидей, мшанок; 600 м

Продолжение табл. 2

Восточно-Забайкальский регион						
Газимуро-Шилкинский прогиб	Приаргунское раннее геантиклинальное поднятие					
Шахтаминский	Георгиевский	Зерентуйский	Благодатский	Жиргодинский	Павловский	Донинский
Моласса морская (C ₁ t—v). Песчаники, алевролиты, мергели, прослойки известняков и конгломератов; фауна брахиопод, мшанок и др.; 1000—2000 м (газимурозаводская свита)	Моласса морская (C ₁ t—v). Песчаники, алевролиты, известняки; фауна, археоциат; 3000—4000 м (уровская, быстринская, алтачинская свиты)	Моласса морская (S ₁). Алевролиты, мергели, доломиты; фауна брахиопод; 50—60 м	Моласса континентальная (P ₂). Конгломераты, песчаники, алевролиты, аргиллиты; флора; 500 м Моласса континентальная (C ₁). Песчаники, конгломераты; 300—400 м Моласса морская (D ₁ c). Аргиллиты с прослоями туфов, известняков и песчаников; фауна брахиопод и др.; 600 м	Моласса морская (D ₂₋₃). Известняки, песчаники, глинистые сланцы и конгломераты; фауна брахиопод, мшанок, кораллов; 2000 м	Моласса морская (D ₁ c—C ₁ v). Известняки, песчаники, алевролиты; фауна криноидей, брахиопод и др.; 2300 м (тайнинская, ильдиканская, газимурозаводская свиты)	Моласса морская (D ₂ gv—D ₃). Известняки с прослоями песчаников, конгломератов и алевролитов; фауна мшанок, брахиопод; 1000 м

Куналейский шовный прогиб		Малханское позднее геосинклинальное поднятие	
Мергельский	Гутайский	Байхорский и Буйский	Улётский
Моласса морская (С _{1п} —С ₂). Песчаники с прослоями конгломератов и алевролитов; фауна брахиопод, моллюсков, мшанок; 1200 м	Моласса морская (С _{1п} —С ₂). Песчаники с прослоями конгломератов и алевролитов; фауна брахиопод; 1000 м (гутайская свита)	Моласса континентальная (Р ₂ —Т ₁). Эффузивы кислого, среднего и основного состава с прослоями песчанников, алевролитов и конгломератов; флора; 2000—3000 м (джидахиловская серия)	Моласса континентальная (С). Песчаники с прослоями алевролитов и кислых эффузивов; флора; 2000 м (оргинская свита)

рез отложений Борзинского прогиба характеризуется прерывистостью, большим периодом развития (от девона до верхней перми включительно), значительным количеством вулканогенных толщ в различных его частях. Примечательно и отсутствие орогенных эпигеосинклинальных образований, характерных для Даурской части зоны.

Одной из важных черт различия Даурской и Борзинской структур является разный фундамент этих структур. Даурский прогиб «накатился» на Агинский массив в конце собственно геосинклинального этапа своего развития, а Борзинский наложился на массив с самого начала и, возможно, целиком расположен на этом массиве. Это различие в типе фундамента сходных по времени развития структур отразилось и на их внутреннем строении. В Борзинском прогибе частный девонский прогиб изометричен, что может быть объяснено жесткостью фундамента. Последнее объясняет и отсутствие в этом прогибе субсеквентного магматизма, столь характерного для Даурской зоны. Субсеквентный магматизм проявился лишь восточней Борзинского прогиба на площади рифейского Газимуро-Шилкинского прогиба.

Орогенный эпигеосинклинальный этап развития поздних герцинид Забайкалья начался в конце перми — начале триаса, когда на площади герцинских структур Даурии и на примыкающих к ним структурах рифеид заложилась межгорные прогибы, в которых стали формироваться комплексы молассовых отложений (морских и континентальных). Тем самым возраст складчатости рассматриваемой структурной зоны определяется как доверхнепермский. Соответственно, в отличие от герцинид южной Монголии, замкнувшихся в нижнем карбоне и классифицируемых в качестве ранних герцинид, Хангай-Даурская зона должна классифицироваться как позднегерцинская. При этом частный верхнепермский прогиб Борзинской части зоны герцинид может рассматриваться в составе зоны в качестве остаточного.

По вещественному составу пермтриасовых комплексов выделяются «терригенные» и «вулканогенные» межгорные прогибы. Мощность молассового комплекса в каждом из этих типов 1500—

2000 м. Возраст отложений определяется по фауне нижнетриасовых аммонитов и флоре верхней перми.

В верхнем триасе в Забайкалье произошло оживление тектонических движений под влиянием процессов, протекавших в геосинклинали Тихоокеанского кольца. С этого времени стали формироваться комплексы отложений, в одних случаях качественно сходные с молассовыми, а в других — с геосинклинальными. Эти структурные комплексы от верхнего триаса до нижнего мела включительно нами относятся к орогенным активизационным комплексам поздних герцинид.

Складчатые сооружения Южной Сибири, в первую очередь рифейские, характеризуются мозаичным, петельчатым рисунком, обусловленным резко выраженным глыбовым строением территории и указывающим на жесткость блоков фундамента геосинклинали, выступающих в ряде случаев на дневную поверхность (Моклакано-Могочинский, Гарганский и другие архейские срединные массивы). Судя по составу пород, слагающих эти блоки, последние имеют кору континентального типа, с чем связан широко развитый на площади рифеид гранитоидный магматизм.

Эта одна из важнейших особенностей строения рифейских геосинклиналей Забайкалья и Прибайкалья свидетельствует об их надкратонном заложении. Тем самым распространенное представление о том, что верхнедокембрийские складчатые сооружения нарастали в северном полушарии ядра древних платформ, нуждается в уточнении, ибо геосинклинальная система рифеид, по крайней мере на юге Сибири, заложилась на окраинной части кратона. В конце докембрия тектоно-магматические движения вновь спаяли раздробленные, в разной степени переработанные блоки кратона и возникла сложная блоковая мозаика, наблюдаемая в современном структурном плане.

В отличие от рифеид в салаиридах или поздних байкалидах выступов архейского цоколя не известно. В связи с этим можно предположить, что более ранняя стабилизация геосинклинального режима в конце докембрия и проявление тогда заключительных орогенических движений в пределах выделяемых ныне зон рифейской складчатости явилось следствием жесткости комплекса основания — фундамента рифейской геосинклинали. В отличие от этого в зоне салаирид, как и в более молодых складчатых областях палеозойда Сибири, тектонические движения в конце докембрия не привели к созданию области завершённой складчатости (по Ю. М. Шейнманну), а лишь зафиксировали, чаще всего в виде проявления верхнерифейского тектоно-магматического цикла, одну из важнейших эпох в их развитии. Эта особенность развития салаирид, возможно, объясняется либо более глубокой переработкой в их зонах структур комплекса основания еще в рифейскую стадию развития, либо иным типом структур основания, отличным от архейских структурных комплексов цоколя Сибирской платформы и выступов основания внутри рифейских складчатых зон. В пользу последнего свидетельствует широко развитый в пределах салаирид магматизм среднего, основного и ультраосновного состава, позволяющий предполагать «симатический» характер основания, генерировавшего магму «симатического» состава, что для Алтае-Саянской области было ранее высказано Б. Н. Красильниковым (1966). В связи с изложенным первой складчатой зоной, нарастившей Сибирский кратон с юго-запада, следует считать салаириды.

Тектоническая расчлененность древних структур в Забайкалье и Прибайкалье с несомненностью свидетельствует о дифференцированном режиме тектонического развития и активном протекании тектонических процессов, что не увязывается с представлениями исследователей, считающих, что докембрийская история характеризовалась вялым проявлением тектонических движений. Относительная выдержанность

тектонического режима выявляется лишь в пределах отдельных крупных структур в некоторые периоды их развития, что, однако, нельзя интерполировать на зону рифеид в целом. Специфика докембрийской тектонической истории проявляется лишь в том, что отдельные внутренние структуры характеризовались крупными размерами.

Примечательно, что рифеиды юга Сибири характеризуются «сквозным», моноциклическим развитием во времени, протекавшим в течение одной тектонической эпохи. Период развития рифейской геосинклинали в целом охватывает огромное время — весь протерозой (Смирнов, 1960 и др.). Заложение геосинклинали происходило не одновременно (Алтухов, 1968). Раньше всего в участках, прилегающих к докембрийской Сибирской платформе (Протеросаян, Хамар-Дабан), и позже всего в участках, смежных с салаиридами на юго-западе (Сангилен) и ранними герцинидами на юго-востоке (Приаргунье). При этом для районов более раннего заложения характерна линейная (альпийская) складчатость и отчетливо выраженная вергентность (северо-восточная в Протеросаяне) в сторону древней платформы. В районах же более позднего заложения рифеид преобладает «германотипная» складчатость (Сангилен, Приаргунье). Это отличие в типе складчатости и, в частности, явление вергентности складок позволяет судить о местоположении кратона, причем германотипная (штамповая) складчатость свидетельствует о неглубоком заложении геосинклинали, о жесткости комплекса основания и степени его тектонической переработки. Если нижняя граница — время заложения геосинклинали рифеид — последовательно омолаживается при движении к юго-западу и юго-востоку от древней платформы, то верхняя граница — время замыкания рифейской геосинклинали, — вероятно, всюду на юге Сибири близка и падает на верхи докембрия. Этот вывод следует из разновозрастности и сходства строения верхних частей разрезов геосинклинальных комплексов в пределах разнотипных структур рифеид и из того факта, что на площади этих структур после длительного перерыва, порядка 100 млн. лет и более (предпалеозойское структурное несогласие), стали формироваться с начала палеозоя (венда?) молассовые комплексы.

Для структур Забайкалья характерно общее северо-восточное простираие, но изменяющееся в широких пределах восточных румбов. Это обусловлено наличием инородных тел — срединных массивов, как перекрытых, так и не перекрытых чехлом осадочно-метаморфических комплексов (Агинский, Моклакан-Могочинский массивы и др.), дискордантных к обрамляющим их структурам. Они и создают общий блоково-глыбовый структурный рисунок.

Несмотря на глыбовую природу территории Центральной Азии, в целом в ней четко выявляется дугообразное расположение структур в пределах отдельных зон складчатости. Образующие их структурные элементы приспособляются к двум основным направлениям: северо-западному (восточносаянскому) и северо-восточному (байкальскому). На востоке зоны, в Забайкалье, появляются структуры ранних протерозойских Становика (рис. 5). В связи с этим рифеиды Забайкалья являются примером складчатой зоны, по простираию которой происходит постепенное удревнение возраста складчатости, в результате чего граница между ранними протерозойскими и рифейскими оказывается нечеткой, неструктурной. Нами она условно проведена по коленообразному изгибу р. Ингоды и долине р. Читинки. Примерно также границу между Становыми и Малханскими структурами проводят и другие исследователи (Нагибина, 1963 и др.). Постепенность перехода ранних протерозойских в рифейские подчеркивается наличием остаточных рифейских прогибов в Олекминской зоне (Нерча-Куэнгинский и другие прогибы), аналогичных прогибам, выполненным катаевской толщей в Мал-

ханской зоне. Выполняющие остаточные прогибы отложения, вероятно, следует относить к орогенному геантиклинальному типу формаций.

Специфической чертой строения древних структур Забайкалья являются обширные изометричные внутренние структуры, группирующиеся в складчатые ветви — Малханско-Олекминскую и Монголо-Охотскую, — разделенные шовными прогибами, развивавшимися в зоне глу-

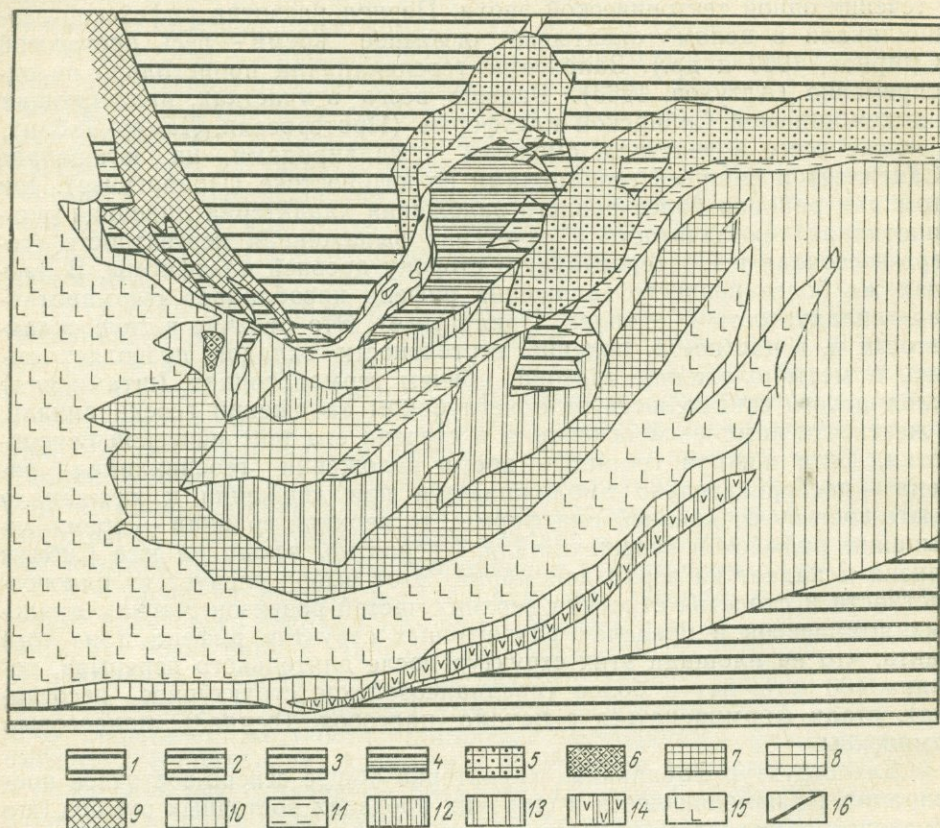


Рис. 5. Схема тектоники протерозойско-рифейской складчатой системы Центральной Азии.

Складчатые комплексы кратонов: 1 — в составе фундамента древних платформ, 2—4 — в фундаменте рифейд: 2 — выступы в срединных массивах, глыбах, 3 — выступы в фундаменте срединных массивов под маломощным чехлом, 4 — выступы в фундаменте срединных массивов под рифейским геосинклинальным комплексом.

Складчатые комплексы эпикратонных геосинклиналей: 5—9 — геосинклинали: 5 — краевые ранние складчатые («внутренние карелиды»), 6 — внутренние конседиментационные, 7 — краевые типа бордерленда, 8 — внутренние поздние, 9 — перикратонная геосинклинальная система; 10 — геосинклинали в северном обрамлении Китайской платформы (без расчленения); 11 — шовные прогибы; 12—14 — регенерированные геосинклинали: 12 — салаирид, 13 — терригенных поздних герцинид, 14 — вулканогенных поздних герцинид; 15 — межкратонные палеозойды без расчленения; 16 — зоны глубинных разломов.

Орогенные структуры и раннепалеозойские офилитовые пояса на схеме не показаны

бинного Монголо-Охотского разлома. Причем в Монголо-Охотской ветви древние структуры приспособляются к внешнему контуру Агинского срединного массива. В отличие от Забайкальских ветвей рифейд Прибайкальские ветви характеризуются более сжатым структурным планом и компактностью, что может быть объяснено их смежным положением относительно окраины платформы, от которой они отделены зоной Главного Восточно-Саянского разлома.

Важным отличием Прибайкальских ветвей рифейд от Забайкальских является и характер обрамления. В Прибайкалье рифейские структуры обрамлены Алтае-Саянскими салаиридами, а в Забайкалье — раннегерцинскими сооружениями Большого Хингана и Южной

Монголии. Это сказалось и на специфике последующей палеозойской тектонической истории древних структур этих регионов: на рифейды Прибайкалья передавались тектонические процессы лишь в течение времени развития салаирид, в связи с чем там сформировались лишь кембрийские межгорные прогибы, выполненные молассовым комплексом отложений (Сангилен и другие структуры). В отличие от этого на рифейские структуры Забайкалья тектонические усилия передавались более длительно — до среднего карбона из геосинклинали ранних герцинид, а из геосинклинали поздних герцинид — с девона до средней перми. В связи с этим здесь сформировался сложный комплекс орогенно активизационных структур. Отсюда специфическими чертами Забайкальского послерифейского молассового комплекса являются его огромный возрастной диапазон, многоярусное строение сводного разреза, почти полная его амагматичность и отсутствие рубежей, позволяющих разделить этот комплекс на части, принципиально или скольконибудь существенно отличающиеся друг от друга.

Особенность развития древних структур Забайкалья в палеозое не является единственным примером подобного рода структур. Материалы по тектонической карте Евразии свидетельствуют, что довольно часто краевые части складчатых геосинклинальных систем вовлекаются в процессы, происходящие в развивающихся по соседству геосинклиналях, с образованием комплексов отложений, качественно сходных с молассовыми, хотя они и не имеют прямого генетического отношения к геосинклинальной предыстории региона.

Отчетливое пространственное тяготение орогенных структур на площади рифейд как в Забайкалье, так и Прибайкалье к соответствующим по возрасту развивавшимся складчатым зонам свидетельствует об их парагенетическом родстве, т. е. об активизационном (индукционном, резонансно-тектоническом) происхождении.

Наконец, наблюдаются существенные отличия между структурными планами Забайкалья и Прибайкалья и в смысле пространственного взаимоотношения между разновозрастными складчатыми зонами. Так, для юго-западного обрамления Сибирской платформы характерно отчетливо выраженное поясное размещение разновозрастных складчатых зон и последовательная их смена в направлении от платформы, в связи с чем среди геологов, работающих в Алтае-Саянской области, распространено представление о направленном, моноциклическом развитии геосинклинального процесса. Это представление подчеркивается и отсутствием длительных перерывов во времени между разновозрастными циклами развития, т. е. перерывов, как правило, не зафиксированных молассовыми комплексами.

Для Забайкалья поясное размещение разновозрастных складчатых зон, подобное юго-западному обрамлению, не выявляется, хотя ранее и описывалось как характерная черта структурного плана. В настоящее время, однако, доказано, что каледонид в Забайкалье нет. На период их развития падает региональный перерыв, салаирские же и позднегерцинские структуры резко наложены на рифейские. Наложенность салаирских прогибов на рифейские структуры была описана нами ранее и подтверждена многими исследователями. Наложенность же позднегерцинских Даурского и Борзинского прогибов не вызывает сомнений в связи с перерывом, обнимающим кембрий, ордовик и, вероятно, силур.

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТАНТАЛОНОСНЫХ ГРАНИТОИДОВ И КРИТЕРИИ ИХ ОЦЕНКИ

Проблема связи оруденения с определенными комплексами пород постоянно привлекает внимание исследователей. В ряде опубликованных за последние годы работ доказывается вполне реальная возмож-

ность прогнозирования потенциальной рудоносности гранитоидов в отношении ряда металлов (Металлогеническая специализация магматических комплексов, 1964; Шаталов и др., 1965). Так, выделяются оловоносные гранитоиды (Барсуков, 1956, 1957), молибденоносные (Меликсетян, 1964) и др. Была сделана попытка решения количественной оценки потенциальной рудоносности гранитоидов на тантал (Беус и др., 1968).

В качестве одного из способов установления потенциальной рудоносности гранитоидов, наряду с другими, обсуждается метод минералого-геохимического их изучения (Туровский, 1953; Казицын, 1965). По-видимому, данный метод может явиться достаточно эффективным для решения вопроса потенциальной танталоносности гранитоидов, особенно для прогнозирования танталового оруденения апогранитового типа, что обуславливается особенностями формирования этого типа оруденения и характером связи его с материнскими гранитоидами.

Установлено, что танталоносные апограниты слагают отдельные купола или апофизы, т. е. апикальные части, слабо эродированных гранитных интрузий, находясь с последними в непосредственной пространственной и генетической связи.

Надежным показателем генетической связи танталового оруденения в апогранитах являются метасоматические изменения материнских интрузивных пород. Гранитоиды, к которым в пределах отдельных куполов приурочены метасоматически преобразованные породы — апограниты, характеризуются повсеместным проявлением метасоматических изменений сходного характера. Интенсивность этих процессов в материнских массивах с глубиной уменьшается, но последовательность их аналогична последовательности замещений в апогранитах, что указывает на единый ход эволюции растворов. В связи с этим изменение минерального и химического состава в серии генетически связанных фаций пород от материнских гранитоидов к апогранитам отражает общую направленность метасоматического процесса, а также связанного с ним процесса рудообразования, что может дать представление о типе оруденения.

Авторами изучались минералого-геохимические особенности танталоносных гранитоидов Восточного Забайкалья с целью выявления критериев оценки их потенциальной рудоносности.

Для сравнения исследовались также гранитоиды, с которыми связано вольфрамовое оруденение грейзенового типа, и гранитоиды, лишенные сопутствующего редкометального оруденения этого типа (в частности, гранитоиды Борщевочного, Кондуйского и аналогичных им массивов). Последние в дальнейшем будут называться нерудоносными, в противоположность вольфрамоносным и танталоносным гранитам, объединяемым в группу рудоносных.

Гранитоидные массивы, в пределах которых локализуется танталовое оруденение апогранитового типа, имеют средне-верхнеюрский возраст и относятся к тем же комплексам гранитоидов, с которыми в Восточном Забайкалье связано оруденение грейзенового типа кварц-касситерит-вольфрамитовой формации. Они представлены гипабиссальными трещинными интрузиями кислых биотитовых гранитов, главным образом кукульбейского, асакан-шумиловского и некоторых других комплексов. Для указанных гранитоидов отмечается широкое проявление высокотемпературного послемагматического метасоматоза (микроклиннизация, альбитизация, грейзенизация), что обусловило развитие различных их фаций, от неизмененных или слабо микроклинизированных биотитовых гранитов до альбитизированных и грейзенизированных разностей, а также метасоматитов типа апогранитов и грейзенов.

Изучались следующие наиболее типичные фации гранитоидов с учетом степени их метасоматического изменения, пространственного положения в интрузиве и по отношению к оруденению:

1) неизменные или частично микроклинизированные биотитовые граниты;

2) двуслюдяные граниты с явлениями мусковитизации (ранней грейзенизации).

Обе фации имеют широкое распространение в материнских для олово-вольфрам-танталового оруденения интрузивах и пространственно наиболее удалены от него;

3) мусковитовые, реже двуслюдяные, в той или иной степени альбитизированные и грейзенизированные граниты, слагающие куполовидные выступы рудоносных интрузивов и имеющие непосредственную пространственную связь в одних случаях с грейзеновым олово-вольфрамовым оруденением, в других — с танталоносными апогранитами, локализующимися в апикальных частях куполов.

Гранитоиды, лишенные сопутствующего редкометалльного оруденения указанных типов (взятые для сравнения), характеризуются лишь незначительными метасоматическими изменениями в виде ранней микроклинизации и по петрографическому составу близки к фациям неизменных биотитовых гранитов рудоносных комплексов.

Особенности минерально-петрографического состава наиболее распространенной среди рудоносных разновидностей группы биотитовых гранитов позволяют отнести их к кислым гранитам, единственным темноцветным минералом которых является биотит (при полном отсутствии роговой обманки).

Количественные соотношения породообразующих минералов в биотитовых гранитах рудоносных и нерудоносных интрузий достаточно изменчивы, но сопоставление их позволяет установить, что рудоносные отличаются преобладающим развитием микроклина (35—45%) по сравнению с плагиоклазом (15—30%), наличием более кислого плагиоклаза (№ 12—20) и, что является важной отличительной особенностью, присутствием более значительного количества слюды (биотита) — до 7—10% против 2—3% в нерудоносных гранитах.

Биотитовые фации рудоносных гранитов между собой по петрографическому составу существенно не различаются. Все они в равной степени характеризуются большей изменчивостью количественных соотношений породообразующих минералов вследствие непостоянства состава, зависящего от неравномерного развития метасоматических явлений. Более четкие различия между сравниваемыми фациями нерудоносных гранитов и гранитами различной рудоносности выявляются при сравнении видового состава акцессорной минерализации (табл. 3).

По характеру ведущей ассоциации акцессорных минералов сравниваемые группы биотитовых гранитов четко разбиваются на три типа согласно уже известным в литературе группам, предложенным В. И. Вернадским (1929), Е. Б. Знаменским (1964), А. В. Рабиновичем (1958). К сфен-ортитовому типу могут быть отнесены нерудоносные гранитоиды, к апатит-ильменитовому — вольфрамоносные и к монацит-ильменитовому — танталоносные.

Следует отметить, что в отличие от других гранитов в биотитовых гранитах танталоносных интрузий в весовых количествах появляются тантало-ниобаты (эвксенит, фергусонит или колумбит).

Двуслюдяные граниты материнских рудоносных интрузий, а также большей степени мусковитовые граниты куполов, как и биотитовые граниты, различаются также по ведущей ассоциации акцессорных минералов. При этом вольфрамоносные граниты характеризуются ильменит-апатитовой или рутил-апатитовой ассоциацией, а танталоносные относятся к типу с ведущей флюоритовой ассоциацией. Но главное раз-

Распределение аксессуарных минералов в различных фациях гранитов

Граниты	Рудоносность	Пределы содержаний минералов, г/т				
		1000	100—1000	10—100	1—10	1
Биотитовые Биотитовые (порфири- видные) материнских интрузий	Нерудоносные	С ф е н, апатит	Ильменит, ортит, циркон, магнетит	Монацит, гранат	Пирит, молибденит	Рутил, анатаз, ксенотим, сульфиды (сфалерит), тантало-ниобат и др.
	Вольфрамоносные Танталоносные	Ильменит, апатит —	Циркон, магнетит Ильменит	Монацит, гранат Монацит, циркон, апатит, анатаз	Анатаз, ксенотим, флюорит, вольфрамит Эвксенит, фергюсонит (или самарскит, колумбит), рутил	Рутил, турмалин, молибденит, тантало- ниобаты Гранат, магнетит, пирит, флюорит
Двуслюдяные материнских интрузий	Вольфрамоносные	Ильменит	Апатит, флюорит, турмалин	Циркон, монацит	Вольфрамит, касситерит, анатаз, ксенотим	Гранат, пирит, арсенопирит, молибденит, рутил
	Танталоносные	—	Флюорит, пирит	Рутил, монацит, циркон, эвксенит, анатаз	Колумбит, ильменит, ксенотим, апатит, гранат, халькопирит, турмалин	Топаз, магнетит, молибденит
Мусковитовые альбитизированные и грейзизированные куполов и штоков	Вольфрамоносные	—	Апатит, рутил, флюорит, турмалин	Вольфрамит, анатаз, циркон, аксенопирит, гранат, касситерит	Монацит, ксенотим	Ильменит
	Танталоносные	—	Флюорит	Монацит, стрюверит (или колумбит), анатаз, циркон, апатит, топаз, пирит, ганит	Эвксенит, рутил, гранат, турмалин	Пирохлор, касситерит, вольфрамит, ксенотим, ильменит

Примечание. Минералы расположены в порядке убывания их количества. Разрядкой выделены ведущие аксессуарные минералы.

личие между ними — в видовом составе рудных акцессорных минералов: для танталоносных гранитов увеличивается по сравнению с биотитовыми гранитами количество тантало-ниобатов (эвксенит, фергусонит, стрюверит, колумбит), а в вольфрамоносных появляются вольфрамит, касситерит. Состав рудной акцессорной минерализации в метасоматически измененных фациях гранитов свидетельствует уже о прямой генетической связи с последними определенного типа оруденения.

В целом изменение видового состава акцессорной минерализации по мере увеличения интенсивности метасоматического преобразования рудоносных гранитов таково, что при переходе от биотитовых гранитов к мусковитизированным и альбитизированным фациям убывает количество минеральных видов и одновременно возрастает содержание акцессорных минералов, которые характерны для наиболее измененных разновидностей пород. Так, в танталоносных и грейзеноносных массивах при переходе от биотитовых гранитов к двуслюдяным, а затем к мусковитовым грейзенизированным гранитам происходит уменьшение содержания, вплоть до исчезновения, ряда акцессорных минералов (ильменита, циркона, монацита, анатаза, граната и др.) и увеличивается количество флюорита, редкометалльных, а также сульфидных минералов. Содержание апатита и турмалина в вольфрамоносных гранитах изменяется мало.

Особенности минерального состава различных фаций гранитов отражают характер распределения в них рудных компонентов. Анализ распределения ряда редких элементов в фациях метасоматически измененных гранитов различной рудоносности позволяет установить, что танталоносные граниты, особенно их биотитовые и мусковитовые фации, отличаются не только от нерудоносных, но и от вольфрамоносных гранитов более высоким уровнем концентрации тантала, лития, рубидия, олова и более низкими значениями отношений $Mg:Li$ и $K:Rb$ (табл. 4). Мусковитовые фации вольфрамоносных гранитов в противоположность им характеризуются существенно более высокой концентрацией вольфрама. В то же время двуслюдяные граниты вольфрамоносных и танталоносных материнских интрузий не имеют четких различий по степени концентрации редких элементов.

Фации метасоматически измененных гранитов (танталоносных и иной рудоносности) различаются также характером распределения тантала и некоторых других редких элементов. Расчет баланса тантала для биотитовых гранитов различной рудоносности показал, что степень распределения его по минералам определяется типом акцессорной минерализации (Знаменский, 1957), а также количеством слюды и уровнем концентрации тантала в слюде. В нерудоносных биотитовых гранитах сфен-ортитового типа основное количество тантала (75%) связано со сфеном, а в гранитах апатит-ильменитового типа (вольфрамоносных) и монацит-ильменитового типа (танталоносных) главная масса тантала (66—70%) заключена в биотите. При этом количество биотита, а главное уровень концентрации тантала в биотите рудоносных гранитов в несколько раз выше, чем в биотитах нерудоносных гранитов (табл. 5).

Аналогично танталу в изученных фациях гранитоидов распределяется и олово.

Таким образом, присутствие или отсутствие сфена может являться одним из минералогических критериев оценки редкометалльной рудоносности гранитов. Наличие сфена определяет уровень концентрации тантала и олова в биотите, что может быть использовано также в качестве минералогического признака рудоносности.

В двуслюдяных гранитах материнских интрузий и особенно в мусковитовых, слагающих куполовидные выходы, вследствие ограниченно-

Таблица 4

Параметры распределения редких элементов в различных фациях гранитов

Граниты	n	Ta		Nb		Li		Rb		Sn		W		Nb:Ta	Mg:Li	K:Rb
		$\bar{x} \pm \lambda$	s ²	$\bar{x} \pm \lambda$	s ²	$\bar{x} \pm \lambda$	s ²	$\bar{x} \pm \lambda$	s ²	$\bar{x} \pm \lambda$	s ²	$\bar{x} \pm \lambda$	s ²	$\bar{x} \pm \lambda$	$\bar{x} \pm \lambda$	$\bar{x} \pm \lambda$
Биотитовые граниты:																
нерудоносные	27	2,9±0,16	0,166	22±4,85	159	58±9,86	1417	214±25	9547	3±0,6	0,8	4±1,35	10,9	9,2±1,1	76±20	204±18
вольфрамоносные	20	3,3±0,8	3	28±6,6	204	74±26	3462	260±51	13 920	9±3,15	48	6±4,45	83	8,8±0,57	36±10	174±30
танталоносные	28	6,8±1,66	19	60±18	2310	117±18,6	2338	409±32	7 000	19±8,19	402	5±0,9	6,3	9,3±2	15±4	107±14
Двуслюдяные граниты:																
вольфр мононосные	24	5,4±0,96	5,6	29±9,4	580	189±29	5576	423±42	11 720	23±4,28	96	10±3,6	82	5,5±1,8	10±3	91±3
танталоносные	33	7±1,28	13,5	28±2,9	74,6	160±24,3	5173	480±64	36 370	22±8	400	12±3,8	86	4,1±0,58	8±2	91±11
Мусковитовые альбитизированные граниты куполов интрузий:																
вольфрамоносные	13	10±4,45	62	26±12	466	190±59	940	550±145	7 060	38±13,14	548	77±75	25980	2,6±0,76	12±4	97±46
танталоносные	34	20±4	144	31±6	293,7	360±32	40504	786±103	65 203	37±12,4	530	13±8,67	280	1,6±0,24	5,3±1,2	65±17

n — количество определений, \bar{x} — среднее содержание элементов в г/т, λ — точность определения среднего, s² — дисперсия.

Распределение редких элементов в слюдах из гранитов различной рудоносности

Граниты	Рудоносность	Число анали- зов	Содержание, г/т			
			Ta	Nb	Sn	Li
Биотиты						
Биотитовые порфири- видные) материнских интрузий	Нерудоносные	10	7±2,8	78±28	21±13	510±91
	Вольфрамоносные	8	35±18	265±144	158±44	1266±347
	Танталоносные	25	33±6	255±40	151±56	1598±148
Двуслюдяные куполов	Танталоносные	9	48±20	253±98	375	3520±1044
Мусковиты						
Двуслюдяные материн- ских интрузий	Вольфрамоносные	8	30±15	121	336±152	1307±99
	Танталоносные	8	34±10	119±68	261±58	1776±385
Мусковитовые куполов	Вольфрамоносные	8	30±12	107±50	435±127	1165±93
	Танталоносные	12	75±34	147±46	442±173	3640±488

го развития титановых минералов, основная масса тантала сосредоточена в мусковитах (более 50%). При содержании слюд в рудоносных гранитах около 7—10% количество рассеянного в слюдах тантала примерно соответствует его кларковому содержанию в гранитах. В случае, когда содержание тантала в породе превышает кларковое в 2 раза и более, что имеет место в танталоносных гранитах, появляются акцессорные тантало-ниобаты. В мусковитовых гранитах куполов собственные минералы тантала уже начинают играть существенную роль в его балансе, составляя 40—50% от общего количества аксессуаров.

Различия между рудоносными и безрудными гранитоидами усугубляются и при анализе распределения в них лития. Как известно, главными концентраторами и носителями лития в гранитах являются слюды, следовательно, уровень концентрации лития в гранитах зависит от количества слюды в породе и содержания лития в слюде. Установлено, что в безрудных биотитовых гранитах не только количество биотита, но и содержание в нем лития значительно ниже, чем в рудоносных (см. табл. 5). Танталоносные гранитоиды характеризуются более высокими концентрациями лития в породах и в слюдах. При этом, чем больше проявлен процесс метасоматического изменения танталоносных гранитоидов, например, в мусковитовых гранитах куполов, тем большим содержанием лития характеризуются и породы и слюды (см. табл. 4, 5).

Типоморфными минералами метасоматически измененных гранитов различной рудоносности являются слюды. Одним из факторов, определяющих эту роль слюд, служит уровень концентрации элементов-примесей. Так, биотиты из нерудоносных гранитов характеризуются более низкими (в 4—7 раз) содержаниями тантала, олова, лития, чем биотиты из вольфрамоносных и танталоносных гранитов материнских интрузий (см. табл. 3). В то же время биотиты из двуслюдяных гранитов рудных полей танталовых месторождений отличаются более высоким (в 1,5—2 раза) содержанием тех же элементов по сравнению с биотитами рудоносных гранитов материнских интрузий. Аналогично этому уровень концентрации тантала и лития в мусковитах из мусковитовых гранитов с танталовой специализацией более чем в 2 раза выше, чем в мусковитах из вольфрамоносных мусковитовых гранитов. В связи с этим слюды могут быть использованы как минералы-индикаторы рудоносности метасоматически измененных гранитов.

Таким образом, анализ особенностей минерального состава, а также распределение тантала и других редких элементов для фаций мета-

соматически измененных гранитов, отличающихся типом связанного с ними оруденения, позволили выявить четкие различия между танталоносными и нетанталоносными гранитоидами. При этом наименее измененные биотитовые танталоносные граниты материнских интрузий помимо прямых признаков рудоносности (относительно более высокое содержание тантала) имеют достаточно надежные, более легко определяемые косвенные признаки (уровень концентрации олова, лития, отношения $Mg:Li$ и $K:Rb$). По комплексу благоприятных косвенных признаков биотитовые граниты (учитывая их слабую степень изменения и отсутствие непосредственной пространственной связи с оруденением) могут быть оценены лишь как потенциально рудоносные. Более метасоматически измененные фации гранитов, в частности мусковитовые альбитизированные и грейзенизированные, слагающие небольшие купола и штоки и имеющие более тесную генетическую и пространственную связь с оруденением, характеризуются более сильными «прямыми» признаками, которые позволяют судить о перспективности их в отношении того или иного типа оруденения.

На основании сравнительного изучения минералогических особенностей фаций метасоматически измененных гранитоидов (танталоносных и иной рудоносности) предлагаются минералогические критерии оценки их танталоносности, к которым относятся: наличие типоморфных аксессуарных минералов и количество слюды, составляющее в потенциально рудоносных гранитах не менее 7—8%, а также содержание в слюдах тантала, лития и олова (табл. 6).

Т а б л и ц а 6

Минералогические критерии оценки танталоносности гранитов

Граниты	Рудоносность	Типоморфные аксессуарные минералы	Количество слюды, %		Содержание в слюде, г/т		
			Биотит	Мусковит	Ta	Li	Sn
Биотитовые (микроклинизированные) материнских интрузий Двуслюдяные (мусковитовые) материнских интрузий	Бесперспективные Потенциально рудоносные	Сфен, ортит, магнетит Ильменит, монацит, тантало-ниобаты	2—3	—	7±3	500±100	20±10
			7—10	—	33±5	1600±150	150±50
	Потенциально рудоносные	Флюорит, рутил, анатаз (ильменит-реликты), тантало-ниобаты	—	8—10	35±10	1800±400	250±50
Мусковитовые альбитизированные и грейзенизированные куполов	Перспективные	Флюорит, тантало-ниобаты	—	8—10	75±35	3600±500	440±170

Изучение распределения ряда элементов в рассматриваемых гранитах позволяет рекомендовать для использования в качестве элементов-индикаторов их танталоносности литий, рубидий, тантал, а также отношения $Mg:Li$, $K:Rb$ и $Nb:Ta$. В табл. 7 приведены индикаторные значения содержаний этих элементов и их отношений для различных метасоматических фаций гранитов. Наиболее четкими положительными критериями для биотитовых гранитов могут служить содержания лития более 100 г/т и рубидия более 350 г/т, а также величина отноше-

Геохимические критерии оценки танталоносности гранитов

Граниты	Рудоносность	Элемент-индикатор или индикаторное отношение	Величина индикаторного содержания или отношения, г/т	Вероятность проявления индикаторного содержания	Количество проб с индикаторным содержанием в выборках объемом	
					15 проб	30 проб
Бiotитовые (микроклони-зированные) материнских интрузий	Потенциально-рудоносные	Li	≥ 100	0,64	6	14
		Rb	≥ 350	0,76	8	18
		Mg : Li	≤ 30	0,97	14	28
		K : Rb	≥ 150	0,10	1	1
Двуслюдяные (мусковитовые) материнских интрузий	То же	Rb	≥ 500	0,93	12	27
		Ta	≤ 6	0,21	1	3
		Ta	≥ 10	0,47	4	9
Мусковитовые альбитизированные грейзенизированные куполов: танталоносные	Перспективные	Li	≥ 200	0,71	7	13
		Ta	≥ 10	0,80	9	20
		Ta	≥ 15	0,65	6	14
		Nb : Ta	≤ 2	0,73	8	17
		W	≥ 20	0,33	2	5
		вольфрамоносные	W	≥ 20	0,62	6

ния Mg : Li менее 30. Для двуслюдяных и мусковитовых гранитов материнских интрузий такими критериями служат: содержание рубидия более 500 г/т и тантала менее 6 и более 10 г/т. По этим критериям метасоматически измененные фации танталоносных гранитов могут быть выделены среди большой массы нетанталоносных.

В заключение следует отметить, что для биотитовых гранитов величины индикаторных значений для лития и Mg : Li отношения приняты в цифрах, предложенных А. А. Беусом и др. (1968), поскольку они оказались приемлемыми также и для метасоматически измененных гранитов.

ОСОБЕННОСТИ ОЦЕНКИ ВИСМУТА В РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ЕГО МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ

Изучение геолого-геохимических особенностей висмута, проведенное в последние годы, позволило выявить некоторые характерные черты его поведения, которые необходимо учитывать при оценке рудных месторождений на этот элемент.

В подавляющем большинстве случаев висмут присутствует в рудах месторождений других металлов, т. е. в комплексных рудах, в которых соотношение содержаний висмута и других компонентов варьирует в широких пределах. К собственно висмутовым относят месторождения в том случае, когда содержание висмута в рудах достигает концентраций, при которых данные месторождения становятся промышленными именно за счет этого металла. Поэтому висмутовые (соб-

ственно висмутовые) и висмутсодержащие месторождения не всегда можно достаточно четко разграничить, тем более, что содержание этого элемента в рудах последних иногда превышает его содержание в рудах собственно висмутовых месторождений. Оценка висмутовых месторождений по существу не отличается от таковой для других металлов, поэтому и настоящая работа посвящена принципам оценки на висмут только тех месторождений, где этот элемент является попутным компонентом. В подобных месторождениях трудность и особенности оценки висмута обусловлены необходимостью использования такого разведочного материала, который получен при разведке на основной металл, хотя закономерности распределения висмута, как правило, сильно отличаются от закономерностей распределения основного металла. Несмотря на то, что висмут является попутным компонентом, к нему нельзя применять методику оценки рассеянных элементов (таких, как кадмий, галлий, таллий, индий, селен и др.), так как он не имеет минералов-концентраторов (за исключением галенита в полиметаллических месторождениях), а широкое проявление висмутовой минерализации в рудных месторождениях вообще заставляет оценивать на висмут месторождения самых различных промышленных типов (табл. 8).

Висмутсодержащие месторождения составляют подавляющую часть учтенных запасов висмута и, как показывает практика, составляют основу его сырьевой базы. Несмотря на большое разнообразие этих месторождений, в зависимости от особенностей их геологической истории и металлогении промышленно ценным источником висмута в отдельных регионах служит тот или иной тип месторождений. Например, для Боливийской провинции ведущими в отношении висмута являются оловянно-серебряные месторождения, для Бирманско-Малайской — оловянно-вольфрамовые, для Рудных гор — месторождения пятиэлементной формации, для провинции Центрального Перу — колчеданно-полиметаллические. В Советском Союзе, включающем различные металлогенические провинции, важнейшими сырьевыми источниками висмута являются полиметаллические, комплексные редкометалльные, медные и оловянные месторождения.

В висмутовых и висмутсодержащих месторождениях, кроме полиметаллических, практически весь висмут находится в виде собственных минералов, отчетливо ассоциирующих с железистыми сульфидами (пирротин, халькопирит, пирит и др.) и с галенитом, обычно содержание их резко убывает с глубиной. Особенно отчетливо это проявлено в грейзеновых редкометалльных месторождениях Казахстана (Кара-Оба, Северный Коунрад, Байназар), Забайкалья (Букука, Бом-Горохонское), в скарново-шеелитовых месторождениях Кавказа (Тырны-Ауз), Средней Азии (Угат, Лянгар, Ингичке), Приморья (Восток-2), в оловянных месторождениях Северо-Востока (Депутатское) и Хабаровского края (Фестивальное). В подобных месторождениях корреляционная зависимость между висмутом и любым из основных компонентов отсутствует (Попова, Минцер, 1966; Попова, 1968).

Достаточно крупные обособленные макровыделения висмутовых минералов встречаются в основном лишь в рудах грейзеновых редкометалльных, оловянно-серебряных и касситерит-сульфидных висмутсодержащих месторождений. Но даже и в этом случае значительная доля висмута связана с микровключениями его минералов в других рудообразующих минералах, особенно сульфидах.

Частое нахождение висмута в сфалерите и халькопирите многие исследователи принимают за доказательство возможности изоморфного вхождения в них этого элемента. Исследования, проведенные авторами на медно-висмутовых и скарново-шеелитовых месторождениях Средней Азии, показали, что во всех случаях при наличии висмута

в халькопирите и сфалерите удается установить присутствие собственно висмутовых минералов, хотя выделения последних часто находятся на грани возможности обнаружения их под микроскопом. Висмутовые минералы обнаруживаются, например, при содержании висмута в указанных сульфидах в количестве первых граммов на тонну сырья. Трудно предположить изоморфное вхождение висмута в халькопирит и сфалерит и с чисто кристаллохимических позиций. К настоящему времени не зафиксированы соединения, где бы висмут наблюдался в характерной для данных минералов тетраэдрической координации. Координационное число висмута обычно 6 (реже 5 или 7), причем длины связи существенно варьируют. В тетраэдрических же сульфидах все связи эквивалентны.

Для висмутосодержащих месторождений, кроме полиметаллических, в целом можно наметить следующие факторы, благоприятные для концентрации висмута: 1) наличие внутрирудных разломов или даек, 2) широкое проявление сульфидной минерализации, 3) преобладание жильного морфогенетического типа рудных тел над штокверковым. Сопоставление месторождений в пределах одного промышленного типа показывает, что наиболее обогащены висмутом те из них, где широко проявлена внутрирудная тектоника, особенно с развитием дайковой фации магматизма. Отмеченные процессы предшествуют образованию руд с максимальной концентрацией висмутовой минерализации, что отчетливо можно видеть на примере месторождений Акчатау, Кара-Оба и Байназар в Центральном Казахстане и на Джидинском месторождении в Забайкалье.

При сравнении отдельных месторождений в пределах рудного поля и отдельных рудных тел в пределах одного и того же месторождения выявляется отчетливая приуроченность висмутовой минерализации к месторождениям или рудным телам, богатым сульфидами. Например, в Койташ-Угатском рудном поле висмутом обогащено месторождение Угат, отличающееся сравнительно более интенсивным развитием пирротина, халькопирита и пирита. На месторождении Ингичке висмут концентрируется только в юго-западном рудном теле, резко обогащенном сульфидами по сравнению с другими рудными телами этого месторождения.

При проявлении в пределах одного месторождения различных морфогенетических типов руд висмут предпочтительнее концентрируется в жилах (по сравнению с залежами и штокверковыми телами). Примерами могут служить колчеданно-полиметаллические месторождения Алтая (Баранов, Гармаш, Куличихина, 1969), скарново-шеелитовые месторождения Средней Азии и Приморья (Попова, 1968), грейзеновые редкометалльные месторождения Центрального Казахстана (Нечелюстов, Минцер, Попова, 1969).

Среди висмутоносных месторождений особое место занимают полиметаллические, которые являются важнейшим источником этого металла. На полиметаллических месторождениях при всем разнообразии их генетических типов устанавливается, что висмутом более обогащены высокотемпературные месторождения скарнового типа по сравнению с жильными. Так, для первых содержание висмута в основном минерале-концентрате — галените — составляет сотни—тысячи граммов на тонну (например, Акчагыл в Центральном Казахстане, Алтын-Топкан и Курусай в Средней Азии, Стантр в Югославии, Сновай, Эврикамайн, Ледвилл в США), тогда как для жильных среднетемпературных — десятки—сотни граммов на тонну (Канимансур, Замбарак, Сардоб, Боорду в Средней Азии; Садон, Згид на Кавказе; Березовское, Греховское на Алтае; Кадаинское, Алгачинское, Благодатное в Забайкалье; месторождения Маданского района в Болгарии и Фрейбергского района в ГДР). На низкотемпературных месторождениях содержание

Характеристика промышленных типов висмутоносных месторождений

Промышленный тип	Морфология рудных тел	Практическая ценность	Типичные месторождения и провинции	Наиболее распространенные минералы висмута
Редкометалльные пегматиты с сульфидами	Жилы неправильные и трубообразные тела	Почти не имеют	Норрё (Швеция), Хиндхолмен (Норвегия), Фабулоса (Боливия), Урал и Алтай (СССР), юго-запад Африки и др.	Самородный висмут
Сульфидные (скандинавский тип)	Линзы, неправильные тела	Ограниченна	Болиден, Фалун, Иксьё, Лос и др. (Швеция), Пшечница и др. (Силезия)	Висмутин, козалин, галенобисмутит, тетрадимит
Скарново-железородные	Залежи, зоны	Не ясна	Урал и Средняя Азия (СССР)	Висмутин, козалин, самородный висмут
Скарново-шеелитовые	Залежи, штокверки, жилы	Отдельные месторождения представляют промышленный интерес	Сангдонг (Южная Корея), Средняя Азия (СССР)	Самородный висмут, висмутин, теллуриды висмута
Скарново-полиметаллические	Залежи, трубообразные тела	Один из главных источников висмута	Приморье, Средняя Азия и Центральный Казахстан (СССР)	Висмутсодержащий галенит, виттихенит, айкинит
Скарново-медные	Залежи, штокверки, жилы	Важный источник висмута	Клифтон и Бисби (США), Бочегано (Италия), Казахстан (СССР)	Виттихенит, висмутин
Грейзеновые, редкометалльные	Жилы, штокверки, грейзеновые зоны, гнездообразные тела	Один из главных источников висмута	Провинции Цзянси, Наньмин, Хунань (Китай), Корнуолк (Англия), Кароколес (Боливия), некоторые месторождения Забайкалья и Средней Азии (СССР)	Висмутин, козалин, галенобисмутит, самородный висмут, айкинит
Оловянно-серебряные (боливийский тип)	То же	То же	Льяльгуа, Потози, Тасна, Хоролк и др. (Боливия)	Висмутин, самородный висмут
Касситерито-сульфидные	Жилы, реже штокверки	Представляет промышленный интерес	Северо-Восток, Приморье, Восточное Забайкалье (СССР)	То же
Пятиэлементная формация (Ni, Co, U, Bi, Ag)	То же	То же	Аннаберг, Шнееберг, Иоганнсгеоргиенштадт, Яхимов в Рудных горах (ГДР, ЧССР); Монте-Кристо (США), Эльдorado и др. (Канада), Азулейо и Пособланко (Испания), Нарба (Сардиния)	Самородный висмут
Медноколчеданные	Залежи, зоны, реже жилы	Перспективный источник висмута	Урал и Кавказ (СССР)	Тетрадимит, теллуровисмутит, эмплектит, айкинит, висмутин
Медно-молибденовые (медно-пурпуровый)	Прожилково-вкрапленные зоны	То же	Эль-Сольвадор (Чили), Санта-Рита, Майами (США, штат Аризона), Бингем (США, штат Юта), Алмалык и Коунрад (СССР)	Эмплектит, виттихенит
Медистых песчаников	Залежи	" "	Джезказган (СССР)	Висмутин
Золоторудные	Жилы, реже зоны	Ограниченна	Виктория (Австралия), Карибу (Канада), Кузнецкое Алатау и Восточное Забайкалье (СССР)	Кобеллит, козалин, галенобисмутит, висмутин, айкинит, теллуриды висмута
Колчеданно-полиметаллические	Залежи, зоны, жилы	Один из основных источников висмута	Серро-де-Паско (Перу), Ренстрем и Лондгаль (Швеция), Маунт-Айза (Австралия), Алтай (СССР)	Висмутсодержащий галенит, айкинит, виттихенит
Полиметаллические (жильные)	Зоны, жилы	То же	США, Югославия, Казахстан, Забайкалье, Кавказ (СССР)	То же
Кварцево-висмутовые	То же	Весьма ограничена	Торро дель Кампо (Испания), Восточное Забайкалье (СССР)	Висмутин, виттихенит
Мышьяково-висмутовые	Залежи, жилы	Интерес представляют лишь некоторые месторождения	Месторождения Японии, Малайи, Средняя Азия и Кавказ (СССР)	Кобеллит, козалин, висмутин, теллуриды висмута, самородный висмут
Медно-висмутовые	Жилы, зоны	Ограниченна	Алдинац, Ясиково (Югославия), Вальд, Аннивьё (Швейцария), Средняя Азия (СССР)	Эмплектит, бенжаминит, айкинит, висмутин

висмута в галените составляет лишь единицы граммов на тонну (Миргалимсай и Байджансай в Казахстане, месторождения долины Верхней Миссисипи в США). Изменение концентрации висмута внутри отдельных месторождений в значительной мере зависит от пространственного распределения и количественного соотношения галенитов, различных по температурности минеральных ассоциаций. Как правило, висмутом обогащен (нередко в десятки и сотни раз) галенит ранних парагенезисов, являющийся в большинстве случаев и наиболее распространенным, особенно в месторождениях скарновой формации (табл. 9).

Возможно, именно температурным фактором объясняется неоднократно отмечавшееся изменение с глубиной содержания висмута в галените (Форган, 1951; Leutwein, Hergmann, 1954; Малахов, 1958, 1968). Так, например, в Тетюхе с глубиной общее количество галенита уменьшается, но содержание в нем висмута возрастает, поскольку на глубоких горизонтах доля более низкотемпературного (бедного висмутом) галенита в балансе руд значительно сокращается. Подобная закономерность проявляется и на месторождении Стантрэг (табл. 10).

Таблица 9

Содержание висмута в галенитах различных парагенезисов некоторых скарноворудных полиметаллических месторождений, г/т

Месторождение	Галенит с высокотемпературного парагенезиса	Галенит из более низкотемпературного парагенезиса
Курсай-1, Средняя Азия	1880 (26)	210 (6)
Тетюхе, Приморье	11000 (3)	220 (3)

Таблица 10

Содержание свинца, висмута и серебра в рудах месторождения Стантрэг (Форган, 1951)

Горизонт, м	Pb, %	Bi, г/т	Ag, г/т
730	7,3	Не опр.	58,3
605	10,7	80	90,4
545	9,4	160	109,7
485	8,1	190	108,4
435	8,7	290	137,8

Примечание. В скобках — количество проб.

Все же в целом в полиметаллических месторождениях висмут в какой-то мере коррелируется со свинцом, а в галените — с селеном, теллурием и серебром (Нечелюстов, Попова, Минцер, 1962). Наряду с этим незначительное количество висмута связано с собственными минералами (виттихенит, эмплектит, айкинит и др.), локализующимися в галените, внутри или по границам зерен халькопирита со сфалеритом и другими сульфидами.

Концентрация минералов висмута в ранних парагенезисах характерна и для других важных промышленных типов висмутоносных месторождений — медноколчеданных и колчеданно-полиметаллических, в которых пирит- и сфалерит-халькопиритовые парагенезисы в 3—5 раз богаче висмутом по сравнению с более поздними парагенезисами и в том числе галенит-сфалеритовыми (Воробьева и др., 1969; Баранов и др., 1969). В месторождениях же медистых песчаников висмут отчетливо концентрируется в халькозин-борнитовых рудах, между тем как пирит-халькопиритовые руды практически лишены этого элемента (Безродных, 1965). Во всех меднорудных месторождениях висмут представлен собственными минералами (чаще теллуридами), которые при переработке руд накапливаются в медном концентрате.

Одной из важнейших геохимических особенностей висмута, которую необходимо учитывать при оценке висмутовых и висмутосодержащих месторождений, является связь его с железом. В соответствии со

структурой электронных оболочек атома висмута в геохимических процессах он должен проявлять халькофильные свойства. Эта особенность висмута подчеркивалась В. И. Вернадским (1916), Е. А. Ферсманом (1939), К. Ранкама и Сахама (Rankama, Sahama, 1950), В. М. Гольдшмидтом (Goldschmidt, 1954). Действительно, подавляющее большинство минералов висмута — халькогениды. В соответствии с этим наиболее высокие концентрации висмута отмечаются в сульфидных рудах. Однако на характер и степень его концентрации большое влияние оказывает присутствие в рудоносных растворах железа. Геохимическая связь железа и висмута ранее исследователями не отмечалась, хотя приуроченность висмутовой минерализации к пирротиновым, арсенопиритовым, кобальто-никелевым, халькопиритовым, магнетитовым и другим высокожелезистым рудам в природе ясно выражена, причем наблюдаются все признаки не только геохимической, но отчасти и кристаллохимической связи. Для висмута характерна кристаллохимическая связь с последними членами триад VIII группы таблицы Менделеева (Ni, Pd, Pt), с которыми он образует природные соединения.

Как показало изучение конкретных месторождений, формирование висмутовой минерализации происходит после массового связывания железа в минералы (как сульфидные, так и окисные). При этом отмечается некоторая пропорциональность между масштабами проявления железной и висмутовой минерализаций. Однако чем более тесно связаны в рудном процессе эти минерализации, тем более минералы висмута рассредоточены в массе минералов железа, что является неблагоприятным фактором для попутного извлечения висмута. В тех же случаях, когда после массового отложения минералов железа происходит дальнейшая дифференциация рудоносного раствора, висмут резко и интенсивно концентрируется в узко локальных участках проявления более позднего полисульфидного парагенезиса.

Оценка на висмут любого месторождения, в котором он может являться попутным компонентом, базируется на материале геологоразведочных работ на основной компонент, но с обязательным учетом указанных выше особенностей концентрации висмута в рудных месторождениях данного промышленного типа.

Важным этапом в оценке месторождений на висмут служит опробование по рудам и продуктам их переработки. Здесь намечается проведение следующего комплекса работ.

1. Отбор штучных проб по типам руд для изучения висмутовых минералов и их характерных ассоциаций с рудообразующими минералами и для выделения мономинеральных фракций последних с анализом на висмут. Количество штучных проб определяется масштабом месторождения, сложностью минералогического состава, пространственной изменчивостью и соотношением типов руд (или характерных минеральных ассоциаций). Места отбора проб (по горным выработкам или буровым скважинам) намечаются с учетом пространственного расположения типов руд, по возможности отвечающего количественному соотношению их по месторождению в целом.

2. Составление групповых проб (из дубликатов рядовых проб, взятых на основной компонент) по каждому типу руд. Групповые пробы характеризуют выделенные типы руд по тем же профилям и выработкам, по которымобираются штучные пробы.

3. Изучение поведения висмута при технологических исследованиях представительных проб по типам или сортам руд или по месторождению в целом.

4. Изучение распределения висмута в продуктах переработки руд на обогатительной фабрике.

Как правило, висмутовая минерализация развита более ограниченно, чем минерализация основных компонентов, и локализуется в пре-

делах контуров распространения последних (Попова, Минцер, 1967). Однако в отдельных случаях максимумы концентрации висмута и основных компонентов пространственно разобщаются и тогда вопрос о контуре висмутовых руд, включаемых в подсчет запасов с целью их последующей частичной селективной обработки, должен решаться с позиций оценки собственно висмутовых месторождений.

Количество висмута, ежегодно извлекаемого в промышленные концентраты при отработке висмутосодержащих месторождений, непропорционально его учтенным запасам в рудах. Существует также резкая диспропорция между количеством висмута, заключенным в промышленных концентратах каждого типа месторождений, и количеством получаемого металлического висмута.

В табл. 11 показано относительное количество висмута, ежегодно извлекаемого в промышленные концентраты из руд основных типов висмутовых месторождений (за исключением цинковых концентратов, поскольку висмут, имеющийся в них, хотя и в незначительном количестве, переходит в свинцовый концентрат).

Таблица 11

Распределение висмута по промышленным концентратам основных типов висмутовых месторождений

Типы месторождений	Концентраты	Количество висмута, заключенного в концентрате, условн. ед.
Меднорудный <i>(кешегашинский?)</i>	Медный Пиритный Свинцовый*	24,7 10,5 0,4
Медно-молибденовый	Медный Молибденовый	16,9 0,2
Полиметаллический	Свинцовый* Медный*	32,3 2,2
Грейзеновый редкометальный	Висмутовый* Оловянный* Молибденовый Медный	4,2 1,0 0,5 0,9
Оловорудный	Оловянный* Свинцовый*	3,5 0,7
Собственно висмутовый	Висмутовый	2,0

* Концентраты, из которых в настоящее время в том или ином количестве получают висмут.

Таким образом, основным препятствием к увеличению производства висмута является узкий круг типов руд и концентратов, из которых он в настоящее время извлекается.

Существующая инструкция ГКЗ, единая для основных и попутных компонентов, предусматривает в качестве обязательного требования

валовой учет запасов их в недрах. Не касаясь других попутных компонентов, отметим, что для висмута целесообразно дифференцировать запасы в недрах, учитывая:

1) активные запасы, т. е. количество висмута, поступающего из месторождений различного типа с промышленными концентратами, из которых он добывается (свинцовые, висмутовые, оловянные, цинковые, частично медные);

2) перспективные запасы, извлекаемые в промышленные концентраты, при переработке которых висмут в настоящее время не добывается (молибденовые, золотые, основное количество медных, пиритовые).

Зная запасы основных компонентов и среднее содержание в них висмута по групповым и штучным пробам, выход соответствующих концентратов при переработке руд и среднее содержание в них висмута, можно по ограниченному количеству проб и с незначительными затратами времени и труда оценить не только общие запасы висмута в недрах, но, что наиболее существенно, выделить среди них активные и перспективные запасы применительно к возможностям их промышленного освоения по месторождению и в целом по типу. Без такого разграничения подсчет только валовых запасов висмута в недрах может лишь дезориентировать промышленность в отношении реального положения с его сырьевыми источниками.

Предлагаемый метод позволяет квалифицировать запасы висмута в недрах, подсчитанные в висмутсодержащих месторождениях, по категориям C_1 — C_2 . Учет его запасов по более высоким категориям представляется нецелесообразным. Оконтуривание, разведка и оценка всех висмутсодержащих месторождений производится по основным компонентам без участия в этом висмута, за исключением сравнительно редких случаев, когда вследствие бедности по основным компонентам месторождение оказывается на грани промышленного, и вовлечение висмута в общую оценку руд данного месторождения диктуется необходимостью решения вопроса о его рентабельности.

В настоящее время во всем мире нет крупных и богатых по запасам месторождений висмута, эксплуатация которых радикально изменила бы состояние сырьевой базы этого металла. Поэтому резкое увеличение производства висмута может быть достигнуто лишь за счет его получения из новых видов сырья и, главное, из ныне получаемых, но не используемых на висмут концентратов, т. е. является прежде всего задачей технологической.

Решение проблемы развития минеральносырьевой базы висмута будет неполным без включения в нее и висмутоносных россыпей. Подобные россыпи можно ожидать в Забайкалье, на Северо-Востоке СССР и в Центральном Казахстане в связи с широким распространением в этих регионах комплексных редкометальных и золоторудных месторождений. Россыпи носят обычно комплексный характер: кроме висмута, практическое значение в них могут иметь олово, вольфрам, золото и другие полезные компоненты. Наиболее распространенные в них минералы висмута — это основные карбонаты (бисмутит), затем бисмит, самородный висмут, висмутин, сложные сульфиды и теллуриды. Все эти минералы имеют узкий ореол относительной концентрации, не превышающий, как правило, 2—3 км от коренного месторождения, поэтому наиболее вероятные промышленные типы висмутоносных россыпей — элювиальный, делювиальный и в меньшей степени делювиально-аллювиальный. Для средних по масштабу россыпей минимальное промышленное содержание висмута может быть принято в 100—120 г/т.

Таким образом, наиболее рациональными путями решения проблемы висмута являются:

1) разработка методов его извлечения в процессе металлургического передела концентратов, содержащих висмут (медных, оловянных, колчеданных и др.);

2) ревизия всех висмутсодержащих месторождений с целью определения возможности извлечения висмутового продукта, т. е. разработка методов обогащения висмутсодержащих руд (молибдено-вольфрамовых, оловорудных, золоторудных и др.);

3) в меньшей мере поиски, разведка и эксплуатация собственно висмутовых месторождений, в том числе висмутоносных россыпей.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОИСКОВ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Общие принципы геохимических поисков рудных концентраций рения, германия, платиновых и других металлов

Закономерности распределения и величины концентрации элементов в рудах определяются сочетанием многих факторов, главные из которых охарактеризованы ниже.

1. Недавно установлено, что геохимический облик многих типов эндогенных месторождений тесно связан с направленностью, стабильностью и интенсивностью дорудных относительных вертикальных перемещений соответствующих довольно крупных участков земной коры (Мейтув и др., 1967; Иванов, 1969). В самом общем виде эта зависимость выражается в приуроченности наиболее крупных эндогенных промышленных концентраций сидерофильных и сходных с ними элементов (платиновых металлов, германия, а также никеля, кобальта, меди и др.) к участкам земной коры, испытавшим в дорудное время интенсивные нисходящие перемещения. Именно в таких условиях образуются платиноносные медно-никелевые руды платформенных областей и зон завершенной складчатости и платино-хромитовые месторождения геосинклинальных поясов, а также медно-германиевые руды различных районов. Наоборот, наиболее типичные литофильные элементы (тантал, бериллий, олово, вольфрам, молибден и др.) концентрируются в областях интенсивных восходящих движений. В таких условиях, в частности, образуются обогащенные висмутом кварцевые, кварц-вольфрамитовые, кварц-касситеритовые и некоторые другие типы руд. Химические элементы, обладающие переходными геохимическими чертами (одновременно литофильными, сидерофильными и халькофильными тенденциями), такие как свинец, цинк, молибден, индий, таллий и др., чаще всего образуют высокие концентрации в областях неустойчивого меняющегося знака вертикальных перемещений. Именно к таким районам тяготеют многие ренийсодержащие медно-молибденовые месторождения, германийсодержащие олово-серебряные руды, медно-висмутовые и висмуто-мышьяковые рудопроявления.

Появление месторождений сидерофильных и сходных с ними элементов связано с эволюцией подкоровых глубин или базальтоидной коры и появлением различных типов ультраосновных — основных и основных — средних изверженных пород, образование месторождений литофильных элементов — с эволюцией коры гранитоидного типа и образованием изверженных пород гранитного ряда. Формирование месторождений переходной группы связано с базификацией гранитоидной коры или гранитизацией коры базальтоидного типа и появлением изверженных пород наиболее пестрого и изменчивого состава, от кислых — средних до основных.

Указанные связи имеют общее региональное значение и могут помочь в оценке перспектив слабо изученных крупных геологических структур.

2. Большое значение для перспективной оценки месторождений имеют полученные в последнее время геолого-статистические оценки средних содержаний элементов в минералах и специальные тонкие минералогические исследования форм нахождения элементов в рудах. Генеральные и частные статистические оценки средних содержаний рения, германия, платины и палладия в рудных минералах приведены в табл. 12, 13, 14 (Иванов, 1969).

3. При оценке руд на элементы-примеси приходится учитывать многие их минералого-геохимические особенности: состав и структуру главных рудообразующих минералов, соотношение одновременно образующихся сульфидов, а также соотношение последних с силикатами, окислами и карбонатами. Количественное отношение рудных и нерудных минералов-носителей во многом определяет, какое количество элемента может быть включено в активные извлекаемые запасы, а какое является неизвлекаемым.

4. Важнейшее значение для правильной оценки качества минерального сырья в отношении элементов-примесей имеет вопрос о форме нахождения элементов — о соотношении рассеянной и минеральной форм и об особенностях состава и свойств собственных минералов этих элементов. Проведенные в последние годы исследования микровключений минералов размером 3—5 мк, которые раньше не поддавались диагностике, показали, что наши знания в области минералогии большинства элементов-примесей являются весьма недостаточными. В последнее время благодаря применению рентгеновских микроанализаторов и других прецизионных методов изучения микроколичеств вещества удалось выявить большое количество новых минералов тех элементов, для которых основной формой нахождения в природе считалась изоморфно-рассеянная. Так, например, был открыт первый собственный минерал рения (Поплавко и др., 1967), по несколько минералов германия, таллия, индия и других элементов. Для некоторых элементов, например палладия, количество известных минералов увеличилось в несколько раз (Юшко-Захарова и др., 1969). В связи с этим особенно важно при минералого-геохимическом изучении руд учитывать данные по изоморфизму элементов. Для оценки качества руд важен не только общий баланс рассеянной и минеральной форм элемента, но индивидуальные свойства его минералов. Их твердость, хрупкость, магнитность и другие физические свойства, от которых зависит степень их извлечения при обогащении руд. Большое значение имеет также и устойчивость этих минералов при воздействии на них различных природных и искусственных реагентов.

Все рассмотренные выше общие вопросы геохимической оценки минерального сырья на элементы примеси могут быть решены только при хорошем знании специфических геохимических особенностей каждого из интересующих нас элементов.

Рений

При оценке перспектив раниеносности месторождений молибдена, кроме данных, приведенных в табл. 12, следует учитывать, что по величине концентрации среди них резко выделяется медно-молибденовый тип месторождений (Иванов и др., 1969). Коэффициенты обогащенности молибденитов и халькопиритов этих месторождений* близки

* Отношение среднего содержания рения в минерале данного типа месторождений к генеральной оценке среднего содержания в этом же минерале, учитывающей все типы месторождений. Оно составляет (г/т): для молибденита 114, халькопирита 0,6, пирита 0,3.

Геолого-геохимические сведения по германию

Геохимические оценки, г/т		Рудно-минералогические данные			Геологические данные		
Генеральные оценки средних содержаний	Оценки средних содержаний для минералов каждого типа месторождений		Главные промышленные типы месторождений	Коэффициент обогащенности минералов-носителей K	Собственные минералы	Регионально-геологическое положение	Ассоциации с изверженными породами
	Zn S (I)	(II) Cu Fe S ₂					
Кларк в земной коре 1,4	?	—	Олово-серебро-германиевый	$I \gg 1$	Ag ₃ GeS ₆	Орогенные эффузивные поднятия, гранитоидный и переходный тип коры	Кислые эффузивы и жерловые фации
Кислые породы 1,4	4	—	Свинцово-цинковые в сильно измененных силикатных породах	$I \sim 0,1$	Не обнаружены	Орогенные поднятия и срединные массивы эффузивно-терригенные и эффузивно-карбонатные осадки; переходный и гранитоидный тип коры	Пестрые гранитоиды и дайки средних и основных пород
Средние породы 1,5	5,3	—	Свинцово-цинковые в скарнах	$I \sim 0,1$	То же		
Основные породы 1,5	1,2	2					
Ультрасосновные породы 1,0	35?	—	Свинцово-цинковые в измененных силикатных породах	$I \sim 0,02$	" "		
Сланцы 1,0							
Песчаники 0,8							
Карбонатные породы 0,2	158	—	Свинцово-цинковые в измененных карбонатных породах	$I \sim 0,8$	" "	Срединные массивы, орогенные поднятия, наложенные депрессии, кора переходного типа	Не ясны
Сфалерит 43							
Халькопирит 2	87	—	Свинцово-цинковые в слабо измененных карбонатных породах	$I \sim 3,6$	" "	Прогибы на платформах и в областях завершенной складчатости, карбонатные и терригенно-карбонатные осадки, кора переходного типа	
	25	4	Свинцово-цинковые в слабо измененных силикатных породах	$I \sim 2$	" "		
Главные рудные геохимические парагенезисы: Ge → Zn, Ge ← Cu, Ge ← As, Ge → Ag, Ge → Fe			Медноколчеданные	$I \sim 0,5$ $II \sim 2$	Cu ₂ (Ge, Fe) ₄ S ₇ Cu ₂ (Fe, Zn)Ge S ₄	Геосинклинальные зоны, терригенно-эффузивные и эффузивные осадки, базальтоидный и переходный тип коры	Эффузивы среднего — основного — кислого состава
			Медно-свинцово-германиевые	$I \sim 2,5$ $II \sim 2-10$	То же " "	Платформенные и полуплатформенные активизированные области	Не ясны

Геолого-геохимические сведения по рению

Геохимические оценки, г/т			Рудно-минералогические данные			Геологические данные	
Генеральные оценки средних содержаний	Оценки средних содержания для минералов каждого типа месторождений		Главные промышленные типы месторождений	Коэффициент обогащенности минералов-носителей К	Собственные минералы	Регионально-геологическое положение	Ассоциации с изверженными породами
	MoS ₂ (I)	CuFeS ₂ (II)					
Кларк в земной коре 0,0007—0,001	50	—	Молибденит-кварцевые	I~0,55	Не обнаружены	Орогенные поднятия, срединные массивы; терригенные разрезы осадков; гранитоидный и переходный типы земной коры	Полигенные гранитоиды нормального до кислого состава
Кислые породы 0,0004	43	—	Молибденит-силикато-сульфидные	I~0,39	То же		
Средние породы 0,0007	42	—	То же, в скарнах	I~0,39	" "		
Основные породы 0,002—0,003	663	1,6	Медно - молибденовый и медно-порфировый	I~5,8	Возможны	Геоантиклинальные поднятия геосинклинальных зон; терригенно-эффузивные разрезы осадков; базальтоидный и переходный тип земной коры	Пестрые гранитоиды повышенной основности, эффузивы основного, среднего и кислого состава
Ультраосновные породы 0,00004	—	0,6		II~2,9			
Халькопирит 1,1			Медноколчеданный _г	II~1	Не обнаружены		
Молибденит 114,0 Главные рудные геохимические парагенезисы: Re→Mo, Re→Cu	—	?	Медистые песчаники и сланцы Уран-молибденовый (инфильтрационные, осадочные)	II≫1	Cu(Re, Mo)S ₄	Прогибы платформенных и полуплатформенных областей	Эффузивы среднего—основного состава (?)

Геолого-геохимические сведения

Геохимические оценки, г/т				Рудно-	
Генеральные оценки средних содержаний		Оценки средних содержаний для минералов каждого типа месторождений в CuFeS ₂		Главные промышленные типы месторождений	
	Pd	Pt	Pd	Pt	
Кларк в земной коре	0,01	0,01—0,02	9,8	0,8	Медноникеле-кабальто-платиноидные
Кислые породы	0,007	0,007			
Средние породы	?	?			
Основные породы	0,01	0,02			
Ультраосновные породы	0,02	0,05	0,03	0,07	Медноколчеданные
Халькопирит	1	0,18	0,03	0,05	Колчеданно-полиметаллические
Главные рудные геохимические парагенезисы:					
Pt→Cr Pd→Cu, Ni					
Pt→Fe Pd→Pb (Sn)					
Pt→Ir, Os Pt→Bi (Te)					
Pt→Pd, Rh Pt→Rh					
			0,08	0,02	Медно-сульфидные в скарнах
			0,05	0,09	Медно-молибденовые
					Хромито-платиноидные

соответственно к 6 и 3. При этом концентрация рения в молибдените, халькопирите и пирите обогащенных медью месторождений медно-молибденового типа почти в два раза выше, чем в обедненных, и в среднем составляет (г/т):

	Обогащенные медью месторождения	Обедненные медью месторождения
Молибденит	882	444
Халькопирит	2,4	1,0
Пирит	2,0	1,0

Положительные коэффициенты корреляции Mo—Re в рудах медно-молибденовых месторождений меняются от +0,6—+0,7 в обогащенном медью подтипе этих месторождений до +0,8—+0,9 в обедненном медью. Рением в этом типе месторождений относительно обогащены крупнокристаллические молибдениты, образовавшиеся в кварц-молибденит-халькопиритовую стадию. Значительная часть рения в медно-молибденовых рудах приходится на другие сульфиды. Особенно это типично для обогащенных медью медно-молибденовых руд, в которых до 80—90% рения может быть связано не с молибденитом, а с пиритом и халькопиритом.

Среди месторождений медных руд наибольший интерес в отношении рения представляют медьсодержащие песчаники и сланцы, концентрация рения в которых по сравнению с общим кларком на порядок

ния по платине и палладию

минералогические данные		Геологические данные		
Коэффициент обогащенности халькопирита K		Собственные минералы	Регионально-геологическое положение	Ассоциации с изверженными породами
Pd	Pt			
~10	~4	Pd _x Pt _y Sn _z ; Pd _x Pb _y ; Pd _x Pb _y Bi _z ; (Pt _x Pd _y) _n (Bi _z Te) _m ; (Pd _x Pt _y Ni) _S ; Pt _x Fe _y ; Pd _x Cu _y Sb _z и др.	Прогибы (грабены, авлакогены, рифтовые зоны) платформенных областей и зон завершённой складчатости; кора океанического и переходного типов	Дифференцированные габбро-норитовые интрузии
~0,3	~0,3	Не обнаружены	Геосинклинальные зоны, базальтоидный и переходный тип коры	Основные средние, кислые изверженные породы
~0,3	~0,4	То же		
~0,8	~0,1	Pt Fe; Au Pd		
~0,5	~0,5	Не обнаружены	Орогенные поднятия, срединные массивы, гранитоидный и переходный тип коры	Гранитоиды
—	—	Pt, Fe; Os _x Ir _y	Глубинные разломы геосинклинальных зон	Габбро-пироксенит-дунитовые интрузии

выше, даже чем самой меди. Характернейшей особенностью этого типа ренийсодержащих месторождений является наличие самостоятельных минералов рения и отсутствие или низкое содержание молибденита. Корреляционная связь молибдена и рения в этом случае либо неполная (γ_{Re—Mo} = +0,5—+0,6), либо вообще не выявляется (в мергелях некоторых месторождений). Корреляционная связь меди и рения более тесная (γ_{Re—Cu} от +0,7 до +0,9), но в породах, обогащенных карбонатами, иногда отсутствует. Весьма характерно, что особенности распределения и величины концентрации рения в рассматриваемых месторождениях тесно связаны со степенью катагенетических и метаморфических изменений руд. Чем они интенсивнее, тем меньшей величиной отношения Re:Cu характеризуются руды. При этом, если преобразование месторождения произошло в условиях высоких значений Eh, то руды оказываются резко обедненными рением. Наиболее перспективны в отношении обогащения рением руды месторождений, подвергшиеся незначительным эпигенетическим преобразованиям, а также руды, богатые основными компонентами, приуроченные к участкам резкого изменения минералогического состава (например, при переходе медных руд в свинцовые) или участкам, граничащим с породами, резко обогащенными карбонатами, и т. д. Чаще других рением обогащены борнитовые руды. Минералы рения часто ассоциированы с новообразованиями кварца, причем ренийевый минерал нередко оказывается заключенным в метакристаллах кварца и может легко теряться при обогащении руд.

Кроме того, необходимо учитывать, что рением преимущественно обогащены поверхностные участки зерен медных сульфидов, что также может приводить к потере значительной части рения в процессе обогащения.

Последним из известных в настоящее время наиболее перспективных типов ренийсодержащего сырья являются некоторые месторождения урана, которые изучены в отношении рения недостаточно. При их оценке необходимо учитывать, что этот элемент часто распространен в рудах даже более широко, чем уран, молибден и селен как по содержанию (в сравнении с кларками) этих элементов, так и по распространенности (по площади рудных полей), захватывая зоны селеновой, урановой и молибденовой минерализации.

Геохимическая оценка остальных типов ренийсодержащих руд, значительно менее перспективных по сравнению с только что рассмотренными месторождениями, может быть легко произведена на основании данных табл. 10. При этом необходимо помнить, что рений, обладающий чрезвычайно высокой миграционной способностью, может мигрировать и рассеиваться при процессах вторичного изменения руд. В связи с этим при оценке качества руд необходимо постоянно учитывать степень их метаморфизма и окисления, так как с повышением степени подобных изменений содержание рения часто снижается независимо от типа минерализации.

Германий

Большое геохимическое сходство германия с мышьяком, медью, цинком, серебром (а также оловом) и его сидерофильно-халькофильные свойства приводят к ассоциации этих элементов в природе, причем максимальные концентрации германия наиболее характерны для комплексных руд меди, цинка, свинца, а иногда олова — серебра (табл. 13). Выделяются два наиболее типичных рудно-геохимических парагенезиса германия: медно-мышьяковый и серебро-(олово-)мышьяковый. Первый парагенезис распространен наиболее широко. Он типичен для концентраций германия колчеданного и сходных с ним типов и характеризуется наибольшей обогащенностью руд германием (K_{CuFeS_2} достигает 10). Второй — менее распространен и отвечает некоторым олово-серебряным и олово-свинцовым рудопроявлениям.

В указанных благоприятных для концентрации германия типах месторождений он находится в виде изоморфной примеси в различных рудообразующих минералах (рудных и жильных), а также образует собственные соединения. Наблюдение за природными парагенезисами германиевых минералов в объектах с собственно германиевой минерализацией показывает, что они весьма постоянны для германита и реньерита*. Это — теннантит, борнит, халькозин, энаргит и др., для аргиродита — престит, пираргирит и др. Анализ наиболее часто встречающейся в собственно германиевых рудах системы $Cu-Fe-S-As$ показывает, что процесс образования германита и реньерита происходит из сернистых растворов при высоком отношении $O:S$. Концентрация серы при этом была достаточно для образования халькозина, но ее не хватало для кристаллизации ковеллина. Отношение $O:S$ было также высоким, на что указывает образование минералов As^{5+} и As^{3+} (энаргита, теннантита) и отсутствие минералов с As_2^{2-} (арсениопирита, леллингита) и As^0 (самородного мышьяка). Однако оно было недостаточным для образования кислородных соединений железа. Количество мышья-

* Кроме германита и реньерита, в данной ассоциации возможно наличие медно-мышьяковых сульфидов германия. Один из них был обнаружен Л. Н. Логиновой в рудах Бетти-Булаха.

ка в растворах было довольно значительным, достаточным для образования теннантита и энаргита, но малым для выделения более мышьяковистых минералов — арсенопирита, реальгара, лаутита и др. Содержание меди колеблется в весьма широких пределах, ограниченных концентрациями, необходимыми для образования минералов ряда халькопирит—халькозин. Еще более существенные колебания допустимы для железа.

Сходная физико-химическая обстановка (высокая величина отношения $O:S$, высокая концентрация As и т. д.) характерна и для образования аргиродит-пираргирит-пруститового парагенезиса.

Таким образом, прустит, энаргит, теннантит, идаит, халькозин могут рассматриваться в качестве индикаторов при поисках собственно германиевых руд. Наоборот, появление в рудах значительных количеств арсенопирита, реальгара, аурипигмента, магнетита, пирротина и некоторых других минералов является отрицательным признаком для поисков собственных минералов германия.

В рассеянной форме германий присутствует в главных рудообразующих минералах многих типов эндогенных месторождений (см. табл. 13).

Наиболее благоприятными для накопления изоморфной формы германия являются некоторые медные и свинцово-цинковые месторождения. Самые высокие концентрации германия в сфалерите (в среднем 170 г/т) характерны для телетермальных месторождений миссисипского типа. Примечательно, что обогащенные «изоморфным» германием руды также образовались при высоком отношении $O:S$, на что указывает широкое развитие барита. При этом обогащенные мышьяком свинцово-цинковые и медно-цинково-колчеданные месторождения содержат гораздо более высокие концентрации германия по сравнению с обедненным мышьяком.

Для рассеянной формы германия в месторождениях цветных металлов, кроме того, типично следующее:

- 1) относительно повышенные его концентрации наиболее характерны для поздних низкотемпературных генераций цинковых обманок;
- 2) наибольшей величиной германиеносности характеризуются метакolloидные разности сфалерита и вюрцит;
- 3) существует прямая зависимость между величиной германиеносности и мышьяковистости цинковых обманок;
- 4) в минеральных парагенезисах, образующихся метасоматическим путем в силикатных породах, значительная часть германия рассеивается в силикатах и кварце, что необходимо учитывать при оценке германийсодержащих руд (Иванов, 1966).

В заключение отметим, что при всех прочих равных условиях однотипные германийсодержащие месторождения, залегающие в карбонатных породах, характеризуются повышенными концентрациями германия по сравнению с месторождениями, приуроченными к различным силикатным породам. Это относится как к собственно германиевым проявлениям, так в особенности к рудам с изоморфной примесью этого элемента.

Металлы платиновой группы

Четко выраженные сидерофильные свойства платиновых металлов и в различной степени проявленные халькофильные тенденции приводят к концентрации их в различных производных ультраосновного — основного магматизма. Наибольший промышленный интерес в отношении платиновых металлов представляют, во-первых, различные типы медного сырья, в котором в основном концентрируются палладий, платина, родий и реже другие платиноиды, и, во-вторых, собственно платиновые руды, в которых преобладают платина, осмий, иридий, ассоции-

рующиеся с хромитовой минерализацией. Известны и некоторые переходные типы минерализации, совмещающие в себе особенности и тех и других и образующиеся в условиях активизации древних щитов (Юшко-Захарова и др., 1969). Основные минералого-геохимические сведения, которые необходимо учитывать при поисках рудных концентраций платиновых металлов и оценке качества руд, приведены в табл. 14. К этим данным добавим следующее.

В целом намечается зависимость величины отношения Pd:Pt от регионально-тектонической обстановки формирования руд: часто чем в более спокойной тектонической обстановке происходило это формирование (платформенные условия), тем в общем выше в них значение указанной величины. Сказанное действительно не только для магматических сингенетических платиновых руд, связанных с ультраосновными — основными породами, но и для послемагматических месторождений.

В самых перспективных, характеризующихся наиболее высокими коэффициентами обогащенности палладием, родием и платиной, медно-никелевых рудах минералы платиновых металлов обычно обнаруживаются под микроскопом при содержании в руде 10—20 г/т палладия и 5—10 г/т платины. Наиболее высокие содержания примеси платины и палладия приурочены к халькопириту, кубаниту и пентландиту, а родия — к пирротину. При этом отношение Pd:Pt в минералах, так же как и в рудах, не остается постоянным. Наиболее высоко оно в Норильске, а меньше всего — в Печенге в рудах, формировавшихся в самой беспокойной тектонической обстановке и наиболее метаморфизованных. В процессе образования медно-никелевых руд величина отношения Pd:Pt в сульфидах к конечным стадиям в целом увеличивается, нередко достигая максимальных значений (50 и более) в минералах из самых поздних кварц-карбонатных прожилков. Основное количество заключенных в этих рудах палладия и платины представлено различными сложными интерметаллическими соединениями, сульфидами, арсенидами, антимонидами и т. д. Это разнообразие соединения платины и палладия с серой, мышьяком, сурьмой, висмутом, теллуром, свинцом, оловом, медью (см. табл. 14), количество которых не менее 30—40. Формы нахождения остальных элементов платиновой группы также разнообразны (Генкин, 1968).

Перечень и величина распространенности минералов платиновых металлов в различных медно-никелевых месторождениях меняются. Например, в Мончегорске и Содбери наиболее широко распространены висмито-теллуриды и висмутиды палладия и платины, в Норильске и Талнахе — сложные соединения палладия и платины со свинцом и оловом, ферроплатина и т. д., в рудах Рифа Меренского — самородная платина и сульфиды палладия и платины. Проявляются и более тонкие черты отличия. Так, например, в рудах месторождений Норильского района присутствуют многокомпонентные и промежуточные соединения палладия, платины и олова с медью, свинцом и т. д., а в рудах Кольского полуострова — более простые соединения и крайние обогащенные оловом члены ряда Pd, Pt—Sn. При оценке руд на платиновые металлы необходимо также учитывать, что даже в пределах одного и того же месторождения в разных участках могут преобладать различные минералы платиновых металлов. Так, например, в Содбери на южном фланге, обедненном пирротинном, в ассоциации с галенитом и борнитом развиты висмутиды палладия, а на северном фланге более широким распространением пользуются арсениды. В Рифе Меренского на участке Рустенбург главными минералами платиновых элементов являются сульфиды, а в Юнион — самородная платина.

Геологические принципы оценки платиносодержащих месторождений уральского типа, связанных с породами габбро-пироксенит-дуни-

вого состава, по существу не изменились, и мы на них не останавливаемся. Необходимо только иметь в виду, что заключенные в рудах иридий и осмий образуют самостоятельные минеральные включения, состав которых меняется в широких пределах — от самородного осмия до самородного иридия.

Остальные отмеченные в табл. 14 типы платиносодержащих руд изучены недостаточно, и делать общие выводы еще преждевременно. Можно лишь отметить, что мнение о преимущественном распространении в послемагматических месторождениях палладия не подтверждается имеющимися, правда еще ограниченными, данными.

ТИПЫ ЗОНАЛЬНОСТИ ПЕРВИЧНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОРЕОЛОВ И ИХ ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Изучение закономерностей формирования первичных геохимических ореолов вокруг различных по составу и условиям образования рудных месторождений позволило установить, что в строении первичных ореолов существует зональность, обусловленная закономерным изменением величин отдельных параметров ореолов в пространстве. Наиболее изученной является зональность концентрации, обусловленная изменением одного из основных параметров ореолов аномальных содержаний элементов-индикаторов. Установлено, что зональность ореолов зависит прежде всего от условий залегания рудных тел, поэтому рассмотрим особенности зональности ореолов отдельно для рудных тел крутого и близко горизонтального залегания.

Ореолы крутопадающих рудных тел. Поскольку зональность ореолов является понятием векторным, то удобнее ее рассмотреть в следующих направлениях: по восстанию рудных тел (вертикальная зональность) и вкрест их простираения (горизонтальная зональность).

Для количественного выражения вертикальной зональности концентрации ореолов одного элемента пользуются его средним содержанием. Вертикальная зональность ореолов обычно выявляется в вертикальном поперечном разрезе через рудные тела и окаймляющие их первичные ореолы.

На рис. 6 изображены графики изменения с глубиной средних содержаний бария и висмута в ореолах, выявленных вокруг рудных тел полиметаллического месторождения Восточный Канимансур в разрезе ХХХІІІ (Таджикская ССР). Как видно, с глубиной происходит резкое убывание среднего содержания бария, тогда как для висмута наблюдается только возрастание.

Практическое значение рассмотренной вертикальной зональности заключается в том, что с ее помощью удается определить положение выявленных геохимических аномалий относительно рудных тел.

Исследования показывают, что с глубиной происходит закономерное изменение не только концентраций элементов, но и размеров ореолов (см. рис. 6). Как видно, существует прямая зависимость между изменением с глубиной ширины ореолов и средних содержаний элементов. Однако использование вертикальной зональности ореола одного элемента для определения уровня аномалий не всегда дает однозначное решение. Причина в том, что существует прямая зависимость между параметрами (концентрация, размеры) рудных тел и окаймляющих их первичных ореолов, и поэтому надрудные ореолы мелких рудных тел практически не будут отличаться от ореолов, развитых ниже крупных рудных залежей. В этой связи удобнее пользоваться не абсолютными значениями рассмотренных выше характеристик ореолов, а отношениями средних содержаний или размеров ореолов пар элементов, поскольку влияние рудных тел на абсолютные величины параметров ореолов различных элементов одинаково и снимается при делении.

При этом пользуются отношениями параметров ореолов пар элементов с противоположным характером распределения по вертикали, так как при этом достигается максимальная контрастность. В нашем примере такими являются барий и висмут.

Как отмечалось выше, во многих случаях существует прямая корреляция между изменением по вертикали концентрации элемента и ширины ореолов. Это позволяет для оценки уровня эрозионного среза геохимических аномалий использовать линейную продуктивность ореолов, которая представляет собой произведение ширины ореола на среднее содержание элемента в данном сечении (при площадных исследованиях используется площадная продуктивность ореолов). Как сле-

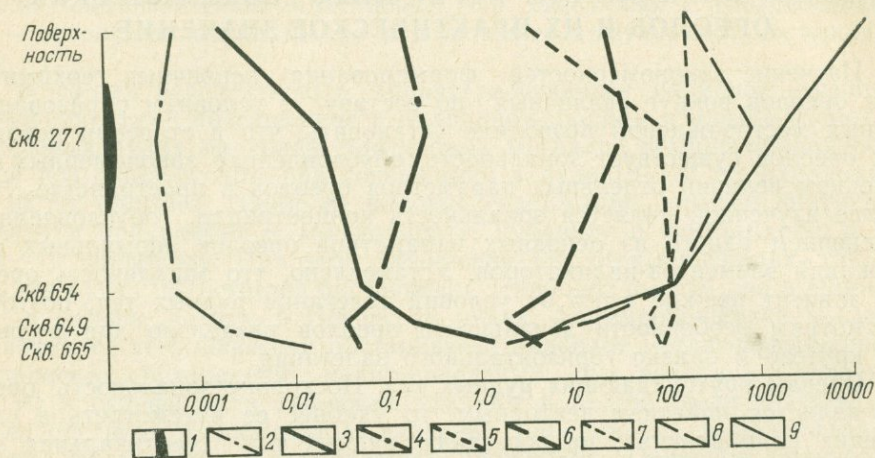


Рис. 6. Графики изменения параметров первичных ореолов в вертикальном разрезе на месторождении Восточный Канимансур (разрез XXXIII).

1 — рудное тело; 2 — среднее содержание висмута (%); 3 — линейная продуктивность ореола висмута (м %); 4 — среднее содержание бария (%); 5 — ширина ореола висмута (м); 6 — линейная продуктивность ореола бария (м %); 7 — среднее содержание бария (%); 8 — отношение средних содержаний (барий—висмут); 9 — отношение линейной продуктивности ореолов (барий—висмут)

дует из рис. 6, линейная продуктивность обладает максимальной контрастностью. Однако следует иметь в виду, что продуктивность ореолов будет обладать максимальной контрастностью только в случае прямой зависимости между концентрацией элемента и размерами ореола. Иногда, правда весьма редко, между этими параметрами наблюдается обратная зависимость. Такой случай нами установлен на месторождении Восточный Канимансур (разрез VII) для первичных ореолов мышьяка (рис. 7). В этом случае отношение средних содержаний более контрастно.

Вертикальная зональность форм нахождения химических элементов.

Исследование вещественного состава первичных геохимических ореолов ряда рудных месторождений показало, что основной формой нахождения многих элементов в ореолах является минеральная. Причем некоторые элементы в ореолах встречаются в различных минеральных формах. Так, например, в первичных ореолах скарново-полиметаллического месторождения Курусай (Таджикская ССР) мышьяк содержится как в форме арсенопирита, так и блеклой руды. Причем в форме блеклых руд мышьяка преимущественно накапливается в верхних (надрудных) частях ореолов, тогда как арсенопирит более характерен для нижних горизонтов. Очевидно, что знание вертикальной зональности форм нахождения элементов-индикаторов может быть также использовано для определения уровня геохимических аномалий по величине отношения параметров ореолов различных форм (в рассмотрен-

ном случае минеральных) одних и тех же элементов. Нам представляется, что изучение вертикальной зональности форм нахождения элементов в ореолах является весьма перспективным направлением исследований как в научном, так и практическом аспекте. Однако развитие работ в этой области сдерживается из-за отсутствия надежных и экономически выгодных методик выявления и оконтуривания полей развития отдельных минеральных форм интересующих элементов. Возможности минералогического метода ограничены в силу низких концентраций элементов, а также тонковкрапленного характера различных минеральных форм в пределах первичных ореолов.

Более перспективным нам представляется использование фазового (рационального) анализа геохимических проб с целью раздельного определения в пробах содержаний интересующих минералов.

Известно, что для многих элементов (медь, свинец, цинк, олово, молибден и др.) разработаны и широко используются для технологического руд различного химического фазового анализа проб. Эти методики рассчитаны на промышленные руды с высоким содержанием рудных компонентов и для ореолов в большинстве случаев неприменимы. Однако на основе существующих методов могут быть разработаны соответствующие модификации фазового анализа, рассчитанные на низкие концентрации интересующих элементов.

В настоящее время в ИМГРЭ уже разработаны методы фазового анализа геохимических проб на медь, свинец, олово, цинк и молибден, которые используются для изучения форм нахождения элементов-индикаторов в первичных геохимических ореолах (Вопросы прикладной геохимии, 1970).

Использование фазового анализа геохимических проб на олово позволило, в частности, установить, что на ряде месторождений оловосульфидной формации наблюдается закономерное и достаточное контрастное изменение с глубиной станий-касситеритового отношения.

Приведенные выше данные о зональном распределении минералов-носителей элементов-индикаторов в первичных геохимических ореолах указывают на необходимость учета форм нахождения элементов при интерпретации геохимических аномалий, в особенности при оценке уровня их эрозионного среза.

Заканчивая рассмотрение зональности распределения различных минеральных форм элементов-индикаторов оруденения, отметим, что иногда в приповерхностных частях первичных ореолов в результате гипергенных процессов появляются минеральные новообразования, что также должно быть учтено при оценке уровня эрозионного среза выявленных геохимических аномалий. Без учета влияния гипергенных процессов могут быть сделаны ошибочные заключения об уровне эрозионного среза геохимических аномалий, что в свою очередь повлечет за собой ошибки в оценке перспектив их рудоносности.

В качестве примера рассмотрим молибден, который является характерным индикатором подрудных сечений ореолов скарново-полиме-

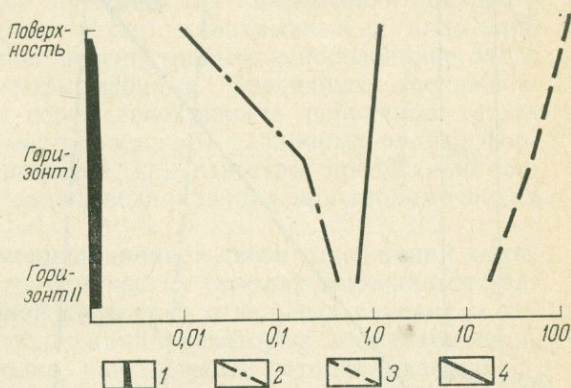


Рис. 7. Графики изменения по вертикали параметров ореолов мышьяка на месторождении Восточный Канмансур (разрез VII).

1 — рудное тело, 2 — среднее содержание мышьяка (%), 3 — ширина ореола мышьяка (м), 4 — линейная продуктивность ореола мышьяка (м %)

таллических месторождений Карамазара. При поисках слепых рудных тел в пределах Курусайского рудного поля был выявлен ряд геохимических аномалий молибдена, соответствующих подрудным сечениям ореолов. Однако по другим индикаторным отношениям эти же аномалии были признаны надрудными. Для интерпретации этих аномалий пробы с высокой концентрацией молибдена были подвергнуты фазовому химическому анализу, и было установлено, что практически весь молибден представлен вольфенитом, который, как показало минералогическое изучение тяжелых фракций проб, развивается по галениту.

После установления вольфенита аномалии были признаны надрудными, так как в первичных ореолах молибден содержится только в форме молибденита.

Вертикальная зональность температур минералообразования обусловлена изменением по вертикали температур формирования отдельных минералов в первичных ореолах. Нами совместно с Н. А. Виноградовой методом декрепитации были изучены изменения температур формирования кварца в вертикальном разрезе через кварц-золоторудные жилы месторождения Школьное (Таджикская ССР). При этом за основу принималась температура начала массового растрескивания газовой - жидких

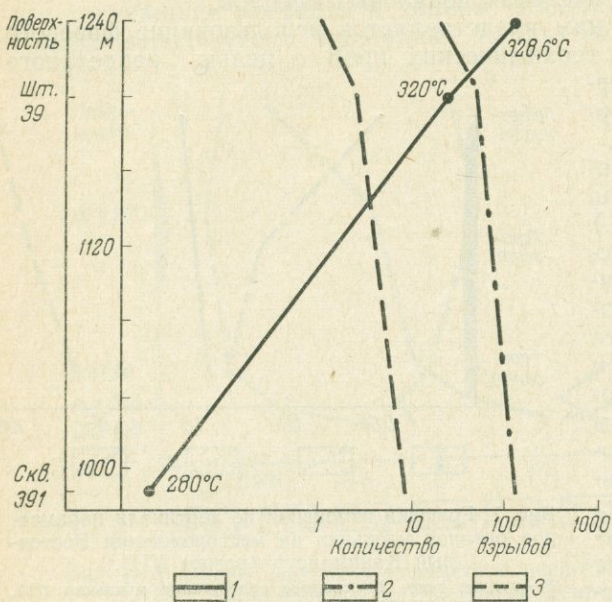


Рис. 8. Графики изменения по вертикали параметров первичных ореолов на месторождении Школьное (Таджикская ССР).

1 — температура минералообразования, 2 — интенсивность декрепитации до 320°, 3 — интенсивность декрепитации до 500°

включений, которая наиболее близка к температуре кристаллизации минералов. Было установлено, что с глубиной температура кристаллизации кварца падает (обратная температурная зональность) (рис. 8).

Отбор мономинеральных проб, необходимых для декрепитационного анализа, весьма трудоемок, что является серьезным препятствием широкому применению этого метода при геохимических поисках, даже при условии разработки весьма эффективного метода интерпретации геохимических аномалий по данным изучения газовой-жидких включений. Поэтому в целях разработки менее трудоемкой методики наряду с изучением мономинеральных фракций кварца исследовались также дубликаты геохимических проб, отобранных для оконтуривания первичных геохимических ореолов.

Обработка результатов изучения газовой-жидких включений во вмещающих породах также выявила уменьшение температуры минералообразования с глубиной, т. е. получились результаты, аналогичные данным изучения газовой-жидких включений в кварце.

Наряду с температурой кристаллизации определялась интенсивность декрепитации для температур до 320 и 500°. Оказалось, что интенсивность декрепитации с глубиной резко возрастает более чем в пять раз для обоих температурных интервалов (см. рис. 8). Изучение

первичных ореолов по данному разрезу показало, что золоторудные тела глубоко эродированы и корневые части рудоносных жил с глубиной выклиниваются. На это указывает резкое выклинивание первичных геохимических ореолов золота (график линейной продуктивности ореола золота). Из графика следует, что выклинивание рудных тел достаточно контрастно фиксируется также данными изучения газовой-жидких включений дубликатов геохимических проб, позволившими выявить отчетливую вертикальную зональность как по температуре кристаллизации минералов, так и по интенсивности декрепитации. Несмотря на предварительный характер, данные изучения газовой-жидких включений в первичных геохимических ореолах позволяют надеяться, что исследования в этом направлении могут иметь не только теоретическое, но и большое практическое значение, так как позволят разработать эффективные критерии интерпретации геохимических аномалий.

Нам представляется особенно перспективным использование этого метода для расшифровки полиформационных первичных геохимических ореолов, представляющих собой совокупность первичных геохимических ореолов рудных тел (месторождений) различных рудных формаций. Интерпретация таких аномалий, как известно, представляет собой одну из наиболее сложных задач, возникающих при геохимических поисках скрытого оруденения.

Вертикальная зональность корреляционной связи содержания химических элементов в первичных геохимических ореолах выражается в закономерном изменении с глубиной силы, а в отдельных случаях и характера корреляционной связи содержания некоторых элементов-индикаторов. В верхних частях ореолов, как правило, устанавливается существенно положительная корреляционная связь, которая с глубиной ослабевает. Для некоторых пар элементов с глубиной появляется существенно отрицательная корреляционная связь (табл. 15).

Вертикальная зональность корреляционной связи также может быть использована для определения уровня эрозионного среза геохимических аномалий. Однако следует иметь в виду, что эта зональность не во всех случаях проявляется достаточно однозначно и контрастно, поэтому ею при интерпретации геохимических аномалий следует пользоваться осторожно и обязательно в комплексе с другими критериями.

Как уже отмечалось, большое практическое значение вертикальной зональности первичных ореолов вокруг крутопадающих рудных тел заключается в том, что с ее помощью определяется уровень среза выявленных геохимических аномалий. При рассмотрении вертикальной зональности первичных ореолов уместно остановиться на термине «уровень эрозионного среза», широко используемом в специальной литературе применительно к геохимическим аномалиям. В этом случае ошибочно отождествляются различные понятия: уровень эрозионного среза определенного участка и уровень первичного ореола относительно соответствующих рудных тел. Очевидно, что каждый участок характеризуется одним единственным уровнем эрозионного среза, совпадающим с поверхностью, которая на этом же участке может характеризовать самые различные уровни первичных ореолов относительно рудных тел в зависимости от расположения отдельных рудных тел и месторождений в пределах рудоносного интервала. В этой связи, учитывая все возрастающую важность вертикальной зональности первичных ореолов как эффективного критерия оценки геохимических аномалий, целесообразно ввести термин «вертикальный уровень геохимической аномалии», подразумевая под ним расположение конкретного среза первичных ореолов относительно рудных тел в вертикальном разрезе. В практическом отношении удобно пользоваться выражениями «надрудный», «рудный» и «подрудный» уровни первичных ореолов. Введение этих терминов в практику геохимических поисков целесообразно еще и по-

Коэффициенты ранговой корреляции содержаний элементов в первичных ореолах

№ скважины	Пары			
	Свинец — цинк	Свинец — серебро	Свинец — мышьяк	Свинец — барий
310	$\frac{-0,12 (20)}{20}$	$\frac{+0,34 (20)}{86}$	$\frac{+0,46 (20)}{96}$	$\frac{+0,36 (20)}{88}$
645	$\frac{+0,7 (20)}{98}$	$\frac{+0,61 (20)}{98}$	$\frac{+0,43 (6)}{98}$	$\frac{+0,04 (20)}{14}$
659	$\frac{+0,52 (19)}{98}$	$\frac{+0,74 (19)}{98}$	$\frac{+0,9 (5)}{96}$	$\frac{+0,35 (19)}{86}$
638	$\frac{-0,4 (20)}{82}$	$\frac{+0,63 (20)}{98}$	$\frac{-0,52 (8)}{82}$	$\frac{-0,23 (20)}{68}$

Примечание. В числителе — значение коэффициента корреляции; в знаменателе — ве

тому, что нередки случаи, когда интерпретации подлежат аномалии, выявленные в результате опробования подземных горных выработок, а также керны буровых скважин. Очевидно, что к таким аномалиям термин «уровень эрозионного среза» вообще неприменим.

Заканчивая рассмотрение вертикальной зональности первичных ореолов крутопадающих рудных тел, отметим, что выше были охарактеризованы только некоторые типы этой зональности и в дальнейшем, безусловно, будут выявлены новые. В этом отношении нам представляется наиболее перспективным исследование изменений в вертикальном разрезе различных функциональных зависимостей между параметрами ореолов, одним из примеров которых является рассмотренная выше зональность корреляционной связи содержаний элементов. В качестве примера можно указать на функцию распределения содержаний элементов в ореолах, функцию автокорреляции и т. д. В этом направлении весьма перспективно широкое использование электронно-вычислительных машин.

Горизонтальная зональность первичных ореолов вокруг крутопадающих рудных тел по существу определяется различиями в размерах ореолов отдельных элементов в плане. Размеры ореолов контролируются рядом факторов, важнейшими из которых являются концентрация элементов в рудных телах, миграционная способность элементов, параметры геохимического фонда и др. При поисках слепого оруденения горизонтальная зональность аномалий может быть использована для определения примерного состава предполагаемого слепого оруденения (точнее соотношения содержаний элементов в рудах).

Ореолы пологозалегающих рудных тел. Изучение особенностей распределения химических элементов вокруг пологозалегающих рудных тел ряда месторождений (скарново-полиметаллическое месторождение Тутлы Таджикской ССР, медно-молибденовое месторождение Сары-Чеку Узбекской ССР и др.) позволило оконтурить значительные по размерам первичные геохимические ореолы ряда элементов, резко вытянутые в плоскости рудных тел.

Вертикальная зональность ореолов не всегда проявляется достаточно отчетливо, что, по всей вероятности, следует объяснить сравнительно небольшим вертикальным размахом ореолов. Тем не менее в ряде случаев удается выявить отчетливую вертикальную зональность, обусловленную избирательным накоплением отдельных элементов-индикаторов в висячем боку рудных тел (надрудные ореолы). Так, на место-

Таблица 15

(разрез XXXI, месторождение Восточный Канимансур, Таджикская ССР)

элементов	Уровень ореолов		
	Свинец — кобальт	Цинк — серебро	Цинк — кобальт
$\frac{+0,59 (20)}{98}$	$\frac{+0,4 (20)}{92}$	$\frac{+0,52 (20)}{98}$	Верхняя часть рудного тела
$\frac{-0,23 (20)}{68}$	$\frac{+0,59 (20)}{98}$	$\frac{+0,21 (20)}{64}$	Середина рудного тела
$\frac{+0,31 (19)}{82}$	$\frac{+0,6 (19)}{98}$	$\frac{+0,66 (19)}{98}$	Нижняя часть рудного тела
$\frac{-0,05 (20)}{18}$	$\frac{-0,1 (20)}{34}$	$\frac{+0,21 (20)}{64}$	Подрудный уровень

роятность, при которой данное значение существенно; в скобках — количество проб.

рождении Тутлы были установлены интенсивные надрудные ореолы сурьмы и мышьяка (Григорян, Янишевский, 1968).

Горизонтальная зональность ореолов отчетливо проявляется в плоскости рудных тел и обусловлена закономерными изменениями величин параметров ореолов в этой плоскости.

На рис. 9 приведен вертикальный поперечный разрез через пологозалегающие рудные тела медно-молибденового месторождения Сары-Чеку. В разрезе рудное тело выклинивается по востоку. По данным опробования скважин по разрезу были выявлены первичные геохимические ореолы широкого круга химических элементов: меди, молибдена, свинца, цинка, серебра и др. В строении ореолов выявлена горизонтальная зональность, обусловленная «сдвинутостью» полей ореолов в сторону выклинивания рудной залежи. Наиболее сдвинутыми являются ореолы серебра, наименее — меди и молибдена. На рис. 9 изображены поля высоких концентраций ореолов серебра и меди. Как видно, серебро образует широкую и интенсивную шапку» на выклинивании рудной залежи, где ореол меди обладает минимальной шириной и интенсивностью. Об исключительной контрастности зональности ореолов этих элементов свидетельствует полное выклинивание поля высоких концентраций серебра в скв. 40, где продуктивность ореола меди максимальна. Для количественной оценки горизонтальной зональности были рассчитаны величины линейной продуктивности ореолов по скважинам (табл. 16).

По величине контрастности зональности однозначно намечается следующий ряд элементов-индикаторов: серебро—свинец—цинк—

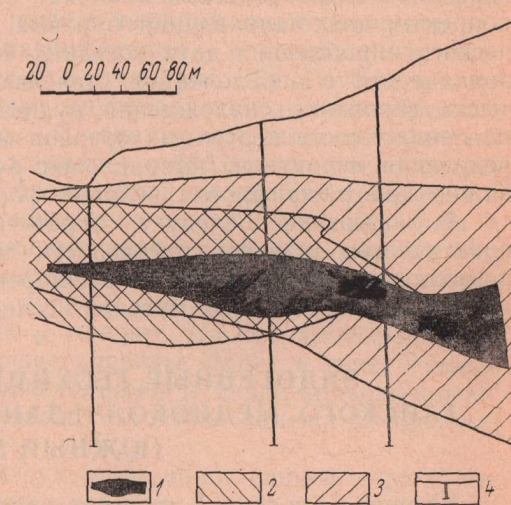


Рис. 9. Первичные ореолы серебра и меди вокруг рудного тела месторождения Сары-Чеку.

1 — рудное тело, 2 — ореол серебра с содержанием более $1 \cdot 10^{-4}\%$, 3 — ореол меди с содержанием более 0,1%, 4 — буровые скважины

рождения Тутлы были установлены интенсивные надрудные ореолы сурьмы и мышьяка (Григорян, Янишевский, 1968).

По величине контрастности зональности однозначно намечается следующий ряд элементов-индикаторов: серебро—свинец—цинк—

Величины отношений линейной продуктивности ореолов и коэффициентов контрастности зональности

Пары элементов	Скважины		
	38	39	40
Серебро — медь	0,0006	0,00028 (2,1)	0,00005 (5,6)
Свинец — медь	0,043	0,0155 (2,77)	0,00087 (17,7)
Цинк — медь	0,023	0,1 (0,23)	0,015 (6,66)
Молибден — медь	0,0052	0,00092 (5,65)	0,0019 (0,484)

Примечание. В скобках приведен коэффициент контрастности зональности, равный частному от деления параметров (в данном случае отношение продуктивности ореолов) соседних скважин.

медь—молибден. Этот ряд полностью совпадает с рядом вертикальной зональности первичных геохимических ореолов крутопадающих рудных тел многих гидротермальных месторождений: полиметаллических, урановых, медно-молибденовых и др. (Григорян, Янишевский, 1968). По всей вероятности, здесь мы наблюдаем зональность по направлению движения рудообразующих растворов в пределах рудовмещающей структуры.

Горизонтальная зональность первичных ореолов рудных тел с близгоризонтальным залеганием может быть с успехом использована для корректировки направления буровых работ. По результатам геохимического опробования двух соседних скважин с учетом горизонтальной зональности с определенной степенью надежности можно определить места вероятного нахождения рудных тел. Кроме того, горизонтальная зональность первичных ореолов может быть использована для определения вероятного направления рудоносных растворов, что весьма важно при расшифровке условий формирования месторождений.

В заключение следует отметить, что большое теоретическое и практическое значение зональности первичных геохимических ореолов позволяют ставить вопрос о расширении работ в этом направлении и привлечении различных методов исследований.

ЭНДОГЕННЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОРЕОЛЫ ГАЙСКОГО МЕДНОКОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Широкое внедрение геохимических методов в практику поисково-разведочных работ, в особенности их высокая эффективность при поисках скрытого оруденения, обуславливает необходимость проведения опытно-методических работ по изучению геохимических ореолов известных месторождений с целью установления критериев оценки геохимических аномалий.

Такие работы проведены в 1965—1967 гг. на Гайском медноколчеданном месторождении, где их постановке благоприятствовали наличие ряда скрытых рудных залежей и достаточная детальность вскрытия месторождения разведочными выработками на значительную глубину (свыше 1 км).

Гайское месторождение расположено в южной части Западной структурно-фациальной зоны Магнитогорского мегасинклинория. Геологическое строение района и месторождения детально освещено в работах ряда исследователей (Бородаевская и др., 1969; Скрипиль и др., 1962 и др.). Месторождение приурочено к крупной вулканокупольной

структуре, сложенной вулканогенными породами ниже-среднедевонского возраста, обнажающимися среди обширного поля развития терригенных толщ улугауской свиты среднего девона.

Основной рудоконтролирующей структурой является Гайская зона разломов, вытянутая вдоль оси вулкано-купола и протягивающаяся в субмеридиональном направлении на многие десятки километров. На площади месторождения эта зона имеет сложное блоковое строение и представлена серией сближенных нарушений и зон расланцевания субмеридионального простирания. К этой зоне приурочены многочисленные субвулканические тела и малые интрузии пород кислого и основного состава и широко проявлены гидротермальные изменения, приведшие к образованию вторичных кварцитов, кварц-серицитовых и серицит-хлорит-кварцевых метасоматитов. Эта сложно построенная зона вмещает и рудные залежи, распределение которых контролируется зонами дробления и расланцевания и положением литолого-структурных экранов. В связи с этим морфология рудных тел определяется формами сочетания элементов напластования вулканитов и крутопадающих зон разломов и характеризуется часто согласными контактами со стороны висячего и секущими — со стороны лежащего боков.

На месторождении известно несколько рудных залежей. Большинство из них являются скрытыми и залегают на глубинах свыше 100—300 м. В последние годы на северном фланге месторождения вскрыта рудная залежь на глубине около 1400 м. Наиболее крупными являются залежи 3 и 5. Залежь 3 располагается в висячем боку Центрального разлома и представляет собой тело сложной (в поперечнике близкой к треугольной) формы с пологим ровным верхним контактом (под экраном туфо-осадочных пород) и расщепленной — с языками крутопадающих ответвлений — нижней поверхностью (рис. 10). Глубже в зоне Центрального разлома расположены крутопадающие линзообразные тела залежи 4, связанные с залежью 3 зонами прожилково-вкрапленной минерализации. Залежь 5 представляет собой крупное тело неправильной формы, расположенное в блоке пород между Центральным и Восточным разломами и экранированное со стороны висячего бока и кровли дайкообразным телом кварцевых порфиритов (см. рис. 13, 14).

Рудные залежи сложены как сплошными, так и вкрапленными рудами. Главные рудные минералы: пирит, халькопирит, сфалерит; второстепенные: борнит, блеклая руда и галенит. Из нерудных распространены кварц, кальцит, серицит, реже хлориты, барит и гипс. Рудные залежи 3, 4 и 5 сложены медноколчеданными и медно-цинково-колчеданными и серноколчеданными рудами; в составе залежи 2 преобладают серноколчеданные руды.

Главные полезные компоненты руд: медь, цинк, свинец, сера и железо. Помимо них в рудах отмечаются кобальт, барий, золото, серебро, селен, теллур, галлий, германий, кадмий, таллий, висмут, индий, мышьяк, никель, молибден, олово, сурьма, ртуть.

Изучение эндогенных геохимических ореолов производилось по ряду разрезов путем систематического опробования керн скважин, приближенно-количественного спектрального анализа проб на 12 элементов (Cu, Zn, Pb, Ag, Ba, Co, Mo, As, Sb, V, Cd, Mn) и последующей обработки аналитических материалов с использованием методов математической статистики. Методика и техника работ в основном соответствовали рекомендациям «Инструкции по геохимическим методам поисков рудных месторождений» (1965, § 133—155). При изображении ореолов как градации изоконцентраций были приняты аномальные содержания элементов, соответствующие трем стандартным уровням вероятности (Ca1 — 84,1%, Ca2 — 97,7% и Ca3 — 99,9%). Это позволяет в разрезах, сложенных комплексами горных пород разного состава, которые соответственно имеют различный уровень фоновых и

аномальных содержаний, выделять и оконтуривать ореолы одинаковой вероятности. Как параметры зональности ореолов рассчитывались от-

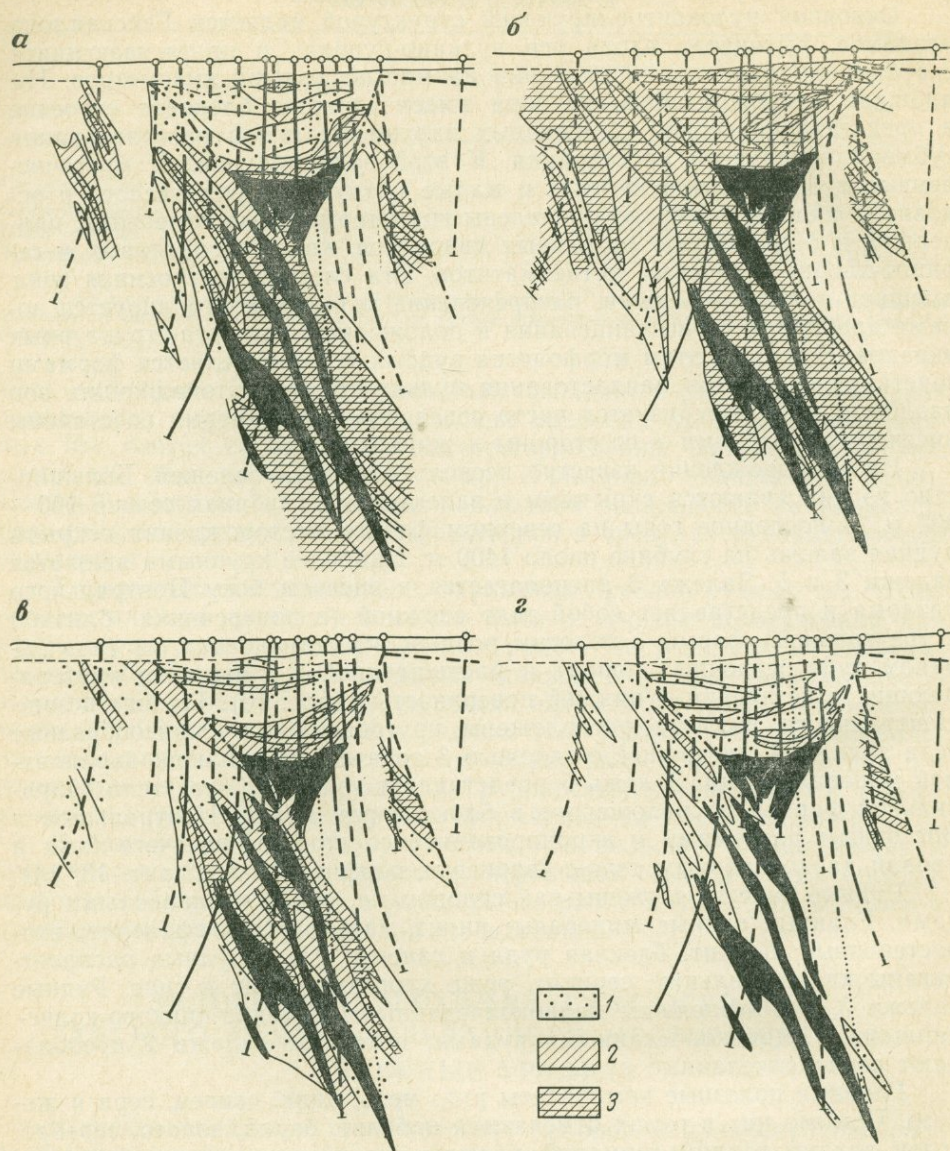


Рис. 10. Эндогенные ореолы меди, цинка, свинца и бария в разрезе 105 Гайского месторождения.

Содержания элементов: 1 — Ca1—Ca2; 2 — Ca2—Ca3; 3 — более Ca3. Ореолы: а — меди, б — цинка, в — свинца, з — бария

ношения содержаний элементов к содержаниям меди и кобальта и коэффициент зональности

$$K_3 = \frac{K_a^{Zn} + K_a^{Pb}}{K_a^{Cu} + K_a^{Co}},$$

где K_a — коэффициенты аномальности соответствующих элементов, представляющих собой отношение суммы содержаний цинка и свинца к сумме содержаний меди и кобальта (содержания выражаются в геохимических фонах).

С целью установления формы нахождения рудообразующих элементов выявлялись их минералы-концентраторы и минералы-носители и определялся минеральный баланс распределения элементов в породах.

В общей сложности на месторождении было изучено 8 профилей — разрезов. Всего было отобрано и спектрально проанализировано 6230 проб. Проведенные исследования позволили охарактеризовать ореолы по простираанию рудоносной зоны на протяжении 4 км (от разреза 73 на юге до разреза 123 на севере), в поперечном сечении до 1 км, над рудными телами до 1 км (разрезы 121, 123) и ниже последних на 0,3—0,5 км (разрезы 19, 37).

В результате статистической обработки полученных аналитических данных в рудовмещающих породах установлены аномальные концентрации всех изученных элементов. Наиболее отчетливо проявленные контрастные ореолы образуют медь, цинк, свинец, барий, кобальт, молибден, мышьяк и серебро. Как показали исследования и на других колчеданных месторождениях, именно эти элементы образуют типоморфный комплекс основных элементов-индикаторов колчеданного оруденения, достаточный для выявления геохимических аномалий и их оценки.

Геохимический фон. Для определения фоновых и аномальных содержаний элементов были взяты выборки проб по скважинам профиля 73, которые наиболее удалены от рудных тел и характеризуются низкими равномерно распределенными содержаниями элементов в породах. При вычислении фоновых содержаний для различных литологических разностей пород выяснилось, что последние могут быть объединены в две группы — «кислые» и «основные», — характеризующиеся своими величинами фоновых содержаний элементов-индикаторов. К группе «кислых» пород были отнесены липарито-дациты, андезитодациты, их туфы и туфобрекчии, кварцевые порфириды, к «основным» — диабазовые порфириды, габбро-диабазы и туфогенно-осадочные породы надрудной толщи. Данные о фоновых и минимально аномальных содержаниях элементов приведены в табл. 17.

Описание ореолов. Ореолы элементов-индикаторов типоморфного комплекса имеют в пределах месторождения значительные размеры: протяженность по простираанию более 4 км, по падению рудоконтролирующих структур более 2 км (около 1 км над рудными телами и более 0,5 км ниже их) при ширине до 0,5—0,8 км. В пределах изученных сечений, как правило, не удается определить размеры ореолов по восстанию и падению рудных зон, так как, с одной стороны, скважины, вскрывающие подрудные сечения, не вышли из ореольной зоны, а с другой — ореолы некоторых элементов-индикаторов в полях высоких концентраций вскрываются эрозионной поверхностью. Необходимо отметить, что ореолы меди, цинка и молибдена по восстанию и падению рудных зон не оконтурены; ореолы свинца и бария оконтурены на нижних горизонтах, а кобальта — на верхних.

Ниже рассматриваются эндогенные ореолы основных рудных залежей Гайского месторождения.

Ореолы залежей 3 и 4 изучались по разрезам 105 (центральная часть залежей 3 и 4) и 115 (северный фланг залежи 4).

Как видно на разрезе 105 (см. рис. 10), в распределении элементов-индикаторов в надрудной и подрудной толщах намечается отчетливое различие. В надрудной толще элементы по ширине образуют следующий ряд: $Zn > Cu > Pb$, $Ba > Mo > As > Co$ (500—20 м); в то время как на уровне нижних сечений рудных тел этот ряд имеет несколько другой вид: $Cu > Zn > Co$, $Mo > Pb$, $As \gg Ba$ (280—10 м).

Особенности проявления ореолов отдельных элементов-индикаторов в разрезе 105 указывают на наличие четкой вертикальной зональ-

Фоновые и минимально аномальные содержания

Параметры	Cu		Zn	
	„Кислые“	„Основные“	„Кислые“	„Основные“
=Ca1	—	—	—	—
Cф	0,0015	0,0025	0,0035	0,003
Ca1	0,0038	0,0054	0,007	0,005
Ca2	0,0085	0,011	0,014	0,008
Ca3	0,021	0,02	0,025	0,014
Кларк по А. П. Виногра- дову	0,002	0,010	0,006	0,013
Чувствительность анали- за	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$

Примечание. Закон распределения всех элементов близок к логнормальному.

ности в строении комплексных ореолов: развитие ореолов бария и свинца в основном в надрудных сечениях и интенсивное проявление ореолов кобальта и молибдена на уровне нижних сечений рудных тел

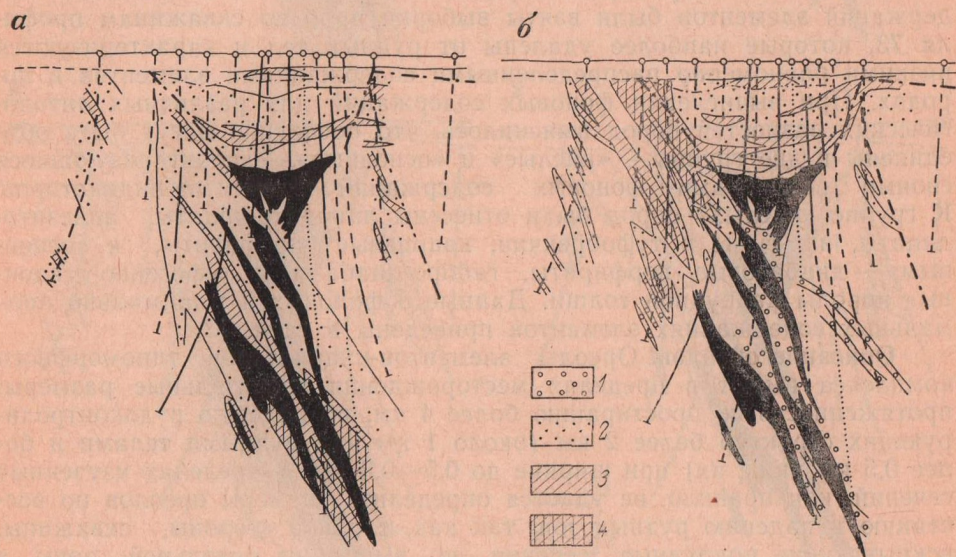


Рис. 11. Эндегенные ореолы кобальта и ванадия в разрезе 105 Гайского месторождения.

Содержания элементов: 1 — менее Ca1; 2 — Ca1—Ca2; 3 — Ca2—Ca3; 4 — более Ca3. Ореолы: а — кобальта, б — ванадия

(рис. 10, 11). Дифференциация меди и цинка в ореолах вследствие их широкого рассеяния визуально (по изменению размеров и интенсивности ореолов) проявлена слабо. Более контрастно вертикальная зональность ореолов выявляется по изменению количественных показателей — величин отношений содержаний элементов в ореолах к содержаниям меди, а также по изменению коэффициентов зональности. На рис. 12 отчетливо видно, как коэффициент зональности закономерно увеличивается от нижних сечений к надрудным (в 10—100 раз).

Ореолы залежи 5 изучались по разрезам 37 и 41. В разрезе 37 экранирующие кварцевые порфириды эродированы, но в разрезе 41, расположенном южнее, рудная залежь лишь частично вскрыта древней

элементов в породах Гайского месторождения, %

Pb		Co		Mo		V	
„Кислые“	„Основные“	„Кислые“	„Основные“	„Кислые“	„Основные“	„Кислые“	„Основные“
—	—	—	—	—	—	0,0012	0,007
0,00065	0,00015	0,00022	0,00065	0,00005	0,00006	0,0038	0,011
0,0017	0,0003	0,0006	0,0015	0,00015	0,00015	0,012	0,016
0,004	0,0022	0,0018	0,0038	0,00045	0,00045	0,038	0,028
0,011	0,008	0,0055	0,0086	0,0015	0,0015	0,12	0,042
0,002	0,0008	0,0005	0,0045	0,0001	0,00014	0,004	0,02
$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$

эрозией и в основном залегает на глубинах 50—150 м от эрозионной поверхности под кварцевыми порфиритами (рис. 13). Вследствие этого около залежи 5 ореолы изучены в основном на уровне рудных тел и в подрудных сечениях и только в разрезе 41 они изучены в перекрывающих кварцевых порфиритах.

В изученных разрезах устанавливается отчетливое выклинивание ореолов цинка, бария, свинца, серебра и мышьяка по падению ниже рудных тел при сохранении (и даже увеличении) размеров и интенсивности ореолов кобальта и молибдена. Для ореолов меди наблюдается уменьшение размеров и интенсивности с глубиной, но в меньшей степени, чем для других элементов. В общем виде указанные закономерности могут быть охарактеризованы следующими рядами элементов по ширине их ореолов (в контурах Ca2): в надрудных сечениях — $Zn > Cu > Ba, Pb > As, Ag > Mo > Co$ (660—30 м), подрудных сечениях — $Co > Cu > Mo > Zn > As > Pb > Ag, Ba$ (280—10 м).

Ореолы залежи 5 характеризуют переход от рудных сечений к подрудным. Как показано выше, в этом интервале в строении комплексных ореолов наблюдается контрастная вертикальная зональность. На уровне рудных тел и выше их проявлены ореолы широкого комплекса элементов (Cu, Zn, Pb, Ba, As, Ag); ниже рудных тел развиты интенсивные ореолы молибдена, кобальта и меди при резком «затухании» (до фоновых концентраций) ореолов других элементов. Для ванадия в подрудных сечениях наблюдаются зоны выноса, а на уровне рудных тел и выше их — зоны накопления. Такая вертикальная зональность

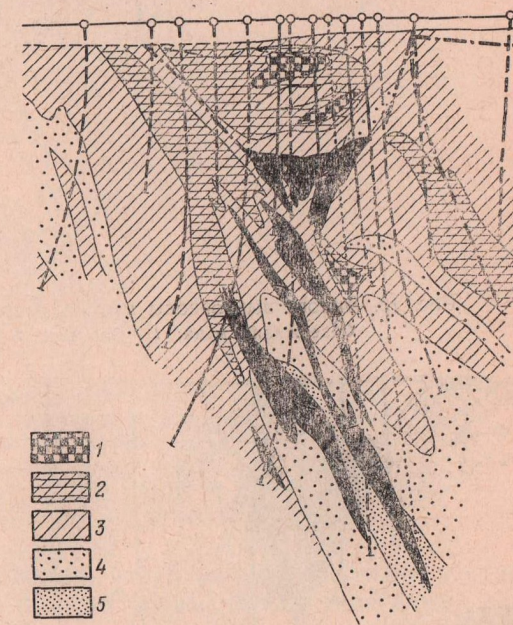


Рис. 12. Изменение коэффициента зональности в разрезе 105.

Величины K_z : 1 — более 10,0; 2 — 2,0—10,0; 3 — 0,5—2,0; 4 — 0,1—0,5, 5 — менее 0,1

ореолов в этом интервале находит свое выражение и в изменении количественных показателей: величин отношений содержаний элементов в ореоле к содержаниям меди и кобальта и величин коэффициента зональности (рис. 14).

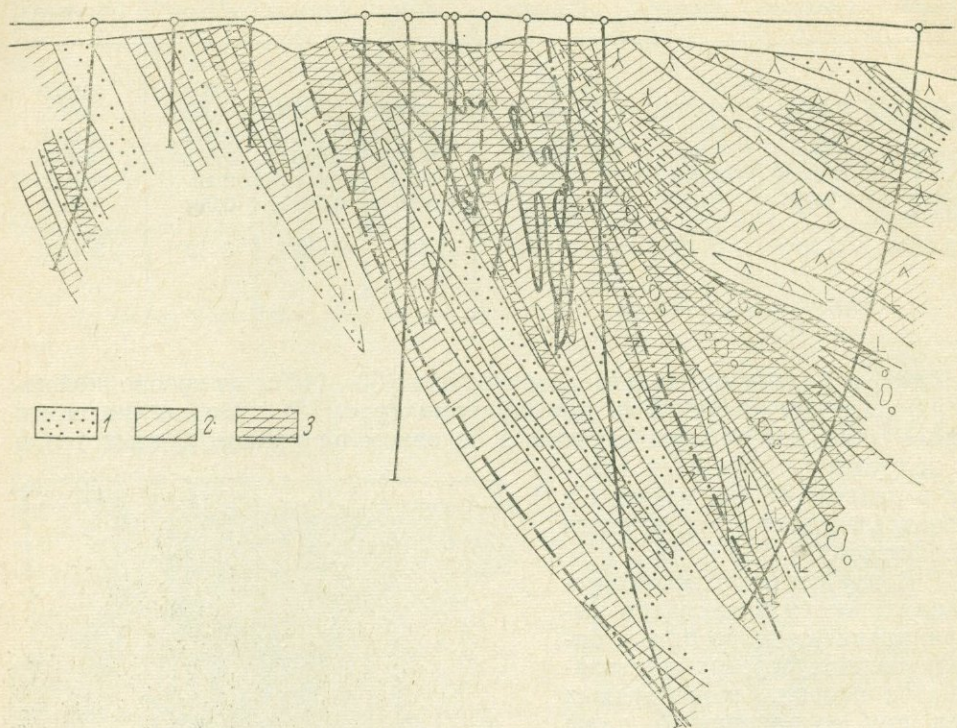


Рис. 13. Эндогенные ореолы меди в разрезе 41 Гайского месторождения.
Содержания меди: 1 — Ca1—Ca2; 2 — Ca2—Ca3; 3 — более Ca3

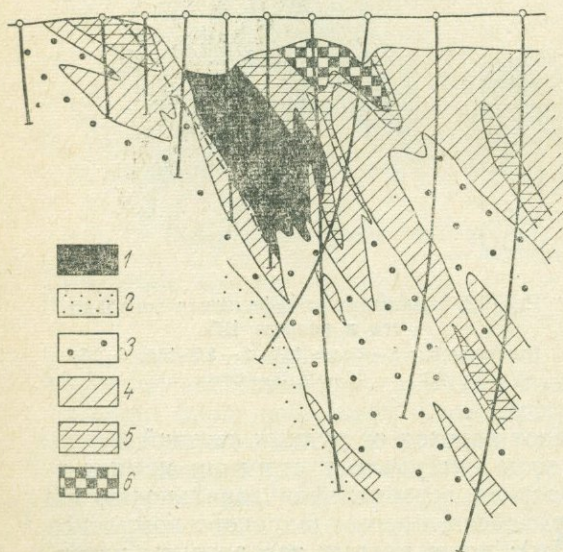


Рис. 14. Изменение коэффициента зональности в разрезе 37 Гайского месторождения.
1 — рудное тело; 2—6 — величины K_3 ; 2 — менее 0,1, 3 — 0,1—0,5, 4 — 0,5—2,0, 5 — 2,0—10,0, 6 — более 10,0

Ореолы залежи 2 (рис. 15), расположенной в центральной части месторождения между залежью 5 (на юге) и залежами 3 и 4 (на севере) и залегающей в кварц-серицитовых метасоматитах, изучены в разрезе 19.

В изученном сечении были выявлены узкие, незначительной протяженности и низкой интенсивности ореолы меди, цинка, свинца, бария, серебра и мышьяка, разделенные широкими полями с фоновыми содержаниями этих элементов и интенсивные широкие ореолы кобальта и молибдена, охватывающие почти всю рудовмещающую толщу.

Полученные данные по ореолам залежи 2 отчетливо показывают, что здесь более

широко развиты ореолы элементов-индикаторов подрудных сечений (Co, Mo) и слабо — надрудных (Zn, Pb, Ba, Ag, As). Показательно слабое проявление ореолов меди. В целом по размерам ореолов (в контурах Ca2) около залежи 2 элемента-индикатора образуют следующий ряд: $Mo > Co \gg As > Cu > Zn > Ba > Pb > Ag$ (500—10 м).

Учитывая, что серноколчеданные руды залежи занимают наиболее низкий уровень в общей зональной колонне оруденения Гайского ме-

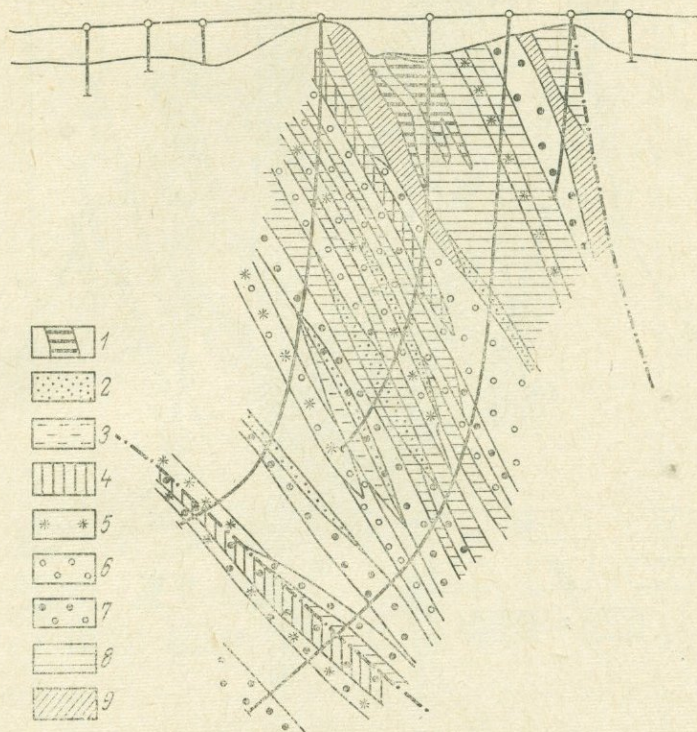


Рис. 15. Эндеогенные ореолы меди, цинка, свинца, бария, молибдена, кобальта и мышьяка в разрезе 19 Гайского месторождения.

1 — серноколчеданные сплошные руды; 2—9 — ореолы элементов (медь, молибден, кобальт в контурах Ca2, цинк и свинец в контурах Ca1, мышьяк — 0,01% и более): 2 — Cu, 3 — Zn, 4 — Pb, 5 — As, 6 — Mo, 7 — Co, 8 — Mo+Co, 9 — Mo+Co+Cu+Zn+Pb

сторождения, есть основания считать, что в разрезе 19 изучены наиболее глубокие (по отношению к рудным телам) срезы эндогенных ореолов.

Ореолы северного фланга месторождения изучались по разрезам 121 и 123. В пределах разреза 121 (рис. 16, 17) прослежена тектоническая зона с восточным падением, представленная нарушением и серией близпараллельных даек габбро-диабазов и вмещающая маломощную линзу медно-цинковых прожилково-вкрапленных руд:

Как видно на прилагаемых разрезах, в пределах изученных сечений на северном фланге месторождения отчетливо выделяются два комплексных ореола: верхний (Cu, Zn, Co) в плагиоклазовых порфиритах (скв. 819, 460) и нижний (Cu, Zn, Pb, Ba, Mo, As, Co) по тектонической зоне восточного падения. Наибольший интерес представляет нижний ореол, в котором с глубиной в сечении скв. 460 значительно возрастают размеры и интенсивность ореолов цинка, свинца, молибдена и мышьяка при относительно стабильном распределении меди и кобальта. Такую «обратную» зональность ореолов можно было объяснить

только наличием на более значительных глубинах скрытого колчеданного оруденения. Этот вывод, сделанный при обработке материалов по разрезам 121 и 123, получил свое подтверждение, когда севернее, в профиле 127, на глубине 1400 м было вскрыто мощное медноколчеданное тело.

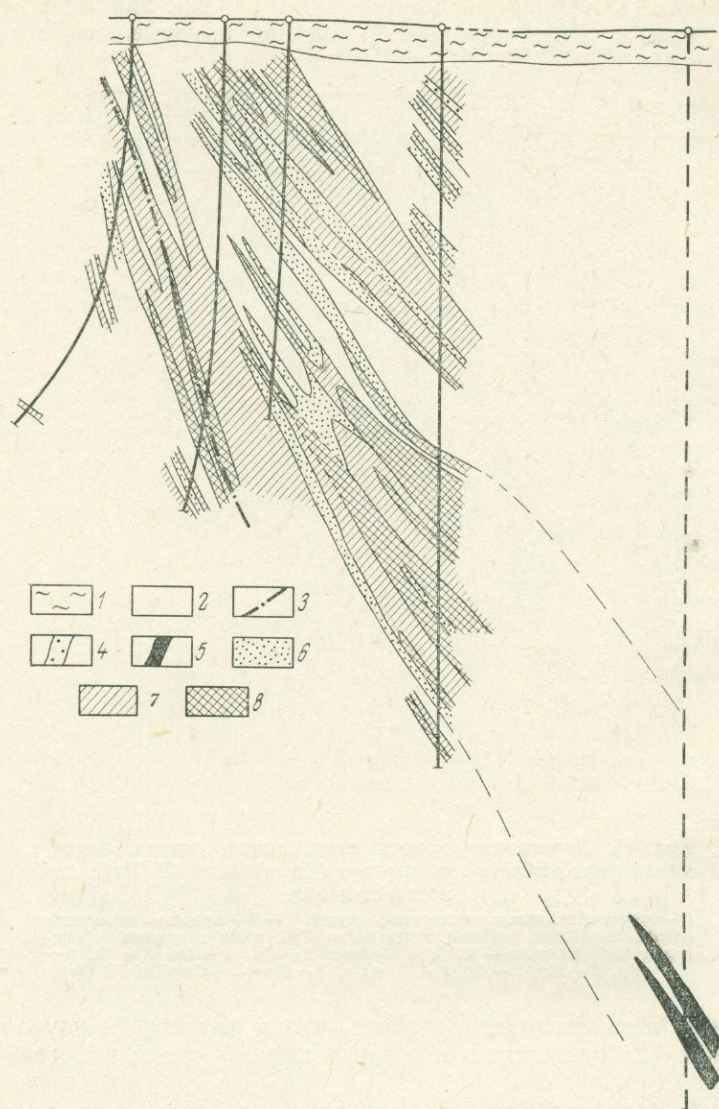


Рис. 16. Эндогенные ореолы цинка в разрезе 121 Гайского месторождения.

1 — рыхлые мезо-кайнозойские отложения; 2 — породы надрудной толщи; 3 — разрывные нарушения; 4 — прожилково-вкрапленные руды; 5 — рудное тело, вскрытое в разрезе 127; 6—8 — содержания цинка: 6 — Ca1—Ca2; 7 — Ca2—Ca3; 8 — более Ca3

Изучение ореолов в разрезах на северном фланге месторождения показывает, что над рудными телами по восстанию рудоконтролирующих структур ореолы прослеживаются на расстоянии свыше 1 км. Наиболее протяженными являются ореолы цинка, которые достигают уровня выветрелых пород. Меньшую протяженность имеют ореолы меди, свинца, бария и молибдена, достигающие уровня коры выветривания в полях низких концентраций. Выявленные ореолы мышьяка установле-

ны только в самых низах разреза. Кобальт образует ореолы очень низкой концентрации, которые не обнаруживают в своем распределении в пределах изученного интервала существенных вариаций.

Зональность ореолов. Как было показано выше при описании ореолов различных рудных залежей, в их строении проявлена вертикальная

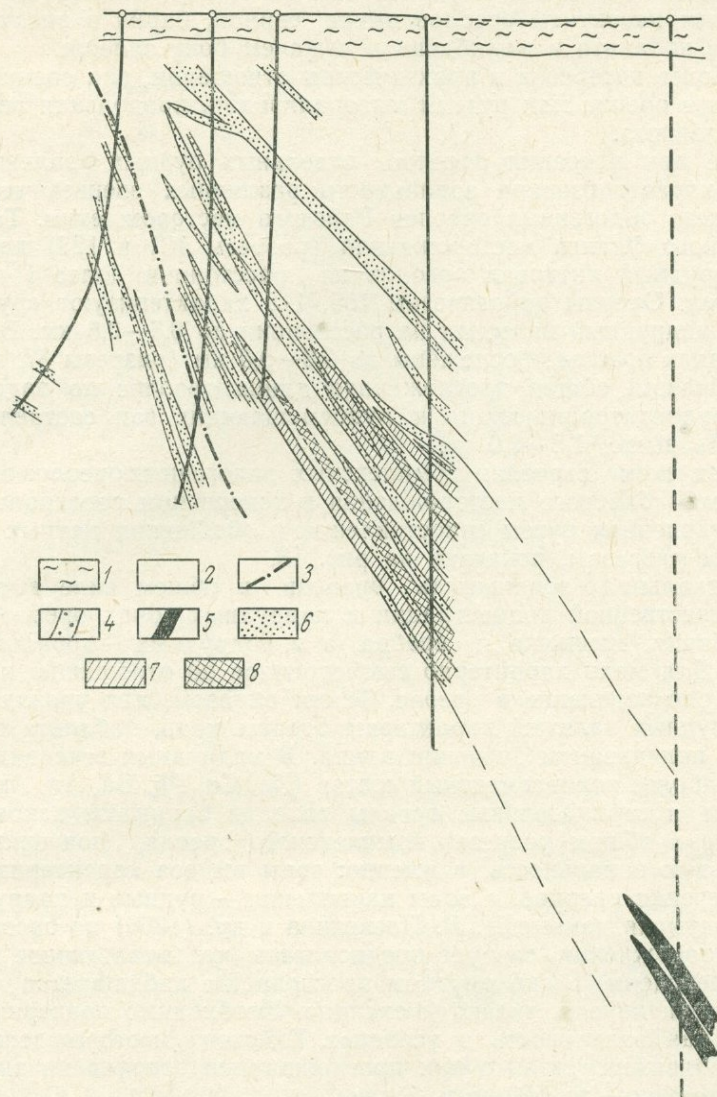


Рис. 17. Эндеогенные ореолы свинца в разрезе 121.

1 — мезо-кайнозойские отложения; 2 — породы надрудной толщи; 3 — разрывные нарушения; 4 — прожилково-вкрапленные руды; 5 — рудное тело, вскрытое в разрезе 127; 6—8 — содержания свинца: 6 — $\text{Ca1}-\text{Ca2}$, 7 — $\text{Ca2}-\text{Ca3}$, 8 — более Ca3

зональность: продольная — по падению рудоконтролирующих и рудовмещающих структур и поперечная — вкрест падения рудных залежей. На Гайском месторождении проявлена и горизонтальная зональность ореолов, но имеющихся в настоящее время данных пока недостаточно для ее детального рассмотрения.

В сечениях изученных разрезов наиболее четко проявлена продольная зональность, которая ниже, учитывая крутое падение рудовмещающих структур, будет описываться как собственно вертикальная

зональность. Поперечная зональность, выражающаяся в различии ореолов висячего и лежащего боков рудных залежей, проявлена не контрастно вследствие того, что рудные залежи часто экранированы со стороны висячего бока (залежь 5) или представлены серией близпараллельных рудных тел (залежь 4, разрез 105). Поперечная зональность ореолов, как это видно на примере ореолов залежи 2, обуславливается преимущественным развитием ореолов цинка, свинца, бария в висячем боку, а ореолов кобальта и молибдена в лежащем боку залежи.

Наиболее интересна в практическом отношении, для оценки уровня пересечения ореола или рудной минерализации, продольная вертикальная зональность.

Выше при описании ореолов отдельных рудных залежей была кратко охарактеризована зональность различных звеньев вертикального разреза эндогенных ореолов Гайского месторождения. Так, ореолы северного фланга месторождения (разрезы 121 и 123) характеризуют надрудный интервал ореолов на расстоянии более 1 км выше рудных тел. Ореолы по разрезам 105, 115 характеризуют «рудный» и частично надрудный интервал на расстоянии до 0,5—0,8 км. В подрудных сечениях ореолы прослежены до 0,3—0,5 км (разрезы 37, 41 и 19). Таким образом, общая прослеженная длина ореолов по падению основных рудоконтролирующих и рудовмещающих зон составляет, как отмечалось выше, 1,5—2,0 км.

Общая схема строения комплексных эндогенных ореолов околорудных залежей Гайского месторождения в поперечном вертикальном разрезе, составленная путем сопоставления и обобщения данных по всем изученным разрезам, показана на рис. 18.

Вертикальная зональность ореолов в общем виде выражается в преимущественной концентрации в надрудных зонах ореолов цинка, свинца, бария, мышьяка и серебра, а в подрудных — кобальта и молибдена. Для меди характерно симметричное по отношению к рудным залежам распределение в ореоле. Таким образом, для уровня нижних сечений рудных залежей характерны ореолы меди, кобальта и молибдена при подчиненном значении цинка. В надрудных сечениях ореолы имеют наиболее полиэлементный состав (Zn, Cu, Pb, Ba, Ag, As). Положительные и отрицательные ореолы ванадия занимают закономерное положение в общем разрезе комплексного ореола, подчеркивая его вертикальную зональность, а именно: зоны выноса характеризуют подрудные сечения ореолов, а зоны накопления — рудные и надрудные сечения. Учитывая данные Д. Л. Поскотина и др. (1966) по ореолам Гайского месторождения, следует предполагать, что аналогичное ванадию перераспределение в околорудном пространстве наблюдается для марганца, хрома, никеля, титана и скандия. Необходимо подчеркнуть, что вертикальная зональность в условиях Гайского месторождения контрастно проявляется только при прослеживании ореолов на значительном расстоянии — до 500 м и более.

Рассмотренная выше вертикальная зональность четко выражается в изменении величин такого показателя, как коэффициент зональности, рассчитанного для интервалов, объединяющих 3—5 проб в сходных литолого-структурных условиях (см. рис. 12, 14). В надрудных зонах ореолов по восстанию рудовмещающих структур выделяются поля с величиной K_z более 2, иногда более 10, тогда как для ореолов в непосредственной близости от рудных тел и в подрудных сечениях величина K_z менее 0,5. Таким образом, величина коэффициента зональности при переходе от подрудных сечений к надрудным увеличивается в 20—100 и более раз, т. е. обладает большей контрастностью.

Для колчеданных рудных залежей Гайского месторождения рядом исследователей (Г. Н. Пшеничный, В. И. Толоконников и др.) отмечается определенная вертикальная и горизонтальная зональность, кото-

рая характеризуется следующим рядом (снизу вверх и с запада на восток): серноколчеданные руды — медноколчеданные — медноцинковые — полиметаллические руды. Эта зональность в той или иной мере проявлена во всех основных рудных залежах Гайского месторождения. Учитывая, что каждый тип руд характеризуется определенным комплексом элементов (в серноколчеданных рудах в повышенных концентрациях присутствуют кобальт и молибден, в медноколчеданных — медь,

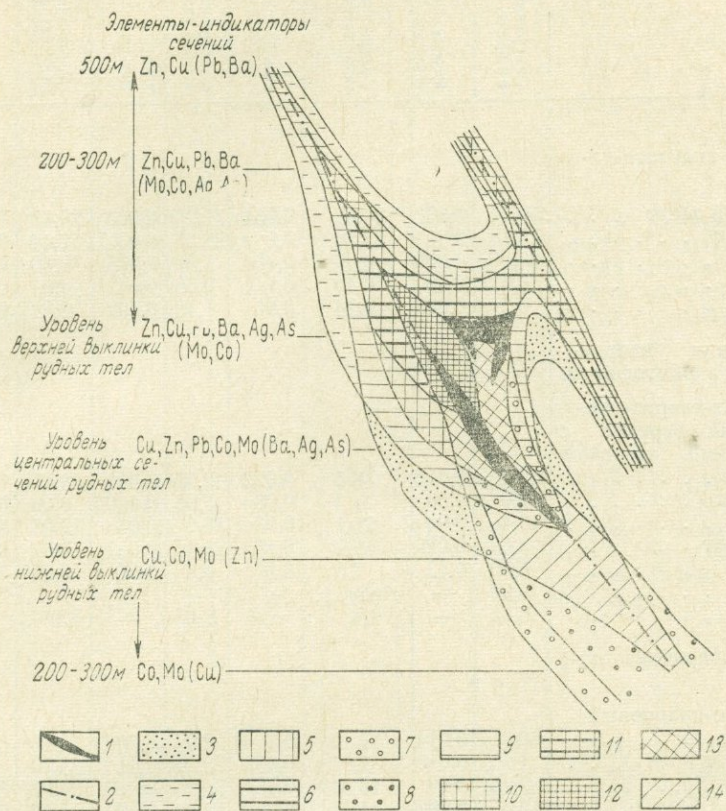


Рис. 18. Схема строения эндогенных ореолов Гайского месторождения (в поперечном разрезе).

1 — рудное тело; 2 — разрывные нарушения; 3—14 — ореолы: 3 — Cu, 4 — Zn, 5 — Pb, 6 — Ba, 7 — Mo, 8 — Co, 9 — Cu-Zn, 10 — Cu-Zn-Pb, 11 — Cu-Zn-Pb-Ba, 12 — Cu-Zn-Pb-Ba-Co-Mo, 13 — Cu-Zn-Pb-Co-Mo, 14 — Cu-Co-Mo

в медно-цинковых — медь и цинк и в полиметаллических — медь, цинк, свинец, барий и серебро), нетрудно установить, что рудная зональность и зональность ореолов идентичны. Зональность руд проявлена на фоне зональности ореолов и должна рассматриваться как зональность более высокого порядка.

Формы нахождения элементов-индикаторов в эндогенных ореолах.

С целью изучения распределения элементов-индикаторов в ореолах в различных фракциях пород и выявления форм их нахождения было изучено 150 «минералогических» проб весом 6—8 кг из керна скважин по разрезам 115 и 105. Для 12 проб был проведен полный минералогический анализ и определение содержаний элементов-индикаторов в выделенных мономинеральных и полиминеральных фракциях. На основе полученных данных был произведен расчет баланса распределения элементов-индикаторов в различных фракциях вмещающих пород (табл. 18).

Содержание и относительное распределение элементов по минералам в гидро

Породы и слагающие минералы	Содержание минералов в породе, вес, %	Cu		Zn		Pb		Mo	
		Вес. %	Содержание от общего количества в породе, %	Вес. %	Содержание от общего количества в породе, %	Вес. %	Содержание от общего количества в породе, %	Вес. %	Содержание от общего количества в породе, %
Фоновые андезито-дациты:									
полевой шпат	59,5	0,007	34,03	0,064	71,94	0,003	20,13	0,004	38,48
серицит	13,4	0,05	54,29	0,1	25,30	0,03	67,44	0,01	48,95
кварц	20,00	0,005	8,10	0,004	1,51	0,003	10,06	0,002	4,87
пирит	0,03	0,13	0,40	0,1	0,56	0,04	0,2	0,005	0,03
шлам	6,3	0,007	3,24	0,01	1,18	0,002	2,18	0,01	7,67
Туфобрекчии кварцевых альбитофинов:									
серицит-хлорит-эпидотовый агрегат с реликтами полевых шпатов	67,15	0,012	49,5	0,022	42,15	0,012	68,25	0,0006	54,0
серицит	7,0	0,005	1,3	0,03	5,65	0,0002	0,09	0,0001	0,8
кварц	13,4	0,04	26,1	0,03	16,0	0,01	12,05	0,0003	7,6
карбонат	5,65	0,027	12,2	0,15	28,45	0,011	17,6	0,002	28,8
пирит	0,25	0,13	1,3	0,1	0,7	0,05	0,75	0,004	1,15
барит	0,001	—	He опр.	—	—	—	—	—	—
шлам	5,75	—	9,4	—	7,05	—	1,13	—	7,6
Серицит-кварцевая порода:									
серицит-кварцевый агрегат	80,0	0,014	78,10	0,0001	2,94	0,0003	11,26	0,0005	78,74
карбонат	1,8	0,013	1,63	0,035	23,21	0,01	25,30	—	—
пирит	2,95	0,09	18,51	0,05	55,26	0,015	61,97	0,003	17,32
шлам	12,6	0,002	1,75	0,004	18,42	0,0001	1,40	0,0002	3,93
хлорит	4,2	—	—	—	—	He выделен	—	—	—
Кварциты:									
кварцевый агрегат с примесью серицита	84,55	0,02	3,51	0,22	13,55	0,007	12,92	0,0007	89,12
пирит	2,69	0,6	3,31	1,0	3,38	0,15	8,81	0,002	7,55
сфалерит	1,56	0,15	0,04	67,0	76,72	0,02	0,66	0,0008	1,81
шлам	9,53	0,2	3,93	0,9	6,24	0,01	1,98	0,0002	1,51
халькопирит	1,25	34,32	88,81	—	—	—	0,66	—	—
галенит	0,04	—	—	—	—	86,0	74,88	—	—
барит	0,23	—	—	—	—	—	—	—	—
Кварц-серицитовая порода:									
кварц-серицитовый агрегат	79,3	0,025	18,1	0,06	71,3	0,02	15,00	0,0012	70,3
хлорит	5,70	0,012	1,05	0,11	7,6	0,0035	3,90	0,0005	6,9
пирит	6,0	0,5	39,50	0,03	2,7	0,11	72,70	0,002	18,0
шлам	6,7	—	2,05	—	13,2	—	7,60	—	5,2
халькопирит	0,3	34,72	39,3	—	—	—	—	—	—

Примечание. Содержания Cu, Pb и Zn определялись количественным спектральным

термально измененных породах и метасоматитах Гайского месторождения

Породы и слагающие минералы	Содержание минералов в породе, вес, %	Co		Ag		Ba		V		Ni	
		Вес. %	Содержание от общего количества в породе, %	Вес. %	Содержание от общего количества в породе, %	Вес. %	Содержание от общего количества в породе, %	Вес. %	Содержание от общего количества в породе, %	Вес. %	Содержание от общего количества в породе, %
Фоновые андезито-дациты:											
полевой шпат	—	—	—	0,0001	29,70	0,03	53,41	0,005	72,58	0,0003	73,61
серицит	0,0004	51,42	0,001	64,35	0,05	19,88	0,009	23,72	0,0001	0,001	7,97
кварц	0,0001	19,04	0,00004	3,96	0,03	17,80	0,002	0,78	0,0001	0,001	6,13
пирит	0,02	5,71	0,0015	0,19	—	—	0,002	0,03	0,0045	0,0045	0,61
шлам	0,0004	23,80	0,00006	1,88	0,05	8,50	0,009	1,17	0,0003	0,0003	11,65
Туфобрекчии кварцевых альбитофинов:											
серицит-хлорит-эпидотовый агрегат с реликтами полевых шпатов	0,002	59,85	0,00008	70,6	0,2	84,45	0,02	71,0	0,0034	0,0034	62,9
серицит	0,0002	0,9	0,00002	2,15	—	—	0,015	9,8	0,001	0,001	6,35
кварц	0,0006	6,8	0,00003	7,1	0,01	11,7	0,01	9,65	0,0008	0,0008	7,5
карбонат	0,001	2,0	0,00016	15,5	0,03	0,45	0,01	2,1	0,0009	0,0009	1,0
пирит	0,5	12,4	0,0004	1,6	—	—	0,002	0,05	0,01	0,01	2,65
барит	—	—	—	58,19	0,25	—	—	He опр.	—	—	—
шлам	—	18,35	—	3,0	3,3	—	—	6,8	—	—	12,8
Серицит-кварцевая порода:											
серицит-кварцевый агрегат	—	—	0,00003	57,14	—	—	0,001	77,66	0,001	0,001	64,51
карбонат	—	—	0,00003	1,42	—	—	0,003	4,85	0,002	0,002	6,45
пирит	0,02	99,00	0,0002	42,14	—	—	0,002	5,82	0,004	0,004	19,32
шлам	—	—	0,00001	—	—	—	0,001	11,65	0,001	0,001	9,67
хлорит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кварциты:											
кварцевый агрегат с примесью серицита	0,0006	75,56	0,00018	35,66	—	—	0,005	91,47	—	—	—
пирит	0,003	15,31	0,006	35,55	0,05	65,62	0,0004	0,2	—	—	—
сфалерит	0,0003	0,46	0,003	11,11	—	—	0,0001	0,04	—	—	—
шлам	0,001	7,55	0,0008	17,77	1,0	40,90	0,004	8,24	—	—	—
халькопирит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
галенит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
барит	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кварц-серицитовая порода:											
кварц-серицитовый агрегат	0,0012	57,6	0,00011	30,14	0,05	61,3	0,0085	66,9	0,001	0,001	40,0
хлорит	0,00065	1,7	0,0001	3,1	0,05	30,8	0,03	17,0	0,0015	0,0015	19,3
пирит	—	38,3	—	61,7	—	—	—	0,8	—	—	31,05
шлам	—	4,9	—	4,15	—	—	—	—	—	—	—
халькопирит	—	—	—	—	—	—	—	15,2	—	—	9,4

анализом; Mo, Co, Ag, Ba, V и Ni — приближенно-количественным спектральным анализом.

В результате было установлено, что в «фоновых» андезито-дацитах главным минералом-концентратором меди, свинца, цинка, кобальта, молибдена, серебра и никеля является пирит (накопление в 40—90 раз по сравнению с исходной породой). Однако к основным минералам-носителям элементов-индикаторов относится серицит, составляющий только 14% веса породы, но содержащий до 68% меди, свинца, молибдена, кобальта и серебра. Значительная часть цинка, молибдена, бария, ванадия (до 68%) связана с полевыми шпатами, слагающими до 60% веса породы.

В гидротермально измененных туфобрекчиях кварцевых альбитофиринов и в брекчиях дацитового ряда основным минералом-концентратором меди, цинка, свинца, молибдена, кобальта, серебра, мышьяка и никеля является также пирит, хотя его содержание в породе не превышает 0,25%. Концентрация указанных элементов в пирите в 6—45 раз выше, чем в породе. В карбонатах также концентрируются медь, свинец, цинк, молибден, серебро (в 2—18 раз), но основным носителем элементов-индикаторов являются тонкозернистые серицит-хлорит-эпидотовые и кварц-серицит-хлоритовые агрегаты, содержащие до 84% от валового количества этих элементов в породе.

В серицит-кварцевой породе пирит (около 3% от веса породы) также служит главным минералом-концентратором, связывающим до 62% цинка, свинца, кобальта и до 20% меди, никеля, молибдена. С серицит-кварцевым агрегатом (около 80% веса породы) связано основное количество (до 79%) меди, молибдена, никеля и вольфрама. Карбонат (1,8% веса породы) является минералом-носителем индия и свинца (до 26%).

В кварцитах минералами-концентраторами меди, цинка, свинца и бария являются их собственные минералы — халькопирит, сфалерит, галенит, барит. В кварце, составляющем около 85% веса породы, содержится до 91% молибдена, ванадия и свинца. Пирит (2,6% веса породы) является минералом-носителем мышьяка и кобальта.

В кварц-серицитовых породах основным минералом-концентратором меди служит халькопирит, в то время как значительная часть (от 35 до 74%) меди, свинца, кобальта, молибдена, никеля и серебра находится в пирите.

Таким образом, основным минералом-концентратором меди, свинца, цинка, молибдена, кобальта, серебра, мышьяка и никеля в ореолах Гайского месторождения является пирит, и только во внутренних зонах ореолов — в кварцитах и кварц-серицитовых породах — основную роль концентраторов меди, цинка и свинца приобретают их собственные минералы. Минералом-концентратором бария является барит; цинк, ванадий и никель концентрируются также в хлоритах; медь, свинец, цинк, молибден и серебро — в карбонатах и молибден, кобальт — в серицитах.

Этот вывод подтверждается также данными по распределению элементов-индикаторов в тяжелых, легких фракциях пород и в пиритовых концентратах.

Легкая фракция рудовмещающих пород состоит из обломков серицита, кварца, серицит-кварцевых тонкозернистых агрегатов, некоторого количества хлорита, карбонатов и мелких кристалликов пирита. Содержание элементов в легких фракциях не превышает таковое в исходных пробах: для меди, свинца, серебра, кобальта они гораздо ниже, а для цинка, молибдена, никеля ниже или близки к исходным содержаниям. Тяжелые фракции составляют от 0,8 до 19,6% от общего веса пробы исходной породы. Они состоят в основном из обломков агрегатов серицита, хлорита и кварца, импрегнированных пиритом, иногда в сростках с халькопиритом, сфалеритом и галенитом. Содержание пирита достигает 63% от веса фракции. В пиритовых концентратах пи-

рит составляет 95—99% объема пробы, иногда присутствуют халькопирит, сфалерит и очень редко галенит и незначительно порообразующие минералы. Полученные данные по распределению элементов-индикаторов в перечисленных фракциях кислых и основных пород представлены на гистограммах (рис. 19). Из них видно, что по величинам абсолютной концентрации элементов тяжелые фракции и пириты резко отличаются, но характер относительного (по сравнению с исходными пробами) накопления элементов в тяжелых фракциях и пиритах одинаков: степень относительного обогащения тяжелых фракций и пиритов всеми элементами-индикаторами растет с понижением их содержаний в исходных пробах.

Отмеченные особенности концентрации элементов в пиритах и тяжелых фракциях подтверждают вывод о ведущей роли пирита как минерала-концентратора большинства элементов-индикаторов. Более высокие содержания меди, цинка, серебра и молибдена в тяжелых фракциях высокоаномальных проб, по сравнению с содержаниями их в пиритах, подтверждают наличие во внутренних зонах ореолов и собственных минералов этих элементов.

Проведенное изучение балансов распределения элементов-индикаторов в рудовмещающих породах, а также в отдельных фракциях этих пород определенно показывает, что во внешних зонах ореолов элементы-индикаторы связаны с тонкозернистыми агрегатами серицита, хлорита, кварца и эпидота, слагающими преобладающую массу измененных пород. Во внутренних зонах ореолов основными минералами-носителями, помимо агрегатов кварца, серицита и хлорита, являются пириты, а для меди, свинца, цинка и бария — собственные минералы. Подчеркивая приуроченность основных количеств элементов-индикаторов рудовмещающих пород в ореоле к тонкозернистым агрегатам серицита, хлорита и кварца, необходимо учитывать, что при детальном просмотре под бинокляром и при микроскопическом изучении в этих агрегатах всегда устанавливается тонкая примесь пирита.

Резюмируя все это, можно утверждать, что главной формой нахождения халькофильных элементов-индикаторов (Cu, Zn, Pb, Ag), а также молибдена и кобальта в эндогенных ореолах являются сульфиды — пирит и частично собственные минералы, присутствующие в породах в виде микроскопической и субмикроскопической вкрапленности.

Связь ореолов с гидротермальным изменением пород. Гидротермально измененные породы Гайского месторождения детально изучались Г. Н. Пшеничным (1966), Н. А. Сибирской и Н. А. Перижняк (1966) и другими. Породы месторождения, как и всего района, претерпели зеленокаменный региональный метаморфизм, благодаря чему в них получили развитие эпидот-хлоритовая, кварц-пумпеллитовая и пренитовая минеральные ассоциации, нередко пространственно совмещенные. На фоне регионально метаморфизованных пород выделяется локальная зона гидротермальных изменений, к которой пространственно приурочены рудные залежи месторождения. Эти гидротермальные изменения широко проявлены в рудовмещающих породах андезито-дацитового комплекса, а также в породах вышележащей андезито-базальтовой толщи.

Рудные тела месторождения тесно ассоциируют с гидротермально измененными породами и метасоматитами, представленными вторичными кварцитами и их серицит-кварцевыми и кварц-серицитовыми разновидностями. Естественно, что эндогенные геохимические ореолы, являясь одной из форм околорудных изменений, пространственно тесно связаны с измененными породами. При сопоставлении их пространственного положения отмечается, что геохимические ореолы, обычно выходят за пределы макроскопически выделяемых зон гидротермально измененных пород, но находятся в породах, затронутых гидротермальными про-



Рис. 19. Гистограммы относительного обогащения тяжелых фракций и пиритов из ореолов Гайского месторождения.
1 — тяжелая фракция, 2 — пириты; а — основные разности пород, б — кислые разности пород

цессами и содержащими такие новообразования, как кварц, серицит, хлорит, кальцит и альбит. Распределение элементов-индикаторов в ореолах находится в зависимости от типа изменения пород. В частности, поля максимальных концентраций меди, цинка, свинца, молибдена, кобальта приурочены к кварц-серицитовым породам. Особенно тесная пространственная связь с последними устанавливается для ореолов молибдена и кобальта. При этом характерно, что ореолы меди, цинка и свинца с глубиной выклиниваются, а ореолы молибдена и кобальта, наоборот, увеличиваются в соответствии с расширением полосы метасоматитов по падению рудоконтролирующих структур. Показательно распределение ванадия в околорудном пространстве. Наблюдается его вынос из зон кварцевых метасоматитов около или ниже рудных тел и накопление в более верхних зонах вдоль основных рудоконтролирующих структур.

На генетическую связь ореолов с околорудными гидротермальными изменениями пород указывают изложенные выше данные о формах нахождения и особенностях распределения элементов-индикаторов в рудовмещающих породах. Основные количества элементов-индикаторов связаны в них с новообразованными минералами — серицитом, хлоритом, кварцем, пиритом. Это говорит о наличии тесной генетической связи между образованием ореолов и гидротермальными изменениями пород. И те и другие являются продуктами единого процесса рудообразования.

Влияние физико-механических свойств пород на развитие ореолов. Как неоднократно отмечалось выше, особенности пространственного положения эндогенных ореолов в изученных разрезах определяются как структурными, так и литологическими факторами. Влияние последних выражается в приуроченности полей ореолов к гидротермально измененным породам кислого состава, в явлениях экранирования ореолов породами надрудной андезито-базальтовой толщи, в «стерильности» брекчий пород дацитового ряда (брекчий «НГ») и т. п. Главную роль в этом наряду с химическим и минеральным составом имеют физико-механические свойства пород, в особенности их эффективная пористость, которая во многом определяет проницаемость пород. С целью проверки этого положения были проведены лабораторные определения эффективной пористости пород на 57 образцах (табл. 19).

Т а б л и ц а 19

Эффективная пористость пород Гайского месторождения

Породы	Число образцов	Эффективная пористость, %		
		от	до	средняя
Брекчий пород дацитового ряда	8	0,02	0,06	0,04
Плагноклазовые порфириды, габбро-диабазы	17	0,2	1,01	0,6
Туфы, туфобрекчий диабазов, туфы смешанного состава	13	0,4	1,04	0,72
Кварцевые альбитофиры, их туфы, брекчий андезит-дацитов и дацитов	12	0,5	2,39	1,45
Кварц-серицитовые, кварц-хлорит-серицитовые породы	7	0,9	3,23	2,06

Из приведенных данных видна резкая дифференциация пород месторождения по величине их эффективной пористости. Наиболее низкой величиной (0,04%) обладают окварцеванные брекчий пород дацитового ряда, это и объясняет их «стерильность» в отношении ореолов. Породы основного состава имеют эффективную пористость в 2 раза

более низкую, чем породы кислого ряда. Максимальной эффективной пористостью (2%) обладают кварц-серицитовые и кварц-хлорит-серицитовые породы. Таким образом, проведенные исследования подтверждают тезис о большом влиянии проницаемости пород на формирование ореолов.

Выводы

1. На Гайском месторождении выявлены и изучены эндогенные геохимические ореолы меди, цинка, свинца, серебра, бария, мышьяка, молибдена, кобальта, ванадия. Они имеют значительные размеры: по простиранию более 4 км, по ширине 0,5—0,8 км, по падению рудоконтролирующих структур прослежены на 1,5—2 км (около 1 км над рудными телами и до 0,5 км в подрудных сечениях). Размеры и морфология ореолов, развивающихся около рудных тел, обуславливаются положением боковых ограничивающих разломов (Центрального, Восточного и Западного) и положением экранирующих блоков слабо проницаемых пород (брекчий пород дацитового ряда, габбро-диабазов, плагиоклазовых порфиритов, туфоосадочных пород).

2. Эндогенные ореолы развиваются на значительное расстояние от рудных тел вдоль рудоконтролирующих нарушений и фиксируются во всех типах пород, проникая в породы надрудной экранирующей андезит-базальтовой толщи (туфы альбитофиров, плагиоклазовые порфириды) и в субвулканические габбро-диабазы и кварцевые порфириды, экранирующие рудные тела, на расстояние более 200 м. На распределение элементов в ореолах большое влияние оказывают плоскости контактов пород различного состава (контакты даек, туфогенно-осадочных прослоев и т. д.), в которых обычно происходит накопление рудных элементов. Распространение ореолов в околорудном пространстве во многом определяется эффективной пористостью пород.

3. В строении эндогенных ореолов Гайского месторождения выявлена отчетливая вертикальная зональность по падению рудоконтролирующих и рудовмещающих структур, которая выражается в преимущественном накоплении бария, серебра, свинца и цинка в надрудных сечениях ореолов, а кобальта и молибдена — в подрудных. Ореолы меди развиваются симметрично относительно рудных тел. Зональность проявляется в следующем расположении зон максимальной концентрации основных элементов-индикаторов в ореолах (снизу вверх): Co , $\text{Mo} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Pb}$, $\text{Ag} \rightarrow \text{Ba}$ и в изменении коэффициента зональности (K_z) от 0,01—0,5 в подрудных зонах ореолов до 2—10 и более в надрудных.

4. Основной формой нахождения халькофильных элементов-индикаторов (медь, цинк, свинец, серебро), а также молибдена и кобальта в эндогенных ореолах являются сульфиды (пирит и частично собственные минералы меди, цинка и свинца). Они присутствуют в породах в виде микроскопической и субмикроскопической вкрапленности в ассоциации с новообразованными гидротермальными минералами — кварцем, серицитом, хлоритом и карбонатами.

5. Эндогенные геохимические ореолы элементов-индикаторов пространственно и генетически тесно связаны с гидротермально измененными породами. Поля высокоаномальных концентраций меди, цинка, свинца, молибдена, кобальта совпадают с кварц-серицитовыми породами и кварцитами, особенно тесная связь проявлена для ореолов молибдена и кобальта. Характерен вынос ванадия из зон кварцитов около и ниже рудных тел и накопление его в более верхних зонах. Геохимические ореолы распространяются далеко за пределы макроскопически выделяемых зон околорудного гидротермального изменения пород.

6. Выявленные на Гайском месторождении закономерности состава и строения эндогенных геохимических ореолов могут эффективно ис-

пользоваться при геохимических поисках скрытых медноколчеданных месторождений в районе этого месторождения и в других районах Южного Урала.

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ИЗУЧЕНИЯ, ПОИСКОВ И ОЦЕНКИ ЭКЗОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТАНТАЛА

Известно, что в зарубежных странах основная добыча тантала осуществляется из экзогенных месторождений — кор выветривания и россыпей переотложенных тантало-ниобатов.

Во многих регионах СССР имеются перспективы обнаружения подобных месторождений тантала. Частично эти перспективы в таких регионах, как Украина, Урал, Казахстан, Кольский полуостров, Восточная Сибирь, уже реализованы или реализуются. Между тем проводящиеся в настоящее время поиски и разведка экзогенных месторождений тантала часто осуществляются без необходимых знаний специфики объекта поисковых работ, отчетливого представления об особенностях его изучения и оценки.

В последние годы авторами и другими сотрудниками ИМГРЭ (Т. Ф. Бойко, А. М. Болотов, В. В. Бурков, Е. И. Подпорина, А. А. Тарасов) изучались конкретные рудопроявления тантала экзогенного типа на территории СССР. Обобщение и анализ полученных материалов позволяет наметить самые общие закономерности геологического образования экзогенных месторождений тантала, которые могут быть использованы при поисках и разведке в качестве поисковых признаков или оценочных критериев.

Экзогенные месторождения тантала* в сущности всецело представлены рыхлыми осадочными образованиями, которые по способу своего происхождения разбиваются на две большие группы: 1) коры выветривания (главным образом, химического), представляющие собой остаточные россыпи, в которых тантало-ниобаты не претерпели сколько-нибудь горизонтального перемещения; 2) переотложенные россыпи, в которых материал исходных пород подвергался переносу на то или иное расстояние.

Исходным материалом для образования танталоносных кор выветривания и переотложенных россыпей могут служить эндогенные рудопроявления тантала и ниобия нескольких генетических типов: гранитные пегматиты, субщелочные граниты, лопаритоносные нефелиновые сиениты, танталоносные карбонатиты, танталоносные апограниты, пироклорсодержащие щелочные сиениты и связанные с ними альбититы.

Некоторые поисково-оценочные критерии экзогенных месторождений тантала

Когда несколько лет тому назад впервые были обобщены сведения о геологических особенностях образования зарубежных месторождений кор выветривания, стало очевидным, что все они являются, во-первых, гумидными и, во-вторых, очень юными по возрасту, поскольку процессы химического выветривания в них продолжаются и в наши дни в условиях влажного тропического климата (Африка, Южная Америка, Австралия). Исходя из этих факторов, для территории нашей страны некоторыми исследователями даже был сделан отрицательный вывод о возможности образования у нас крупных экзогенных месторождений тантала. Однако к настоящему времени во многих районах СССР установлено значительное распространение погребенных кор выветривания

* Имеются в виду как собственно танталовые, так и тантало-ниобиевые месторождения.

мезозойского, третичного и раннечетвертичного возраста, когда значительные области нашей территории характеризовались условиями гумидного климата. Что же касается россыпей, то, например, лопаритно-носные прибрежно-озерные россыпи недавно были обнаружены за Полярным кругом в условиях морозного выветривания. Поэтому нет никаких противопоказаний для образования экзогенных месторождений тантала на всей территории СССР; они могут быть выявлены везде, где имелись эндогенные рудопроявления этого металла.

Для поисков переотложенных россыпями тантало-ниобатов важно знать максимально возможные расстояния их переноса. Анализ зарубежных и отечественных материалов (А. М. Болотов, В. И. Пятнов, Т. Ф. Бойко, В. В. Бурков и др.) в этом отношении показывает, что танталит-колумбит, как правило, не встречается от коренного источника далее 1,5—2 км, в редких случаях далее 4 км. На большем расстоянии от коренного источника он истирается настолько, что становится практически неизвлекаемым.

Намечается такой ряд тантало-ниобатов в последовательности уменьшения дальности их переноса: эвксенит, фергусонит, лопарит, колумбит, танталит, пирохлор, микролит, гатчеттолит. В целом дальность переноса при прочих равных условиях возрастает с уменьшением удельного веса и хрупкости минералов, увеличением их твердости, размеров выделений и стойкости к агентам химического выветривания.

Минералы, абсолютно устойчивые в коре химического выветривания, неизвестны. Однако степень их устойчивости и характер изменений, которые они претерпевают при выветривании, не одинаковы.

Из числа тантало-ниобатов, сравнительно хорошо изученных в условиях коры выветривания, наиболее устойчив к воздействию агентов выветривания танталит-колумбит. Тем не менее при интенсивном процессе химического выветривания поверхность кристаллов танталит-колумбита становится матовой, в них возникает интенсивная трещиноватость и многочисленные каверны, появляются налеты гидроокислов железа и марганца. В результате этого, даже при весьма легком механическом воздействии, такие кристаллы рассыпаются в тончайшую пыль и танталит-колумбит становится практически не извлекаемым при гравитационных способах обогащения руд.

Микролит и пирохлор в подобных условиях еще менее устойчивы, так как довольно быстро растрескиваются и затем разрушаются ввиду выщелачивания из их кристаллической решетки натрия и других элементов.

Самым неустойчивым в условиях химической коры выветривания оказывается гатчеттолит, в котором еще на ранней стадии выветривания происходит окисление четырехвалентного урана до шестивалентного, что приводит к изменению окраски минерала от темно-бурой и черной до желтой и оранжевой и способствует возникновению в кристаллах тончайшей сети трещин, создавая благоприятную обстановку для выноса урана, натрия и других элементов. Ю. А. Капустиным установлен также преимущественный вынос из гатчеттолита ниобия по сравнению с танталом. Так, в одном из массивов карбонатитов Кольского полуострова отношение тантала к ниобию в гатчеттолите из коры выветривания составляет 2,5, тогда как в этом же минерале из первичных руд указанное отношение равно 4—7.

Для ориентировочной оценки возможной степени выветрелости тантало-ниобатов важно знать относительную степень их устойчивости по сравнению с другими акцессорными и главными минералами, распространенными в соответствующих исходных породах. Для гранитов и гранитных пегматитов можно наметить следующий примерный ряд устойчивости минералов в условиях химической коры выветривания (в порядке уменьшения): кварц, циркон, касситерит, колумбит, тан-

талит, турмалин, берилл, ильменит, мусковит, биотит, микроклин, олигоклаз, альбит, пироклор, микролит, редкоземельные плумбопироклор и тантал-пироклор, гатчеттолит. В отдельных случаях некоторые минералы могут изменять свое положение в этом ряду в зависимости от вариаций их химического состава, размеров выделений и других причин. Например, натриевые бериллы даже в пегматитах, сравнительно слабо затронутых выветриванием, уже несут явные следы химического воздействия, в то время как слабощелочные бериллы довольно хорошо сохраняются в каолин-гидрослюдистой зоне коры выветривания.

Сохранность минералов также зависит от стадии и интенсивности процессов выветривания. Танталит-колумбит в гидрослюдистой зоне коры выветривания не претерпевает каких-либо существенных изменений, а в каолиновой зачастую очень сильно разрушен. В зоне карбонатной сыпучки коры выветривания карбонатитов пироклор вполне устойчив и даже гатчеттолит еще сохраняет свои кристаллографические формы. В зоне же охр последний теряет минералогическую индивидуальность, а пироклор часто растрескивается и разрушается до пылеобразного состояния.

Для изучения геохимии гипергенеза, а также для практики поисков и оценки экзогенных месторождений тантала не менее важно знать, происходит ли обогащение танталом и тантало-ниобатами при образовании коры выветривания и переотложенных россыпей.

Имеющийся аналитический материал по разведке кор химического выветривания пегматитов, гранитов и карбонатитов во всех случаях однозначно указывает на обогащение танталом коровых образований по сравнению с исходными породами, поскольку многие тантало-ниобаты довольно устойчивы в условиях химического выветривания, а тантал, высвобожденный из разрушенных породообразующих или других неустойчивых минералов, главным образом сорбируется глинами и различными гипергенными новообразованиями и в своей большей части остается на месте. Для кор по пегматитам и гранитам это обогащение может достигать 1,5—1,8-кратного, по карбонатитам — даже 3—4-кратного размера. Например, среднее содержание Ta_2O_5 в коре выветривания пегматитов одного из районов Урала, представленной гидрослюдисто-каолиновой и дресвяно-гидрослюдистой зонами, составляет 0,0088%, а коренные пегматиты на горизонте 20 м ниже коры содержат всего 0,0075% Ta_2O_5 (среднее по нескольким сотням проб), т. е. кора по сравнению с коренными пегматитами обогащена танталом на 15%. В корах выветривания одного из карбонатитовых массивов Сибири содержание Ta_2O_5 составляет 0,010—0,020%, тогда как в коренных рудах оно не превышает 0,003—0,005%, т. е. наблюдается обогащение кор в 3—4 раза.

Изменение содержания тантало-ниобатов в коре выветривания почти всецело определяется индивидуальной устойчивостью каждого из них. В случае образования химической коры выветривания по материнским породам, в которых тантало-ниобаты представлены танталитом, колумбитом и фергюсонитом или эвксенитом, из-за выноса легкорастворимых веществ и уменьшения веса породы происходит обогащение этими довольно устойчивыми к выветриванию минералами по меньшей мере на столько, на сколько стал ниже объемный вес породы. По-видимому, что наибольшее абсолютное обогащение должно наблюдаться в верхней каолиновой зоне, измененной наиболее интенсивно и характеризующейся наименьшим объемным весом.

На извлечение перечисленных тантало-ниобатов влияет также степень их выветрелости и полнота высвобождения от породообразующих минералов. В верхней наиболее проработанной каолиновой зоне тантало-ниобаты сильно трещиноваты, легко рассыпаются; в нижней дресвянистой зоне из-за неполного вскрытия тантало-ниобатов извлечение их

также понижается. Например, А. С. Таланцев установил, что самое высокое извлечение колумбита — 75—95% от всего его количества — наблюдается в промежуточной гидрослюдистой зоне коры выветривания пегматитов; в верхней же каолиновой зоне оно падает до 35—60% из-за большой выветрелости данного минерала, а в нижней дресвянистой — до 20—65% ввиду его неполного вскрытия.

Поскольку при обогащении коренных руд пегматитов и гранитов извлечение танталит-колумбита тоже составляет всего лишь 30—60%, в целом извлекаемое содержание сравнительно устойчивых тантало-ниобатов в коре выветривания обычно увеличивается по сравнению с исходными породами на 15—75%.

Извлекаемые содержания гатчеттолита, микролита в коре иногда понижаются по сравнению с коренной рудой из-за их сильного разложения, несмотря на резкое увеличение валового содержания тантала.

При образовании переотложенных россыпей тантало-ниобатов также происходит обогащение их по сравнению с исходными породами. Примером этого являются колумбитовые россыпи прибрежно-морского генезиса на Украине. Содержание колумбита в отдельных пробах по этой россыпи достигает 1,5—15 кг/т, когда как пробы по материнским гранитам не показывают более 0,5—0,7 кг/т (данные А. М. Болотова и К. И. Розанова). Другим примером обогащения россыпей тантало-ниобатами являются древние метаморфизованные базальные гравелиты, образованные при размыве некоторых гранитных массивов Урала. По данным С. С. Щербина и В. А. Хвостовой, содержание Ta_2O_5 в горизонте таких гравелитов составляет 0,008—0,0015% (в основном за счет ильменорутила и эвксенита), в то время как материнские граниты содержат ее лишь в количестве нескольких тысячных долей процента.

Таким образом, при образовании россыпей тантало-ниобатов, так же как циркон-ильменитовых и касситеритовых, происходит многократное обогащение этими тяжелыми минералами по отношению ко всему объему перемытых пород. Поэтому, когда не имеется существенного разубоживания пустыми породами, россыпи могут быть богаче материнских пород в несколько раз. А отсюда для случая колумбитоносных (или содержащих другие тантало-ниобаты) гранитов можно сделать важный вывод, что они уже при содержании до 50—100 г/т тантало-ниобатов могут явиться хорошим источником россыпей, если последние образуются на размываемом массиве или в непосредственной близости от него.

Поэтому вывод некоторых исследователей о том, что танталоносные коры выветривания и переотложенные россыпи тантало-ниобатов могут образовываться только в связи с такими эндогенными рудопроявлениями тантала, которые имеют промышленное или близкое к промышленному содержание его в коренных рудах, нам представляется неверным. Он неоправданно сужает круг охватываемых поисками объектов и сильно занижает перспективы выявления экзогенных месторождений этого металла.

Из геохимических критериев необходимо остановиться вкратце на следующих двух. Некоторые исследователи (Четырбоцкая, 1966 и др.) указывают на парагенезис тантала с оловянной и даже вольфрамовой минерализацией. Однако этот тезис требует значительного уточнения и ограничения. Колумбит-танталитовая минерализация имеет гораздо более широкий диапазон распространения в земной коре, нежели касситеритовая. Поэтому можно уверенно утверждать, что в металлогенической провинции, богатой оловом (притом представленной кварц-касситеритовой), всегда должна быть и танталовая минерализация, обратное заключение совсем не обязательно. Танталит-колумбит может и не сопровождаться касситеритом, поскольку, например, существуют крупные танталовые пегматитовые провинции, в которых касситерит

является минералогической редкостью (Кольский полуостров, Средний и Южный Урал, Монгольский Алтай и др.).

В пределах тантало-оловоносных пегматитовых провинций танталит-колумбит также пользуется гораздо более широким распространением, чем касситерит. В таких редкометальных провинциях любая пегматитовая жила содержит то или иное количество танталит-колумбита, тогда как касситерит встречается далеко не во всех жилах. При этом его распределение гораздо неравномернее, чем танталит-колумбита. Если среднее содержание касситерита в отдельных жилах пегматитов нередко достигает 0,05—0,70%, то средняя концентрация Ta_2O_5 (в целом на жилу) никогда не превышает 0,03—0,05%. Жилы, очень богатые оловом, могут быть бедны танталом.

Для гранитов в пределах одной и той же тантало-оловоносной провинции также более характерно раздельное обогащение одних массивов касситеритом, а других — колумбитом. Что касается вольфрама, то гранитные пегматиты им, как правило, исключительно бедны (Гинзбург, 1956). Один и тот же гранитный массив тоже не бывает носителем одновременно вольфрамовой и танталовой минерализации. Наличие в вольфрамите почти постоянной, но всегда небольшой (не выше нескольких десятых долей процента) примеси тантала не может опровергнуть этого тезиса.

Сказанное теоретически вполне объяснимо. Поскольку танталовая и оловянная (вольфрамовая) минерализация образуются на самостоятельных стадиях рудогенеза, их руды разграничиваются не только во времени, но и в пространстве. Понятно, что в каких-то случаях наложения и совмещения стадий рудогенеза они могут и соседствовать друг с другом, но такие явления не могут быть правилом. И наконец, совсем не характерны олово и вольфрам для щелочного процесса (Герасимовский, 1968). В экзогенных месторождениях тантала, связанных с лопаритоносными нефелиновыми сиенитами, карбонатитами или щелочными сиенитами, сколько-нибудь заметных концентраций минералов олова или вольфрама не выявлено.

Все это позволяет констатировать, что тантало-ниобаты в природе имеют гораздо более широкий диапазон распространения по сравнению с касситеритом и вольфрамитом (шеелитом), что вполне согласуется с кларками тантала, олова и вольфрама (Виноградов, 1962), однако никогда тантал не достигает в месторождениях такой высокой концентрации, как вольфрам и олово.

Таким образом, отсутствие в данной провинции, рудном поясе или поле касситерита, а тем более вольфрамита (шеелита) не может рассматриваться как отрицательный признак на тантал. Но присутствие касситерита, к тому же зачастую образующего по сравнению с тантало-ниобатами более высокие концентрации, может использоваться как положительный поисковый признак на тантал (в данной редкометальной провинции, пояса, поля, но не массива или месторождения).

Для кор выветривания, образованных за счет субщелочных гранитов или карбонатитов, в качестве другого геохимического поискового признака могут служить радиоактивные аномалии, поскольку в исходных породах содержатся значительные количества урана и тория в виде гатчеттолита, ураноторита, ферриторита и др. Несмотря на то, что урано-ториевые минералы в условиях коры выветривания разрушаются, радиоактивные элементы в своей большей части остаются на месте благодаря их сорбции различными глинистыми минералами и появлению гипергенных минералов с ураном и торием.

При оценке месторождений танталоносных кор выветривания определенное своеобразие приобретает использование отношения ниобия к танталу. Хорошо известно, что, например, в пегматитах, апогранитах, карбонатитах, чем ниже отношение ниобия к танталу, тем больше

абсолютное содержание в них тантала. Поэтому низкое отношение ниобия к танталу является положительным критерием при оценке как коренных месторождений, так и кор выветривания на них. Однако в последнем случае иногда и довольно высокое отношение ниобия к танталу может играть положительную роль. Дело в том, что при валовом содержании Ta_2O_5 в коре выветривания ниже 0,003% существует опасность, что весь или почти весь тантал находится в неизвлекаемой форме (рассеян в породообразующих минералах и образует субмикроскопические выделения среди них). В этом случае единственно, что может «спасти» тантал от полного рассеяния, так это высокое содержание ниобия, которое способствует появлению извлекаемого колумбита (или другого ниобата), хотя отношение в последнем к танталу будет низкое.

Из других минералогических критериев оценки танталоносных кор выветривания, практически важных при их полевом изучении, можно указать на следующие: положительным показанием на повышенное содержание тантала являются серые и темные тона окраски кварца, наличие крупных выделений его (блоков и ядер), наличие мелких выделений зеленых тонов окраски мусковита, особенно гнезд ярко-зеленой чешуйчатой разновидности (мусковит при выветривании обесцвечивается, поэтому основным положительным показателем следует считать его нахождение в форме гнезд).

Обнаружение биотита (или его реликтов) в коре выветривания пегматитов является отрицательным признаком на тантал, так как биотитсодержащие пегматиты очень бедны танталатами. Наоборот, реликты этой слюды в коре выветривания танталоносных апогранитов уже являются положительным признаком, поскольку это указывает на сравнительно низкий эрозионный срез гранитного массива, на котором зона лепидолит-микроклин-альбитового апогранита с неустойчивым в условиях коры выветривания микролитом сменяется зоной двуслюдяного гранита с колумбитом.

Наличие берилла, как известно, довольно хорошо сохраняющегося в коре выветривания пегматитов, также является положительным признаком на тантал. При этом для жил одного и того же поля существует строгая зависимость: чем больше в них берилла, тем больше и танталит-колумбита.

Наряду с перечисленными при поисках танталоносных кор выветривания редкометалльных пегматитов, гранитов и карбонатитов полностью применимы все те поисково-оценочные критерии, которые используются при поисках коренных руд этих генетических типов месторождений (Солодов, 1962; Беус и др., Апельцин и др., 1968; Гинзбург, Эпштейн, 1968).

О методике разведки

К разведке переотложенных россыпей тантало-ниобатов вполне применимы достаточно хорошо апробированные практикой основные методические положения разведки россыпей золота, касситерита и т. п. А основные методические положения разведки коровых месторождений могут быть сформулированы исходя из опыта разведки соответствующих коренных руд, по которым образовалась кора выветривания, с учетом опыта изучения и освоения россыпей близкого профиля. Поэтому здесь мы ограничимся лишь предостережением от повторения тех, на наш взгляд, ошибок и упущений, которые выявились к настоящему времени при разведке экзогенных месторождений тантала.

При разведке кор выветривания на редкометалльных пегматитах обнаруживается тенденция к излишней детализации и чрезмерно большой густоте разведочной сети. Если при разведке коренных месторождений наряду с другими решаются и такие задачи, как выбор мест заложения различных капитальных выработок, околошахтного хозяйства и т. п.,

проходка и строительство которых иногда стоит дороже всей разведки, изучение кор выветривания на пегматитах преследует гораздо более простые цели. Главная задача разведочных работ в этом случае заключается в установлении руды и горной массы, чтобы определить производительность будущего рудника, наметить примерные контуры карьера и размеры вскрыши. Выше было показано, что минимально среднее промышленное содержание Ta_2O_5 для подобных месторождений составляет всего 0,002—0,006%. Такая концентрация тантала может быть гарантирована практически в любом пегматитовом теле, если оно находится в пределах поля редкометалльных (а не слюдоносных, керамических или камерных) пегматитов, поэтому проходка густой сети разведочных выработок не имеет смысла.

Расстояние между канавами или профилями скважин при разведке кор на пегматитовых телах длиной в несколько сотен метров, на наш взгляд, не должно быть меньше 80—100 м, а для жил длиной более 800—1000 м это расстояние может быть увеличено вдвое.

При разведке кор выветривания гранитов одного из рудопроявлений Казахстана принята сетка колонковых скважин 200×50 м.

В настоящее время при разведке кор выветривания как на пегматитах, так и на гранитах длина борздовых проб по канавам и керновым по колонковым скважинам всеми разведочными организациями принимается равной 1 м. При мощности пегматитовых тел и коры выветривания, исчисляемой обычно десятками метров, такая ограниченная длина секций проб ничем не оправдана и приводит лишь к излишнему увеличению числа проб и анализов, а следовательно, и удорожанию разведки, увеличению ее сроков. Очевидно, что длину проб в этом случае без какого-либо ущерба для разведочных работ и точности подсчета запасов можно увеличить по крайней мере до 3 м. При этом разумее, что пробы длиной не менее 3 м должны отбираться лишь по опробуемым интервалам монотонного структурно-минералогического и литологического облика. Иначе говоря, кора выветривания по разным структурно-петрографическим комплексам исходных пород, а также разные зоны вертикального профиля коры выветривания должны опробоваться самостоятельно, равно как и включения вмещающих пород мощностью более 0,5—1 м. Рекомендуемое увеличение длины проб до 3 м автоматически сокращает число проб и анализов в 3 раза со всеми вытекающими отсюда возможностями удешевления и ускорения разведочных работ. Сказанное относится только к корам выветривания. Длина проб по переотложенным россыпям вряд ли может быть более 1 м.

Исследование проб по коровым месторождениям удобнее производить не минералогически, как это сейчас принято повсеместно, а обычным химическим (или активационным) методом, поскольку необходимо производить подсчет запасов не извлекаемого минерала, а металла в недрах. Учет запасов в форме металла диктуется тем, что обогащение руд коровых месторождений вовсе не обязательно должно ориентироваться на гравитационные способы. Могут быть применены и флотация или другие методы, особенно в тех случаях, когда тантало-ниобаты под воздействием агентов химического выветривания частично или полностью разрушаются (коры на карбонатитах, субщелочных гранитах, апогранитах). Кроме того, химический анализ в целом гораздо проще и дешевле, тем более что минералогический анализ не освобождает разведчика от необходимости производить химическое анализирование тантало-ниобатов для определения отношения тантала к ниобию и абсолютного содержания в них этих металлов.

Нельзя согласиться с теми геологами, которые опасаются, что химические методы анализа недостаточны чувствительны для разведки коровых месторождений, бортовое содержание в которых иногда составляет всего 0,001—0,002% Ta_2O_5 . В настоящее время разработаны

и внедрены в практику высокочувствительные методы массовых анализов с пределом чувствительности 0,0005—0,001% Ta_2O_5 .

Тем не менее минералогический анализ не может быть исключен совсем, но такому анализу следует подвергать лишь объединенные пробы по различным участкам или отдельным скважинам.

Предлагаемая ниже схема подготовки проб к минералогическому анализу разрабатывалась на примере кор выветривания колумбитоносных гранитов Северного Казахстана и пегматитов Среднего Урала.

Породообразующими минералами в пробах кор выветривания гранитоидов и пегматитов являются кварц, полевые шпаты, слюды, амфиболы, хлорит. Акцессорные минералы: колумбит-танталит, циркон, циртолит, ксенотим, ильменит, рутил, анатаз, касситерит, топаз и др.

Подготовка проб к минералогическому анализу сводится к поискам такой рациональной схемы, которая позволила бы максимально сконцентрировать по возможности большее количество отдельных минералов. Для этого использовались такие физические свойства минералов, как удельный вес, магнитная восприимчивость, диэлектрическая проницаемость, растворимость в кислотах. Для выбора рациональной схемы анализа необходимо правильно отобрать режим отмучивания проб, растворения материала, растворение сопутствующих минералов, последовательное использование электромагнитных свойств минералов и их удельного веса. Очень важным для выбора схемы является первоначальное определение приблизительных количеств минералов, слагающих пробы.

Особо следует подчеркнуть, что при подготовке проб к анализу полностью исключается какое-либо дробление материала во избежание переизмельчения танталит-колумбита, который в корях выветривания, как уже сказано, становится весьма хрупким.

Подготовка проб к минералогическому анализу в основном сводится к следующему.

1. Обесшламливание проводилось в гидроциклоне, в конусах либо вручную в тазах. Полученные шламы поступали на химический анализ.

2. Классы крупности +2, +1, +0,5 мм не обрабатывались, поскольку их выборочный анализ показал отсутствие в них тантало-ниобатов.

3. Сокращение (с помощью делителя Джонса) проводилось в случаях, если отдельные классы крупности по весу составляли более 0,7—0,8 кг. Навески имели вес в среднем 0,3—0,5 кг.

4. Электромагнитная сепарация проводится на электромагните Окунева при силе тока 5,5—6 а. Расстояние между полюсами магнитов 1,0 см. Рабочий столик от магнита находится на расстоянии 5 мм.

5. Разделение в тяжелой жидкости проводилось в бромформе (уд. вес 2,9) в чашечках либо в стаканах. Очень эффективна «доводка» в бромформе, позволяющая выделить минералы с удельным весом 3,2—4. Эта операция проводится также в чашечках.

В отдельных случаях применялось обогащение фракций с колумбитом в жидкости Клеричи, что позволяло выделять 98—99%-ный концентрат колумбита для отборки чистой мономинеральной фракции на химический и рентгеноструктурный анализы.

6. В качестве дополнительных операций при обработке проб вводится: растворение в соляной кислоте (концентрация 1:1) гидроокислов железа или ильменита. Время растворения (кипячения) в первом случае 15—20 мин; время частичного или полного растворения ильменита — от 2 до 4—5 ч. Иногда необходимо получение «оловянного зеркала» на касситерите, для чего всю фракцию или взвешенную ее часть заливают на цинковой пластинке соляной кислотой (1:1) и по количеству покрытых серебряным налетом зерен определяют содержание касситерита. Следует отметить, что касситерит иногда покрывается пленкой только после 2—3-разового заливания соляной кислотой.

7. Просмотр фракций и определение содержания минералов под бинокляром проводился методом «полей» и подсчета на 500 зерен с учетом их удельного веса по методике В. В. Ляховича (1964, 1966).

8. Для подведения баланса распределения элементов в пробах проводились химические анализы на тантал и ниобий всех проб, песковых частей шламов, средних навесок по всем классам крупности, а также всех минералов.

Колумбит в пробах Северного Казахстана представлен четко выраженными таблитчатыми кристаллами, вытянутыми по оси «а» и их обломками, часто сохраняющими «головки» зерен — комбинация граней (111) (010) (130). Отмечались двойники по (201) в виде пластинок с перистой штриховкой, параллельной (110). Спайность по (100) ясная. Излом раковистый до неровного. Цвет минерала черный; в тонких краях зерна просвечивают красновато-бурым цветом. Встречаются зерна колумбита, покрытые коричневатой корочкой гидроокислов железа. Иногда эта корочка сохраняет характерные призматические формы и штриховку кристаллов колумбита. Характерно изменение зерен и кристаллов колумбита в пробах в зависимости от взятия их по разрезу (по глубине скважин). На глубине около 100 м в исходном граните зерна колумбита имеют блестящую ровную поверхность с сильным металлическим блеском. Часто отмечается индигово-синеватая побежалость. Выше по разрезу, в дресвянистой зоне, кристаллы колумбита часто представлены остроугольными обломками с элементами кристаллографических очертаний. Блеск на гранях большинства зерен становится матовым, однако имеются зерна и с сильным металлическим блеском. Побежалости на гранях почти нет. Эти особенности зерен следует относить к признакам коррозии и растворения. В верхней, гидрослюдисто-каолиновой зоне выветривания отмечается отчетливая коррозия кристаллов и их обломков. На гранях зерен появляются трещинки, поверхность их становится неровной и матовой, призматические окончания зерен нивелируются.

Заключение

Анализ перспектив танталоносности кор выветривания редкометалльных пегматитов, гранитов и карбонатитов и переотложенных россыпей тантало-ниобатов на территории СССР свидетельствует о возможностях резкого увеличения добычи тантала за счет месторождений этого генетического типа, причем в наиболее короткие сроки и с наименьшими капитальными вложениями. Тем не менее, несмотря на большие перспективы, экзогенные месторождения тантала изучаются и разведываются недостаточно. Не проводится последовательных и целенаправленных исследований технологии обогащения руд кор выветривания гранитов и карбонатитов. Отсутствуют инструкции и различные методические руководства по поискам, разведке и оценке экзогенных месторождений тантала. Нет всестороннего экономического анализа эффективности освоения подобных месторождений в различных географических районах страны. Не разработаны схемы и не выяснена возможность рентабельного металлургического передела низкосортных танталовых концентратов (колумбитовый концентрат с содержанием 4% Ta_2O_5 из россыпей в связи с гранитами, гатчеттолит-пирохлор-колумбитовый концентрат с содержанием 2—3% Ta_2O_5 из коры выветривания карбонатитов и др.).

Однако очевидные преимущества экзогенных месторождений тантала и все возрастающая потребность в нем, о чем, в частности, свидетельствует неудержимый рост его потребления, позволяют надеяться, что все эти вопросы в ближайшее время привлекут внимание соответствующих министерств и ведомств и они будут так или иначе решены.

**КАМАФОРИТЫ — НОВАЯ ФОРМАЦИЯ
КОМПЛЕКСНЫХ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ РУД
(В МАССИВАХ УЛЬТРАБАЗИТОВ,
ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД И КАРБОНАТИТОВ)**

В последние годы при геологическом изучении и экономической оценке щелочно-ультраосновных массивов наряду с карбонатитами большое внимание уделяется серии своеобразных существенно апатитовых и магнетитовых пород, в состав которых нередко в качестве главных минералов входят также форстерит и кальцит. Именно эти породы еще на начальной стадии изучения карбонатитовых комплексов (Букусу, Палабора в Африке; Ковдор, Вуори-ярви на Кольском полуострове и в Северной Карелии) привлекли внимание геологов-практиков как возможные апатит-магнетитовые руды. Однако в последнее время стала отчетливо вырисовываться большая практическая ценность апатит-магнетит-форстеритовых пород как комплексных руд не только на железо и фосфор, но также и на редкие элементы — тантал, ниобий и цирконий. Вместе с тем очевидно, что изучение этих пород представляет и несомненный научный интерес, поскольку, с одной стороны, они могут быть противопоставлены силикатным щелочным породам и выделены как геологически достаточно обособленные образования, а с другой — они предшествуют появлению карбонатитов, хотя пространственно и генетически определенно связаны с ними.

Проведенное авторами за последние годы сравнительное изучение апатит-магнетит-форстеритовых пород в ряде месторождений Советского Союза (Ковдор, Вуори-ярви, Арбарастах) позволило выявить наиболее характерные особенности рассматриваемой группы генетически родственных пород и установить их сопоставимость по геолого-тектоническим условиям формирования, относительному возрастному положению и вещественному составу. Их генетическая автономия и наличие четко проявленной петрохимической и редкометалльной специализации является достаточным основанием для выделения указанной серии пород в качестве особой петрографической и рудной формации, для обозначения которой предлагается специальное название — камафориты. Этот термин образован по начальным буквам ведущих порообразующих минералов: к — кальцит, а — апатит, ма — магнетит, фор — форстерит.

В табл. 20 сведены данные о геолого-тектонических условиях нахождения, морфологии тел и основных минералого-петрографических особенностях камафоритов в изученных авторами, а также в некоторых известных по литературным данным месторождениях. Анализируя эти данные, следует прежде всего обратить внимание на существенные черты сходства в геологическом строении комплексных массивов, содержащих месторождения камафоритов.

1. Камафориты обнаружены в тех массивах, где представлены ультрабазиты — оливиниты (дуниты), пироксениты, перидотиты. Все ультраосновные породы являются наиболее ранними образованиями, за которыми следуют щелочно-ультраосновные (ийолиты) и другие по-

роды, слагающие комплексные массивы. Напротив, в массивах, не обнаруживающих в современном эрозионном срезе сколько-нибудь значительных выходов ультрабазитов, камафориты, за редкими исключениями, не встречаются.

2. Наличие ультрабазитов является необходимой, но не вполне достаточной предпосылкой для появления камафоритов. Важнейшим условием нахождения камафоритов в том или ином массиве или, точнее, на том или ином его эрозионном срезе можно считать также широкое распространение карбонатитов. При этом во многих случаях устанавливается не просто совместное нахождение карбонатитов и камафоритов на одном эрозионном срезе, но и тесная, закономерная связь этих пород в пространстве и времени.

По данным табл. 20 наиболее крупные месторождения камафоритов (Ковдор, Вуори-ярви и Арбарастах в СССР; Палабора в Южной Африке и др.) приурочены к комплексным массивам, сложенным следующими главными сериями интрузивных и метасоматических пород: ультрабазитами (оливиниты и пироксениты), щелочно-ультраосновными и щелочными породами (ийолиты, мельтейгиты, нефелиновые сиениты и др.) и карбонатитами. Геологическая позиция и относительное возрастное положение камафоритов в комплексных массивах вполне определены. Во всех изучавшихся в известных по литературе массивах они образуют достаточно четко ограниченные геологические тела различной мощности, приуроченные к линейным крутопадающим трещинам и тектоническим зонам, а также кольцевым и коническим разломам. Тела камафоритов обычно локализуются во внутренних частях массивов среди пород различного состава (пироксенитов, нефелин-пироксеновых пород, сиенитов и др.), а иногда частично выходят во вмещающие породы. Чрезвычайно характерно также развитие кольцевых тел камафоритов вокруг карбонатитовых ядер, залегающих в пироксенитах и щелочных породах. Возрастное положение камафоритов определяется их возникновением позже ийолит-мельтейгитов и нефелиновых сиенитов, непосредственно перед образованием карбонатитов.

Породы, относящиеся к камафоритам, по способу образования не однотипны. Наряду с телами преимущественно метасоматического происхождения (Арбарастах, Ковдор и др.) они образуют интрузивные дайковые тела (Немигос, Дорова, Ессей).

Для камафоритов метасоматического генезиса характерен широкий ряд разновидностей, закономерно сменяющихся в пространстве и времени. Между отдельными разновидностями камафоритов могут наблюдаться секущие взаимоотношения (для жил различного состава), но более обычны постепенные переходы путем изменения количественных соотношений минералов вследствие последовательных метасоматических преобразований — апатитизации и карбонатизации. Геологические наблюдения показывают, что обычная последовательность формирования жильных тел камафоритов, устанавливаемая по взаимным пересечениям, соответствует следующему ряду пород: 1) форстерит-магнетитовые, 2) апатит-форстерит-магнетитовые и апатит-магнетитовые, 3) кальцит-apatит-магнетитовые и кальцит-магнетитовые.

Таков же порядок формирования этих пород и в результате последовательных метасоматических преобразований. Так, в результате апатитизации форстерит-магнетитовых пород развиваются апатит-форстерит-магнетитовые и апатит-магнетитовые породы с мономинеральными апатитовыми участками, а в зонах карбонатизации тех и других — кальцит-apatит-форстерит-магнетитовые, кальцит-apatит-магнетитовые и кальцит-магнетитовые породы с мономинеральными кальцитовыми участками.

Формирование всех разновидностей камафоритов, как правило, сопровождается широкими ореолами метасоматического изменения окру-

Краткая характеристика различных месторождений камафоритов

Массив, провинция	Главные типы пород	Морфология и структурное положение тел камафоритов	Минералого-петрографические особенности камафоритов		Литературный источник
			Преобладающие петрографические разновидности	Типоморфные акцессорные минералы	
Ковдор (Карело-Кольская провинция, СССР)	Оливиниты, нефелин-пироксеновые и меллитовые породы; камафориты, карбонатиты	Система жилеобразных тел в линейной крутопадающей тектонической зоне, в краевой части массива среди нефелин-пироксеновых пород и фенитов; протяженность зоны 1,3 км, мощность 0,5—0,8 км	Форстерит-магнетитовые, апатит-форстерит-магнетитовые, кальцит-apatит-форстерит-магнетитовые	Бадделейт, пирротин, шпинель, гатчеттолит, Nb-цирконолит, ольменит — в зонах поздней кальцитизации камафоритов ассоциируют с клиногумитом и тетраферрифлогопитом	Римская-Корсакова, 1963, 1968; Глаголев, 1965; Лапин, 1965
Вуори-ярви (Карело-Кольская провинция, СССР)	Пироксениты, нефелин-пироксенитовые породы, камафориты, карбонатиты	Сеть кулисообразных жил, приуроченных к системе крутопадающих конических трещин и залегающих во внутренних частях массива среди пироксенитов; мощность жил — несколько метров, протяженность до 500 м; отдельные блоки, заключенные внутри карбонатитов, размеры блоков до 40—50×150 м	Форстерит-магнетитовые, апатит-форстерит-магнетитовые, кальцит-apatит-форстерит-магнетитовые с доломитом и актинолитом	Пирохлор, гатчеттолит, бадделейт, Nb-цирконолит, пирротин	Бородин, 1962; Волотовская, 1958; Кухаренко и др., 1965; Капустин, 1969
Арбарастах (Южно-Якутская провинция, СССР)	Пироксениты, нефелин-пироксеновые породы, щелочные и нефелиновые сиениты, камафориты, карбонатиты	Серповидные жильные тела, приуроченные к системе конических трещин, и штокообразное ядро в центре массива среди пироксенитов; размер участка развития камафоритов 0,3 км ²	Форстерит-магнетитовые, апатит-хондрит-магнетитовые, апатит-форстерит-магнетитовые, иногда с кальцитом и флогопитом	Бадделейт, пирохлор, циркониевый пирохлор	Стоялов, 1961; Глаголев, 1962; Жабин, Харченков, 1969
Ессей (Маймеча-Котуйская провинция, СССР)	Оливиниты, якупирангит-мельтейгиты, кальцитовые карбонатиты, доломитовые карбонатиты, камафориты	Дайкообразное кольцевое тело между доломитовым ядром и внешней зоной кальцитовых карбонатитов	Апатит-магнетитовые с форстеритом, кальцитом, флогопитом	Бадделейт, пирохлор и др.	Егоров, 1968
Палабора (Трансвааль, Южная Африка)	Пироксениты, сиениты, камафориты, карбонатиты	Кольцевая зона между ядром кальцитовых карбонатитов и ослюденелыми пироксенитами; ширина зоны около 120 м	Апатит-оливин-магнетитовые с флогопитом (вермикулитом)	Бадделейт, ториянит, халькопирит	Russel a. oth, 1954; Hiemstra, 1955; Gevers, 1949; Foster, 1958; Du Toit, 1931
Дорова (Южная Родезия, Африка)	Оливиниты, ийолиты, фойялиты, камафориты, карбонатиты	Дайки и жилы мощностью до 5 м, пересекающие фенинты; неправильные линзовидные тела размером до 150—200 м в карбонатитах	Апатит-магнетитовые с оливином, существенно магнетитовые, существенно апатитовые	Бадделейт	Johnson, 1961
Букусу (Уганда, Африка)	Дуниты, пироксениты, ийолит-мельтейгиты, фойяиты, камафориты, карбонатиты	Кольцевая зона вокруг карбонатитового ядра в ийолитах и других породах	Флогопит-магнетит-apatитовые		Davies 1947
Немигос (Канадский щит)	Ийолиты, нефелиновые сиениты, камафориты, карбонатиты	Дайкообразные тела в щелочных породах; размер 60×300 м	Апатит-магнетитовые	Пирохлор	Hodder, 1958; Parson, 1961
Жукиа (Бразилия)	Пироксениты, нефелиновые сиениты, камафориты, карбонатиты	Кольцевые дайки (?) вокруг карбонатитовых штоков в пироксенитах и нефелиновых сиенитах; мощность даек до 50 м	Апатит-магнетитовые		Leonardos, 1956; Колотухина и др., 1968
Араша (Бразилия)	Щелочные породы, камафориты, карбонатиты	Геология изучена слабо	Апатит-магнетитовые с кальцитом, баритом и др.	Пирохлор	Branco, 1956; Guimaraes, 1955; 1958; Leonardos, 1956; Колотухина и др., 1968

жающих щелочно-ультраосновных и щелочных пород. Так, в Ковдорском месторождении камафориты отделяются от вмещающих меланократовых пород существенно пироксенового состава зоной мелкозернистых форстеритовых пород мощностью до 100—120 м. Если вмещающие породы имеют более лейкократовый нефелин-пироксеновый состав, перед форстеритовыми породами развивается дополнительная зона, сложенная алюмосиликатом — флогопитом, иногда с клиногумитом. Таким образом, в случае контакта камафоритов с щелочными породами и пироксенитами имеет место следующая зональность:

Ийолиты	Флогопитовая зона	Форстеритовая зона	Камафориты
Пироксениты	—	Форстеритовая зона	Камафориты

Переход от флогопитовых пород к форстеритовым не всегда является резким, нередко образуются породы смешанного флогопит-форстеритового состава.

Несколько иной характер носят метасоматические изменения около тел камафоритов, залегающих в флогопит-пироксеновых породах. Такие условия имеют место, в частности, в массивах Арбарастах и Палабора. В этих массивах тела апатит-форстерит-магнетитовых пород окружались широкой каймой интенсивно перекристаллизованных пегматоидных флогопит-диопсидовых и флогопит-диопсид-форстеритовых. Таким образом, характер метасоматических изменений вокруг тел камафоритов зависит от состава окружающих пород, но вместе с тем в различных по составу породах эти изменения могут интерпретироваться как проявления магниального метасоматоза. Растворы, вызывающие метасоматические изменения, очевидно, отличаются повышенной щелочностью и характеризуются калиевой спецификой, отчетливо проявляющейся при изменении алюмосиликатных пород.

В табл. 21 приведен химический состав отдельных разновидностей камафоритов, а также вмещающих их пород в массивах Ковдор и Арбарастах. Основываясь на геологических наблюдениях, главные компоненты камафоритов в первом приближении можно разделить на три группы: 1) ювенильные (P_2O_5 , CO_2 , CaO); 2) заимствованные из вмещающих пород *in situ* (SiO_2 , Al_2O_3); 3) заимствованные из ультраосновных пород в процессе восходящего движения растворов и переотложенные в камафоритах и окружающих их метасоматических породах (MgO , частично FeO и Fe_2O_3).

Интрузивные дайковые тела камафоритов в большинстве случаев сложены апатит-магнетитовыми породами со сравнительно постоянным соотношением минералов в пределах отдельных тел и нередко с преобладанием магнетита (до 70%) над апатитом. Формирование интрузивных камафоритов не сопровождается метасоматическими изменениями окружающих пород, а их состав не обнаруживает зависимости от характера вмещающих пород. Интрузивные камафориты обладают однородным, нередко трахитоидным или полосчатым строением с чередованием апатитовых и магнетитовых прослоек.

Апатит-магнетитовые породы встречаются не только в составе щелочно-ультраосновных массивов. Они широко известны в связи с магматическими комплексами нормальной или пониженной щелочности — ультраосновными, габброидными, сиенитовыми и др. Пожалуй, по геологическим особенностям к камафоритам наиболее близки существенно апатитовые породы, приуроченные к массивам анортозитов. Как и камафориты, они могут содержать минералы группы оливина. В то же время между этими породами устанавливаются и существенные различия. В первую очередь отметим гораздо более высокое, чем в камафоритах, содержание титана, что обусловлено присутствием ильменита и рутила в качестве главных породообразующих минералов и соответ-

Химический состав камафоритов и вмещающих пород массивов Ковдор и Арбарастах

Компо- ненты	Ковдор						Арбарастах		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	36,06	46,29	42,35	29,97	8,69	7,01	42,84	6,97	4,40
TiO ₂	0,43	1,60	2,82	0,17	0,60	0,69	0,60	1,15	0,87
Al ₂ O ₃	0,99	2,59	11,88	1,83	3,38	2,61	1,87	1,64	1,34
Fe ₂ O ₃	3,84	10,00	7,72	5,28	38,60	35,17	9,88	44,11	28,84
FeO	12,20	6,01	3,92	5,50	12,61	14,19	4,89	15,77	9,70
MnO	0,28	0,14	0,12	0,32	0,27	0,34	0,22	0,81	0,54
MgO	41,07	14,58	7,63	37,76	14,50	11,38	8,37	12,31	10,73
CaO	3,63	20,19	15,71	9,86	10,27	14,10	19,60	8,30	21,81
Na ₂ O	He обн.	0,25	4,72	0,12	0,12	0,24	2,39	0,18	0,13
K ₂ O	He обн.	0,40	2,41	0,48	0,23	0,21	5,11	0,27	0,07
H ₂ O ⁻	—	—	—	—	—	—	0,04	0,10	0,08
H ₂ O ⁺	1,89	—	—	—	—	—	—	0,57	1,62
CO ₂	—	—	—	—	—	—	—	1,48	11,12
P ₂ O ₅	—	0,08	0,09	6,86	6,02	6,21	0,34	5,82	11,86
F	—	—	—	—	—	—	—	1,35	0,90
П.п.п.	—	—	—	—	—	—	3,72	—	—
Σ ₁	—	—	—	—	—	—	—	100,65	98,51
—O-F ₂	—	—	—	—	—	—	—	0,57	0,38
Σ	100,39	99,13	99,37	98,15	99,17	99,17	99,88	100,08	92,13

1 — сдивинит (средняя проба); 2 — пироксенит (среднее из 2 анализов); 3 — мельтейгит (среднее из 2 анализов); 4 — мелкозернистые форстеритовые породы с апатитом (околорудные) (среднее из 2 анализов); 5 — апатит-форстерит-магнетитовые камафориты (среднее из 21 анализа); 6 — кальцит-apatит-форстерит-магнетитовые камафориты (среднее из 18 анализов); 7 — пироксенит; 8 — апатит-форстерит-магнетитовые камафориты; 9 — кальцит-apatит-форстерит-магнетитовые камафориты.

ственно образованием апатит-ильменитовых и апатит-рутиловых пород. Подобные породы получили название нельсонитов. Первоначально нельсонитом была названа порода (Петрографический словарь, 1963), состоящая преимущественно из ильменита (58%), апатита (31%) и рутила (9%). Затем этот термин был распространен и на породы, в которых главным рудным минералом является магнетит (магнетитовый нельсонит) или рутил (рутиловый нельсонит). Очевидно, что в совокупности все эти породы представляют другую рудную апатитовую формацию — формацию нельсонитов.

Генетическая связь нельсонитов с магмами пониженной щелочности, бедными редкими элементами, является причиной отсутствия в их составе редкометалльных минералов, свойственных камафоритам. Оливин в нельсонитах отличается гораздо большей железистостью, а кальцит в них отсутствует. Следует, однако, заметить, что и в камафоритах основная часть кальцита является обычно наложенной в процессе их кальцитизации под воздействием последующих карбонатитов.

Процесс карбонатизации (кальцитизации) камафоритов, как это было особенно убедительно показано в последние годы Ю. Л. Капустиным (1969), на начальных стадиях выражается в дроблении и брекчировании камафоритов, округлые или неправильные блоки которых грубо ориентированы по простиранию зон (даек) интрузивных карбонатитов или карбонатитовых брекчий. В дальнейшем происходит частичное растворение главных минералов камафоритов, сопровождаемое их перекристаллизацией. На заключительных этапах преобразования камафоритов большая часть форстерита и магнетита растворяется, отчасти замещаясь флогопитом, и на месте камафоритов возникают полосчатые меланократовые карбонатиты, обогащенные апатитом, магнетитом и флогопитом. Эта разность карбонатитов отличается от собственно интрузивных кальцитовых карбонатитов более сложным характером редкометалльной минерализации, определяющейся сочетанием как повы-

шенных концентраций ниобия и тантала, так и нередко титана и особенно циркония. Именно ассоциация циркониевых минералов — ниобоцирконолита («циркелита»), бадделеита, циркониевого пирохлора с уранипирохлором (гатчеттолитом) характерна для карбонатизированных камафоритов и меланократовых карбонатитов в условиях фаций малой и средней глубинности (Бородин, 1965).

Наиболее существенные особенности формации камафоритов (вещественный состав и способ образования, взаимоотношения с карбонатитами и другими породами комплексных массивов и т. д.) могут быть объяснены, исходя из допущения о поступающем с глубинных подкоровых горизонтов потоке (колонне) ювенильных фосфатно-карбонатных растворов, «дренирующих» очаги щелочного магматического расплава и вызывающих сопряженные метасоматические преобразования пород на различных вертикальных уровнях. Колонна растворов дифференцирована в пространстве (в каждый момент времени фосфатные растворы обогащают верхние и фланговые части поднимающейся колонны) и времени (на данном вертикальном уровне прохождение фосфатных растворов опережает поступление карбонатных растворов).

Восходящее движение фосфатно-карбонатных растворов через породы ранних этапов формирования комплексных массивов (ультрабазиты и др.) сопровождается возникновением вертикальной метасоматической зональности, обусловленной последовательной по вертикали сменой процессов вытеснения и осаждения оснований (MgO , FeO и др.) с образованием камафоритов. На наиболее глубоких уровнях фильтрация растворов через остаточный щелочной расплав сопровождается связыванием кальция в молекулы апатита и кальцита и приводит к магматической дифференциации (ликвации) с обособлением апатит-магнетитовой, а затем карбонатитовой фракций. Эти представления, основанные на геологических наблюдениях, находят определенное подтверждение и в результатах выполненных за последние годы экспериментальных исследований. Так, например, А. Филпотсом была показана возможность отделения эвтектических магнетит-apatитовых расплавов от силикатных (Philpotts, 1967). При этом состав апатит-магнетитовой эвтектики близок к составу нельсонитов, для которых, как подчеркивает автор, сохраняется весьма постоянное соотношение апатита (примерно $1/3$ породы) и магнетита или других окислов (примерно $2/3$ породы). В случае же избытка апатитовой составляющей в ходе этих экспериментов обособлялась анхимономинеральная (apatитовая) жидкость, всплывающая в силикатном расплаве. По аналогии с бессемеровским процессом предполагается, что наличие в магме повышенной концентрации щелочей резко повышает несмесимость силикатной и апатит-рудной фракций расплава.

С другой стороны, при исследованных Уайли и Биггара (Wyllie, 1966) была установлена возможность раннего выделения апатита в системе $CaO-CaF_2-P_2O_5-CO_2-H_2O$, которая в свою очередь отвечает богатой фосфором карбонатитовой жидкости, отделившейся от щелочно-ультраосновного расплава.

Как следует из геологических данных, полного разделения апатитовой и карбонатитовой (кальцитовой) фракций не происходит. Поэтому в составе камафоритов обычно присутствует то или иное количество первичного кальцита. В то же время при взаимодействии ранних карбонатитов с вмещающими силикатными породами (пироксениты и др.) могут возникать маломощные реакционные зоны (часто до 1 см), сложенные апатитом и магнетитом. Для них характерен и форстерит — продукт реакции десиликации пироксена при взаимодействии пироксенитов с карбонатитовым расплавом-раствором. Следует подчеркнуть, что практически постоянная малая мощность подобных реакционных

зон не зависит от мощности (нередко десятки метров) примыкающих к ним тел карбонатитов, фиксируя в сущности лишь окаймляющую первоначальную трещинную зону в той или иной степени тектонически нарушенной (подробленной) породы. Поэтому нет оснований объединять подобные зоны реакционных околожильных изменений и примыкающие к ним карбонатиты в единую метасоматическую колонку, где собственно карбонатиты как тыловая зона постепенно разрастаются путем замещения фронтальных апатит-магнетит-форстеритовых зон (Гинзбург, Эпштейн, 1968).

Камафориты могут быть отнесены к важнейшим промышленным типам рудных месторождений. Характерной особенностью камафоритовых месторождений является высокая комплексность сырья. Контрастность физических свойств полезных минералов, входящих в состав камафоритов, а также сравнительно простые и апробированные схемы их разделения и извлечения благоприятствуют получению из камафоритовых руд целого ряда высококачественных концентратов.

В настоящее время в СССР и за рубежом работает несколько предприятий по переработке камафоритовых руд. Продукцией этих предприятий могут быть не только магнетитовые, апатитовые и медные, но также и редкометалльные концентраты — бадделейтовый, Nb-цирконолит-гатчеттолитовый, пироклоровый. Таким образом, степень утилизации камафоритовых руд может быть весьма значительной. Извлечение попутных компонентов существенно повышает эффективность освоения камафоритовых руд, снижая себестоимость получаемых из них концентратов.

Ведущие полезные компоненты камафоритов — апатит и магнетит — относятся к числу главных породообразующих минералов и обычно составляют основной объем этих пород. Возможность практического использования указанных минералов определяется в первую очередь масштабами развития самих камафоритов. Бадделейт, содержащий примесь скандия и гафния является характерным акцессорным минералом камафоритов, и его попутное извлечение при переработке камафоритовых руд весьма рентабельно. Минералы тантала и ниобия (гатчеттолит, Nb-цирконолит, пироклор) обычно распределяются в камафоритах менее равномерно, и их концентрация зависит как от особенностей внутреннего строения тел камафоритов, так и от взаимодействия камафоритов с карбонатитами. В последнем случае камафориты являются благоприятной средой для осаждения тантала и ниобия и при их кальцитизации наблюдается тенденция к избирательной концентрации тантала по сравнению с карбонатитами (Лапин, Коган, 1969). Особый интерес представляют участки и зоны кальцитизированных камафоритов, обогащенные гатчеттолитом и характеризующиеся высоким отношением $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ (от 1 : 10 до 1 : 3). Эти участки обладают повышенной радиоактивностью с характерной урановой природой активности.

В некоторых месторождениях (Палабора) с камафоритами связано промышленное медное сульфидное оруденение, представленное халькопиритом, халькозином, борнитом и другими минералами и являющиеся более поздним по отношению к магнетитовому оруденению.

Помимо высокой комплексности камафоритовые руды обладают и рядом других достоинств. Руды, как правило, сосредоточены в пределах выходящих на поверхность сплошных крупных тел, характеризующихся большими запасами и довольно постоянными средними содержаниями компонентов. Это облегчает оконтуривание рудных тел при разведке и допускает при добыче применение высокопроизводительных систем открытой разработки. В связи с тем, что камафориты обладают сравнительно невысокой механической прочностью и пониженной устойчивостью к выветриванию, при благоприятных условиях на них об-

разуются мощные рыхлые коры выветривания, при этом, как правило, происходит частичное удаление кальцита и продуктов разложения форстерита и обогащение коры рудными компонентами.

На основании приведенных данных в качестве наиболее общих геологических критериев поисков месторождений камафоритов могут быть рекомендованы многие из установленных ранее (Шейнманн, 1962; Бородин, 1965; Гинзбург, Эпштейн, 1968) геолого-структурных закономерностей пространственного размещения комплексных массивов ультраосновных — щелочных пород и карбонатитов, конкретизированных с учетом рассмотренных в настоящей работе условий нахождения камафоритов. При проведении поисково-разведочных работ в районах, перспективных в отношении камафоритов, особенно эффективны геофизические методы, которые с успехом используются и при поисках карбонатитов. В первую очередь следует рекомендовать сочетание магнитометрического и радиометрического методов, поскольку камафориты сопровождаются значительно более интенсивными, по сравнению с карбонатитами, магнитными аномалиями и обладают повышенной ($U > Th$) радиоактивностью.

К ВОПРОСУ О ГЕНЕЗИСЕ СЫРОСТАНО-ТУРГОЯКСКОГО ГРАНИТОИДНОГО МАССИВА (УРАЛ)

На Урале широким развитием пользуются гранитоиды позднепалеозойской (варисской) формации. Наряду с гранитными интрузиями Главного пояса, приуроченными к Восточно-Уральскому поднятию, некоторая часть гранитоидов этого возраста размещена в соседних региональных структурах. К их числу относится Сыростано-Тургоякский массив, расположенный в зоне сочленения Центрально-Уральского поднятия и Тагильско-Магнитогорского прогиба.

Согласно наиболее широко распространенной в настоящее время точке зрения, среди позднепалеозойских гранитоидов Урала выделяют три группы пород — субформаций, по И. Д. Соболеву (1961), Д. С. Штейнбергу (1961), или комплексов, по И. В. Ленных (1961): 1) гранодиоритовая, 2) собственно гранитная, 3) аляскитовая. По мнению ряда исследователей (Ленных, 1961; Львов, 1963), последняя представляет собой лишь наиболее позднюю фазу в составе собственно гранитного комплекса. Выделенные субформации отвечают трем субфазам тектогенеза и магматизма и объединяют естественные ассоциации изверженных горных пород, близких по составу, генезису и времени образования.

К гранодиоритовой субформации относятся диориты, кварцевые диориты, гранодиориты, адамеллиты, плагиограниты, сиениты, граносиениты, сиенито-диориты. Собственно гранитная субформация представлена в основном нормальными биотитовыми, реже двуслюдяными гранитами разной зернистости. Фации повышенной основности (гранодиориты, диориты и др.) имеют резко подчиненное значение. В состав аляскитовой субформации входят лейкократовые существенно калиевые граниты, порфириовидные грубозернистые граниты, аляскиты, аплитовидные граниты, аплит-пегматитовые и пегматоидные граниты. Все они характеризуются повышенным содержанием кремнезема и преобладанием калия над натрием.

Наряду с этим ряд исследователей в качестве самостоятельного типа (Львов, 1963), или комплекса (Штейнберг, 1961), выделяют гранито-гнейсы. Характерной чертой этого комплекса является широкое развитие инъекционного метаморфизма и метасоматоза. Формирование его завершается внедрением массивных гранитов и пегматитов.

К каждой из выделяемых субформаций или комплексов на Урале приурочен определенный тип оруденения. С гранито-гнейсовым комплексом связаны месторождения мусковитовых пегматитов, с гранодиоритовой субформацией — золото-мышьяковое, золото-вольфрамовое оруденение, с гранитной — месторождения пегматитового типа и золота, с аляскитовой — редкометалльно-вольфрамовые руды.

Проведенными автором на Сыростано-Тургоякском массиве исследованиями установлено, что выделяемые здесь И. В. Ленных (1961) комплексы (гранодиоритовый, гранитный) и фазы (аляскитовая) отвечают отдельным этапам единого генетического процесса и все разнообразие пород, слагающих массив, обусловлено совокупностью метасоматических процессов магматической стадии, процессов гранитизации (магматического замещения), магматической дифференциации и послемагматического метасоматоза.

Сыростано-Тургоякский массив гранитоидов расположен на Южном Урале в зоне сочленения Уралтауского мегантиклинория и Магнитогорского мегантиклинория. Возраст массива, по данным К-Аг-метода, карбоновый (288—337 млн. лет). Вмещающими являются осадочно-метаморфические породы верхнего протерозоя (слюдяно-кварцевые, кварц-слюдяные сланцы, кварциты, мраморы, плагиогнейсы) и метаморфизованные вулканогенно-осадочные образования нижнего палеозоя (глинистые, углисто-кремнистые сланцы, песчаники, мраморы, диабазы, уралитовые порфириды) (рис. 20).

В этом массиве с севера на юг обособляются три самостоятельных массива, разделенных между собой породами кровли: Тургоякский, Сыростанский и Валежногорский. В ходе их формирования выделяются три этапа. С первым из них связано широкое развитие инфильтрационно-метасоматических процессов, происходящих на фронте гранитизации* и заканчивающихся в итоге образованием магмы, близкой по составу к гранитной. К ним относятся процессы плагиоклазизации, биотитизации и калишпатизации. В результате воздействия этих процессов образуется пестрая по составу серия пород, включающая амфиболовые породы, амфиболиты, биотит-роговообманковые, роговообманково-биотитовые, биотитовые плагиогнейсы, гранодиориты и плагиограниты. Среди них лишь две последние разности образуются из расплава в зонах магматического замещения, остальные же представляют собой метасоматически измененные вмещающие осадочно-метаморфические породы.

На передовом фронте зоны метасоматоза магматической стадии образуются амфиболовые породы и амфиболиты. Первые представляют собой гигантозернистые темно-зеленые породы, состоящие на 90—95% из роговой обманки и на 5—10% из реликтового кальцита. Относительно более широко развиты амфиболиты, в которых по сравнению с амфиболовыми породами в незначительной степени проявлена плагиоклазизация. Амфиболиты представлены существенно роговообманковыми и биотит-роговообманковыми разностями. Это черные мелкозернистые породы с линзовидными скоплениями более крупных по размеру зерен амфибола. Подобные роговообманковые скопления ориентированы в одном направлении, обуславливая слабую гнейсовидность амфиболитов. Структура пород гранонематобластовая, текстура гнейсовидная и линейно-параллельная.

Главными пороодообразующими минералами существенно роговообманковых амфиболитов являются плагиоклаз-андезин № 31—33 (25—30%), роговая обманка с железистостью ** $F=54\%$ (45—55%), био-

* Под гранитизацией имеются в виду процессы магматического замещения любых по составу пород под воздействием трансмагматических растворов (Коржинский, 1952).

** Железистость роговых обманок и биотитов определялась по диаграмме В. С. Соболева (1950).

тит — $F=37\%$ (8—10%). Из числа второстепенных минералов отмечаются кварц (1—2%), карбонат (около 1%). Последний в амфиболитах является реликтовым. К акцессорным минералам относятся сфен, апатит, пирит, эпидот и единичные знаки магнетита, граната, циркона.

Биотит в амфиболитах имеет наложенный характер и развивается по роговой обманке, нередко с образованием полных псевдоморфоз.

Существенно роговообманковые амфиболиты встречаются редко, как правило, в виде реликтов среди биотит-роговообманковых разновидностей амфиболитов. Последние характеризуются широко развитыми процессами плагиоклазизации и биотитизации. По сравнению с роговообманковыми амфиболитами в них увеличивается содержание плагиоклаза (до 40%), биотита (до 20—25%), сфена (до 5%) и апатита. Соответственно уменьшается количество роговой обманки (до 40—35%). Более отчетлива по сравнению с роговообманковыми амфиболитами и линейно-параллельная текстура вследствие одинаковой ориентировки не только призматических зерен роговой обманки, но и удлиненных чешуек биотита. Наряду с преобладающими лепидогранобластовыми появляются коррозионные и пойкилобластовые структуры, обусловленные широко развитыми здесь процессами перекристаллизации и метасоматического замещения.

Для описанных пород характерны: 1) отсутствие их в разрезе вмещающих осадочно-метаморфических пород, 2) тесная пространственная ассоциация с мраморами, 3) постоянное присутствие реликтового карбоната, 4) жилеобразная форма, с одной стороны, и отсутствие интрузивного контакта с мраморами, с другой. Перечисленные особенности позволяют считать, что амфиболиты и амфиболовые породы образовались в результате процессов базификации на передовом фронте метасоматоза магматической стадии и гранитизации. Развиты они исключительно в пределах собственно Сыростанского массива, где в отдельных участках слагают узкую, самую периферическую его зону, либо же в виде скиалитов присутствуют среди метасоматически измененных разностей. Видимая мощность выходов этих пород не превышает 1 м.

Образование как амфиболовых пород, так и амфиболитов связано с привнесом главным образом магния и железа, в меньшей степени — алюминия и натрия.

При дальнейшем развитии процессов плагиоклазизации и биотитизации образуются биотит-роговообманковые и роговообманково-биотитовые плагиогнейсы. Это темно-серые среднезернистые, неравномернозернистые, слабо гнейсовидные породы с пятнистой текстурой, обусловленной неравномерным распределением темноцветных минералов, особенно биотита. По сравнению с биотит-роговообманковыми амфиболитами качественный минералогический состав в них не меняется. Отмечается лишь дальнейший сдвиг в сторону увеличения лейкократовой составляющей породы.

Главные породообразующие минералы описываемых плагиогнейсов: плагиоклаз-андезин № 33 (60—65%), роговая обманка — $F=59\%$ (6—15%), биотит — $F=37—42\%$ (12—18%), кварц (5—8%). Из акцессорных минералов развиты магнетит, ильменит, пирит, эпидот, сфен, циркон, апатит, реже ортит, рутил, гематит, лимонит.

При продолжении привноса натрия с одновременным усилением привноса калия роговая обманка полностью замещается биотитом, а плагиоклаз становится более кислым (олигоклаз № 14—13 вместо андезина № 31—33). В результате образуются биотитовые плагиогнейсы, главными породообразующими минералами которых являются плагиоклаз-олигоклаз № 14—13 (50—55%), кварц (20—25%), биотит — $F=40—42\%$ (20%). К второстепенным минералам относятся микроклин (3—4%), роговая обманка (единичные зерна), эпидот (1—2%), кар-

бонат (1%). Акцессорные минералы представлены сфеном, ортитом, цирконом, апатитом, пиритом, магнетитом и единичными знаками ильменита, граната, лимонита, марказита.

Характерная черта всех плаггиогнейсов — широкое развитие в них процессов замещения одних минералов другими. Это обуславливает преобладание в данных породах метасоматических и бластовых структур, что, несомненно, является доказательством их метасоматического генезиса. Об этом же свидетельствует ряд других признаков: 1) постепенные переходы от вмещающих осадочно-метаморфических пород к их метасоматически измененным разностям — плаггиогнейсам, 2) нарастающие интенсивности метасоматических процессов и гранитизации в целом от периферии массива к центру, 3) наличие в плаггиогнейсах отчетливо гнейсовидных текстур и полное соответствие их гнейсовидности и полосчатости вмещающих осадочно-метаморфических пород, 4) явление базификации на передовом фронте гранитизации.

Зона метасоматически измененных пород резко сменяется зоной магматического замещения, представленной гранодиоритами и плаггиогранитами типично магматического облика.

Характерные признаки магматических гранитоидов: гипидноморфно-зернистые, гранитовые структуры и отсутствие гнейсовидности, что указывает на кристаллизацию пород из расплава. Свидетельством образования их «in situ» является: 1) наличие наряду с резкими секущими также и постепенных переходов от метасоматически измененных пород с гнейсовыми и полосчатыми текстурами к гранитоидам типично магматического облика, 2) присутствие в гранитоидах в ненарушенном залегании реликтовых полос гнейсов и кварцитов.

По сравнению с плаггиогнейсами гранитоиды характеризуются более лейкократовым составом. Обычно это светло-серые крупнозернистые массивные породы. Главными породообразующими минералами в них являются олигоклаз № 15 (45—50%), микроклин (10—11%), кварц (20—34%), биотит — $F=42\%$ (15—18%). Из акцессорных минералов присутствуют апатит, циркон, сфен, ортит, магнетит, ильменит, пирит, эпидот; в единичных знаках — гранат, лимонит, мартит, монацит, касситерит.

Описанные выше породы, включая гранодиориты и плаггиограниты зон магматического замещения, в целом характеризуют собой первый этап формирования Сыростано-Тургойского массива. Развиты они исключительно в пределах собственно Сыростанского массива, слагая его периферическую зону.

Установленная последовательная смена пород в ходе метасоматоза магматической стадии и гранитизации осадочно-метаморфических пород отражает тенденцию приближения последних по своему составу к гранитам.

Минеральные парагенезисы указанных пород и характер взаимоотношений породообразующих минералов свидетельствуют о том, что их образование связано с привносом одних элементов (натрия, калия) и выносом других (магния, железа, кальция). При этом с начальными порциями метасоматических растворов привносится главным образом натрий. При дальнейшем развитии процесса наряду с натрием начинает привноситься калий. В связи с этим фронт преимущественно натриевого метасоматоза (плаггиоклазизации) сменяется фронтом калиевого метасоматоза. Вначале наблюдается замещение роговой обманки биотитом, затем появляется калиевый полевой шпат. В итоге же процесса образуется магма, по составу близкая к гранитной. Избыточные магниально-железистые компоненты выносятся из зон полного магматического замещения и интенсивного натриевого и калиевого метасоматоза магматической стадии и переотлагаются на их передовом фронте, в результате чего происходит формирование амфиболовых пород

и амфиболитов, представляющих собой базифицированные разности вмещающих осадочно-метаморфических пород.

На втором этапе формирования Сыростано-Тургоякского массива образовавшийся в процессе гранитизации расплав был интродуцирован. Об этом свидетельствует наличие: 1) четкого интрузивного контакта со всеми вмещающими породами, включая и гранитоиды зон магматического замещения, 2) явлений закалки гранитоидов в эндоконтактовых зонах, 3) разнообразной ориентировки гнейсовидности и полосчатости в ксенолитах, не соответствующей их направлениям во вмещающих породах. Все это, несомненно, указывает на перемещенный характер биотитовых гранитов, относящихся ко второму этапу формирования массива.

В основной своей массе описываемые граниты являются более мелкозернистыми по сравнению с гранитоидами первого этапа. Это среднезернистые, равномернозернистые, светло-серые или белые массивные породы. В эндоконтактовой зоне преобладают мелкозернистые порфирированные разности. Структура биотитовых гранитов гипидоморфнозернистая, гранитовая, с отчетливо прослеживающимся идиоморфизмом минералов. Главными порообразующими минералами в них являются: олигоклаз № 15—13 (48—50%), калиевый полевой шпат (13—15%), кварц (18—20%), биотит (12—14%). Из аксессуарных минералов в виде единичных знаков присутствуют сфен, апатит, циркон, ортит, рутил, гранат, ильменит, магнетит, пирит, лимонит. В заметном количестве отмечается эпидот.

Внедрение гранитной магмы сопровождалось развитием процессов кристаллизационной дифференциации, в ходе которой вначале образуются описанные выше биотитовые граниты, а затем — лейкократовые граниты и пегматиты. По сравнению с биотитовыми гранитами, в последних двух породах увеличивается содержание микроклина, кварца и резко сокращается или полностью исчезает биотит. Количественно минералогический состав их: олигоклаз № 15 (36—46%), микроклин (20—24%), кварц (31—39%), биотит (не более 1%).

К жильной серии, кроме указанных лейкократовых гранитов и пегматитов, относятся гранит-порфиры, гранодиорит-порфиры, плагиогранит-порфиры, диорит-порфириты.

Наряду с процессами кристаллизационной дифференциации на втором этапе формирования массива происходит реакционное взаимодействие гранитной магмы со вмещающими породами. В результате образуются эндоконтактовые зоны повышенной основности, сложенные плагиогранитами, гранодиоритами, кварцевыми диоритами и диоритами. По сравнению с биотитовыми гранитами в них резко увеличивается содержание биотита, появляется роговая обманка, уменьшается количество кварца и почти полностью исчезает калиевый полевой шпат. Наиболее распространенными эндоконтактовыми разностями пород являются гранодиориты и кварцевые диориты — средне- и мелкозернистые неравномернозернистые порфирированные породы серого и темно-серого цвета. Количественно минералогический состав гранодиоритов и кварцевых диоритов соответственно следующий: олигоклаз № 15—16 (41—46%) и 25—26 (43—45%), кварц 20—28 и 10—12%, роговая обманка 0—3 и 4—7%, биотит 25—30 и 32—40%, микроклин 2—4 и 1—2%. Из числа аксессуарных минералов по сравнению с биотитовыми гранитами в них увеличиваются содержания таких минералов, как сфен и ортит; кроме того, присутствуют пирит, лимонит, магнетит, ильменит, гранат, циркон, апатит.

В отличие от первого этапа, на котором происходит вынос сквозь магматическими растворами из зон магматического замещения компонентов, избыточных по отношению к гранитной магме, на втором этапе последняя взаимодействует с вмещающими породами. Подобный ход

процесса свидетельствует о диффузивном характере метасоматических явлений.

Третий этап в Сыростано-Тургоякском массиве является послемагматическим. С ним связаны метасоматические процессы следующих последовательно сменяющих друг друга стадий: 1) высокотемпературной ранней щелочной (ранней микроклинизации), 2) мирмекитизации, 3) натриевого метасоматоза (ранней альбитизации), 4) кислотного выщелачивания или грейзенизации.

Характерная особенность послемагматического метасоматоза заключается в значительном отрыве его во времени от кристаллизации гранитоидов интрузивной фазы. Метасоматиты развиваются после даек гранит-порфиров, гранодиорит-порфиров и диорит-порфиритов. В то же время отмечается тождественность послемагматических процессов в биотитовых гранитах интрузивной фазы, пегматитах и лейкократовых гранитах, что свидетельствует о единстве этих процессов.

Самым ранним на послемагматическом этапе является процесс микроклинизации. Наиболее широко и интенсивно он проявлен в центральных частях Сыростанского массива. Начальные стадии этого процесса характеризуются появлением антипертитов и порфиروбласт микроклина. Результат конечных стадий — образование жилоподобных тел существенно микроклинового состава; мощность последних не превышает 1—2 м.

Мирмекитизация непосредственно следует за микроклинизацией. Оба процесса тесно связаны между собой как в генетическом плане, так и в пространственном отношении. Они широко развиты и в самих гранитоидах и в осадочно-метаморфических породах, а также в их метасоматически измененных разностях.

Менее широким распространением, по сравнению с ранней щелочной стадией и стадией мирмекитизации, пользуются процессы ранней альбитизации.

В целом послемагматические процессы редко приводят к образованию трех- и двухминеральных парагенезисов, характерных для апогранитов. В большинстве случаев приходится иметь дело с разностями гранитоидов, менее метасоматически измененными, представленными неравновесными полиминеральными ассоциациями, в которых преобладают новообразованные минералы послемагматической стадии (микроклин, олигоклаз № 11—12 стадии мирмекитизации, альбит № 9—8, мусковит, кварц), а минералы магматической стадии присутствуют в качестве реликтовых.

Слабо метасоматически измененные разности гранитоидов развиты в массиве в виде отдельных пятен и характеризуются постепенными переходами как между собой, так и с неизменными гранитоидами. Интенсивно метасоматически измененные гранитоиды и апограниты имеют вид относительно четко ограниченных зон и жилоподобных образований.

В результате метасоматической переработки гранитоидов на послемагматической стадии по мере нарастания процессов микроклинизации и альбитизации образуются порфиرويدные биотитовые граниты с повышенным содержанием калиевого полевого шпата, аляскиты и лейкократовые граниты. Именно эти породы в совокупности с жильными лейкократовыми гранитами выделяются нередко на Урале либо в самостоятельную аляскитовую субформацию, либо в заключительную фазу собственно гранитной субформации, что, по нашему мнению, в одинаковой степени неверно.

Анализ поведения редких элементов (тантала, ниобия, редких земель, циркония, скандия) в серии рассмотренных природных процессов позволил наметить ряд вполне определенных закономерностей, важнейшие из них таковы:

1. В процессе гранитизации осадочно-метаморфических толщ происходит вынос редких элементов из зоны магматического замещения и участков интенсивного метасоматоза магматической стадии с относительной их концентрацией на передовом фронте последних — в базифицированных породах и основных по составу плагиогнейсах.

2. В процессе магматической дифференциации происходит последовательное накопление редких элементов по направлению к более поздним дифференциатам магматического очага — лейкократовым гранитам и пегматитам.

3. Процессы послемагматического метасоматоза приводят к локальной относительной концентрации редких элементов вплоть до образования рудопоявлений, а в других массивах — месторождений.

Данное обстоятельство и обуславливает редкометальную специфику выделяемой на Урале аляскитовой субформации, поскольку входящие в ее состав породы в большинстве своем представляют собой метасоматически измененные разности гранитоидов, включая и апограниты.

Изученный Сыростано-Тургоякский массив не представляет собой исключительного явления в составе позднепалеозойской формации гранитоидов Урала. Сходными с ним по геологическому строению и петрографическому составу слагающих пород являются Верхисетский (Бушляков, Соболев, 1966; Соболев, 1966), Мурзинский (Комарова, 1966), массивы Шилово-Конёвской группы (Покровский и др., 1966), гранитоиды Кочкарского района (Львов, 1965), а также в известной степени Уфалейский (Кейльман, 1961, 1963; Лутц, Минеев, 1967), Варламовский, Демаринский, Еремкинский массивы (Львов, 1963, 1965) и др. Однако одни исследователи выделяют из состава этих массивов гранито-гнейсы в самостоятельный тип (Львов, 1963) или комплекс (Штейнберг, 1961); другие относят их наряду с прочими породами гнейсовой серии к гранодиоритовой субформации (Бушляков, Соболев, 1966; Соболев, 1966; Комарова, 1966; Покровский и др., 1966; Львов, 1965). Что же касается продуктов метасоматоза послемагматической стадии, то они выделяются либо в самостоятельную фазу (Ленных, 1961; Львов, 1963), либо в субформацию (Соболев, 1961; Штейнберг, 1961). О послемагматическом метасоматозе как факторе рудообразования, в том числе и редкометального, указывается лишь в работе Б. Г. Лутца и Д. А. Минеева (1967).

Как показали более ранние исследования автора в пределах Восточно-Уральского антиклинория на Чашковском и Ларинском массивах (Тихомирова, 1966, 1969) и ознакомление с рядом массивов из числа вышеперечисленных, схема формирования их совершенно аналогична той, которая описана нами для Сыростано-Тургоякского массива. В наибольшей степени последний отличается от гранито-гнейсовых массивов типа Уфалейского, Варламовского и др. Но и в этом случае различие их состоит лишь в том, что в Сыростано-Тургоякском массиве более четко и масштабно проявлена магматическая стадия.

Метасоматические процессы, аналогичные в Сыростанском массиве, кончая послемагматической микроклинизацией, были ранее описаны для района восточной и южной части Ильменских гор, где они явились причиной образования обширных областей гранито-гнейсов (Левин, Панков, 1963). Правда, в более поздней работе один из авторов, в разрез с ранее высказанным мнением, приходит к выводу об интрузивной природе гранито-гнейсов Чашковских гор (Панков, 1966).

Выводы

1. Изучение Сыростано-Тургоякского массива гранитоидов показало, что породы, относимые в нем к различным комплексам (субформациям), представляют собой продукты единого генетического процес-

са, включая магматическую и послемагматическую стадии. Подобное заключение правомерно и в отношении других гранитоидных массивов Урала.

2. Лейкократовые граниты и аляскиты в Сыростано-Тургоякском массиве не представляют собой самостоятельной субформации или фазы. Одни из них являются жильными породами, другие — продуктами послемагматической метасоматической переработки гранитоидов. Этот вывод справедлив и для ряда других массивов позднепалеозойской гранитной формации Урала.

3. Амфиболовые породы и амфиболиты, образующиеся в процессе метасоматоза магматической стадии на передовом фронте гранитизации, составляют фронт базификации.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ КАРБОНАТИТОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

К настоящему времени в различных регионах мира насчитывается свыше 200 карбонатитоносных массивов. С некоторыми из них связаны крупные концентрации ниобия, редких земель, циркония, урана, тантала, тория, железа, меди и неметаллических полезных ископаемых (Тапира, Баррейро-де-Араша, Палабора, Луеш, Фен). В результате работ Л. С. Бородина, Е. Л. Бутаковой, Н. А. Вологовской, А. И. Гинзбурга, Л. С. Егсрова, А. А. Кухаренко, Л. К. Пожарицкой, А. А. Фролова, Ю. А. Шейнманна, Е. М. Эпштейна, В. К. Брёггера, фон Эккерманна, М. С. Гарсона, И. Гиттинса, В. Т. Пекора, О. Ф. Таттла, Е. В. Хейнрича, А. Холмса и других отечественных и зарубежных исследователей изучены закономерности размещения, состава и последовательности формирования массивов.

Основные карбонатитовые провинции располагаются в пределах краевых зон древних платформ и щитов или прилегающих областей завершенной складчатости (Шейнманн, 1955, 1957) и тяготеют к региональным или планетарным системам глубинных разломов. Наибольшее число массивов (свыше 100) находится в Африке, где они приурочены к системам меридиональных рифтовых зон, тянущихся вдоль восточного побережья, и к зонам межблоковых подвижек в южной и юго-западной частях континента (системы Дамара, Лусака-Номагунди и др.). Массивы этого типа известны в Южной Америке, где они тяготеют к краевой части Бразильского щита, граничащей с наложенным мезозойским прогибом, и вытягиваются цепочкой от побережья Атлантического океана (вулкан Тринидад) до верховий р. Паранаибы. Отдельные группы массивов расположены в Северной Америке вдоль окраины Канадского щита, в Гренландии, в Европе на Балтийском щите, в зоне Верхне-Рейнских грабенов и на Сибирской платформе, вдоль ее внешнего края на севере, востоке и юге.

Большинство указанных массивов представляют собой комплексные многостадийные образования, сложенные рядом последовательно формирующихся пород: ультрабазитами (оливинитами и пироксенитами), щелочными породами (ийолитами, турьяитами, нефелиновыми сиенитами) и карбонатитами. Карбонатиты являются конечными членами этой серии, образовавшимися после щелочных и магнетит-форстеритовых пород.

Классификация карбонатитов

Под названием «карбонатит» В. К. Брёггер выделил карбонатную породу, слагающую самостоятельные дайкоподобные и штокообразные тела, предположительно интрузивного происхождения. Затем к кар-

бонатитам причислялись разнотипные карбонатные жилы, генетически связанные с щелочными массивами (Вишневые горы, Урал, Тува), линзы докембрийских кальцифиров (Кондер, Алдан) и другие карбонатные породы. Наконец, редкоземельно-карбонатные жилы выделены Е. И. Семеновым (1963) в самостоятельную группу месторождений. Нами под карбонатитом понимается существенно карбонатная порода, слагающая секущие или инъекционно-метасоматические тела преимущественно в ассоциации с ультраосновными и щелочными породами и характеризующаяся редкометальной спецификой и определенной смесью минеральных ассоциаций (от кальцитовых пород с форстеритом, пироксеном, слюдой, пирохлором к доломитовым и анкеритовым породам с баритом, флюоритом, сульфидами и карбонатами Sr, Ba и TR).

Со времен В. К. Брёггера и А. Г. Хёгбома известно, что карбонатиты представлены несколькими последовательными разновидностями. При сопоставлении карбонатитов разных регионов Л. С. Бородин (1963, 1965) предложил формационную классификацию этих пород и выделил три типа их — высоко-, средне- и низкотемпературные, связанные с различными интрузивными комплексами. Наиболее полная классификация собственно карбонатитов разработана Л. К. Пожарицкой и Е. М. Эпштейном (1964). Эти авторы, считая карбонатитовый процесс единым метасоматическим процессом, выделили четыре стадии в его развитии, относя их к последовательным зонам метасоматической колонки: кальцитовая I, кальцитовая II, кальцит-доломитовая и анкеритовая.

Различия в составе основных породообразующих карбонатов являются важным индикатором условий минералообразования, однако Ю. Л. Капустин (1964) отмечал, что соотношение между отдельными стадиями карбонатитового процесса более сложное. Последовательность образования карбонатов представляет собой следующий ряд: кальцит — кальцит — доломит — кальцит — доломит + анкерит — кальцит. Еще более резкое различие между образованиями разных стадий существует в характере и объеме привнесенного вещества. Карбонатиты первой и второй стадий слагают самостоятельные тела мощностью до 2—3 км и более (Южная и Восточная Сибирь, Гулинский массив), сохраняя выдержанный состав. Образования третьей стадии (по Пожарицкой и Эпштейну, 1964) постоянно вписываются в контуры вышеуказанных тел, развиваясь по породам предыдущих стадий (с сохранением реликтовых текстур и минералов). Это явление наглядно заметно на детальных картах сибирских массивов (Фролов, 1960, 1966, 1969). Карбонатиты четвертой стадии метасоматически развиваются по любым породам, часто удаляясь от материнских массивов на 2—5 км (Кольский п-ов, Сибирь) и в случае залегания среди силикатных пород содержат менее 40—50% карбонатов.

А. А. Фроловым (1960, 1966, 1969) и Ю. Л. Капустиным (1964) показано, что различные типы карбонатитов локализованы в принципиально отличных геологических структурах и иногда пространственно разобщены, что намечает более глубокие генетические различия между ними, чем различия между отдельными зонами в единой метасоматической колонке. Кроме того, карбонатитовый процесс разорван фазой внедрения интрузивных тел дамкьернитов. По комплексу петролого-минералогических и геохимических признаков Ю. Л. Капустиным выделены два основных типа карбонатитов: ранние («севиты») и поздние, каждый из которых объединяет несколько последовательных разновидностей, отличающихся по составу и геохимической специфике (табл. 22 и 23). В качестве особого типа выделены эффузивные карбонатиты, по составу отличающиеся от глубинных аналогов.

Классификация карбонатов

Карбонаты	Стадия	Типоморфные минералы		Типоморфные элементы		Морфология (мощность)	Примеры
		породообразующие	акцессорные	петрогенные	редкие		
Ранние	I	Кальцит, биотит, флогипит, авгит—диопсид, апатит (форстерит)	Дизаналит, кальциртит, шорломит, сфен	Ca, Fe, Mg, Al, K, P, F	Nb, Ti, Sr	Штоки (до 3 км) Линейные жилы и метасоматические тела (до 1 км)	Салланлатва, Вуори-ярви, Мбея, Кайзерштуль, Гулинский Ковдор, Озерная варака, Восточный Саян, Ока, Альне, Фен
		Кальцит, флогопит, форстерит, эгирин, магнетит, апатит	Гатчеттолит, пирохлор, бадделейт	Ca, Fe, Mg, P, F	Nb, Ti, Sr, U, Ta, Zr	Конические штоки (до 5 км) и системы конически-кольцевых жил (до 500 м)	Гулинский, Восточный Саян, Альне, Напак, Мри-ма, Якупиранга, Ковдор, Вуори-ярви, Тундулу, Ока
	III	(Кальцит), доломит, рихтерит, тетрафлогопит	Ниобоцирконолит, пирохлор, ильменит	Mg, Ca, P, S	Nb, Ti, Zr	Линейные метасоматические зоны (до 300 м)	Вуори-ярви, Себль-Явр, Восточный Саян, Ковдор, Айрон-Хилл
Поздние		Кальцит, флогопит	Бербанкит	Ca, S	TR, Sr, Ba	Линейные жилы (до 50 м)	Вуори-ярви, Себль-Явр, Ковдор
	IV	Анкерит-доломит, хлорит, барит, флюорит, кварц, пирит, эгирин	Стронцианит, паризит, бастнезит, монацит, анкилит, анатаз	Mg, Fe, Si, S, Ti, P	(Nb), TR, Sr, Ba	Линейные жилы и жильные поля (до 1 км) Линейные и штоковые метасоматические тела (до 2 км)	Вуори-ярви, Себль-Явр, Турий мыс, Ковдор, Альне, Фен, Леми Каунти Салланлатва, Восточный Саян, Намовара, о. Чилва, Нкумбва
		Кальцит, натролит, гематит	Виноградовит, катаплейт	Ca, Si	Zr, Ti	Линейные жилы (до 10 м)	Вуори-ярви, Ковдор, Турий мыс, Салланлатва

Примечание. В скобках — минералы реликтового или реакционного происхождения.

Ранние карбонатиты

Ранние карбонатиты обычно составляют не менее 60% от общего объема этих пород в массивах, а иногда до 90% (Вуори-ярви, Ковдор, Альне, Ока, Палабора и др.). В отечественных массивах они подразделены на две последовательные разновидности (стадии), обычно тесно связанные пространственно.

Карбонатиты первой стадии развиты почти повсеместно, но общий объем их невелик. Они образуют самостоятельные штокообразные тела (Салланлатва, Сибирь) или мощные метасоматические зоны с постоянными явлениями брекчирования вмещающих пород (Ковдор, Вуори-ярви, Ока). Пространственно они располагаются в самом массиве (Восточный Саян, Восточная Сибирь, Салланлатва, Магнет-ков), на его контакте (Вуори-ярви, Гулинский) или вне его (Ковдор, Турий мыс). В количественном отношении они уступают карбонатитам второй стадии, хотя точная количественная оценка их распространенности затруднена частым развитием по ним пород второй стадии (Восточный Саян, Вуори-ярви, Гулинский). Основные характерные черты этих пород: 1) преимущественная приуроченность к линейным и трубообразным зонам, 2) широко развитые брекчирования и метасоматоза вмещающих пород, 3) присутствие биотита, монтчеллита, нефелина, мелилита, дизаналита и 4) пойкилитовая структура.

Минеральный состав мощных трещинных тел выполнения не зависит от состава вмещающих пород, и в Ковдоре известны линейные жилы этих карбонатитов до 30 м мощности, пересекающие ийолиты и пачку разнородных фенитизированных гнейсов и не меняющие своего состава. Тела карбонатитов, локализованные в зонах повышенной трещиноватости и брекчирования, в апикальных частях переполнены обломками вмещающих пород, раздробленными и метасоматически измененными, а также реакционными минералами. В мощных телах чаще присутствуют форстерит и флогопит, а в зонах брекчирования и карбонатизации (особенно залегающих в щелочных породах) преобладает биотит, реже авгит-диопсид. Отдельные тела карбонатитов в щелочных породах окружены оторочками биотита (и пироксена), но к центру и на глубину они приобретают лейкократовый состав и железистые слюды в них сменяются магнезиальными. В зонах брекчирования и карбонатизации карбонатиты первой стадии часто полосчатые и сложены гипидиоморфнозернистым агрегатом, но на глубине приобретают пойкилитовую структуру и массивное сложение.

Взаимоотношения между породами первой и второй стадий сложны. В Вуори-ярви, Восточном Саяне и Гулинском массивах породы второй стадии непосредственно развиваются по породам первой, но в Ковдоре от метасоматических тел первой стадии отходят жилы пород второй стадии. Во всех кольских массивах породы второй стадии образуют самостоятельные жильные поля.

Карбонатиты второй стадии развиты шире предыдущих и составляют до 90% общего объема карбонатитов, особенно в гипабиссальных массивах (Ковдор, Вуори-ярви, Альне, Луеш, Палабора, Тапира). Располагаясь в пределах самого массива, иногда смешаясь к одному из контактов, они образуют собственную структуру, коренным образом отличающуюся от структур, сформированных более ранними породами. Эти карбонатиты характеризуются: 1) преимущественной локализацией в системах конически-кольцевых трещин, 2) преобладанием тел выполнения над метасоматическими телами, 3) гипидиоморфной структурой, 4) присутствием форстерита, флогопита, магнетита и аксессуарных пирохлора и бадделеита.

Карбонатиты второй стадии в подавляющем большинстве случаев образуют системы конически-кольцевых жил («слоев»), сходящихся на

глубине в точке (фокусе) или входят в состав конических штоков (Ковдор, Vuори-ярви, Гулинский, Арбарастах, Альне, Напак, Гудини, о. Чилва и др.). Реже они локализируются в линейных зонах нарушений, что характерно для массивов, приуроченных к зонам мощных линейных разломов (Южная Сибирь, Казахстан) и межпластовых тектонических зон (Калуве, Зангу—Африка), в которых развитие всех пород массивов определяется единым директивным направлением. Заложение конически-кольцевых структур не зависит от строения массива, и фокальные оси их обычно смещены от его центра (в Vuори-ярви фокус расположен на южном контакте, в Ковдоре — на юго-западном, в Гулинском — на южном и т. д.). Однако эта закономерность более свойственна массивам гипабиссальной фации, а в приповерхностных условиях образуются или самостоятельные штоки карбонатитов (Тундулу, Напак, Торор, о. Чилва), или структуры центрального типа (Салланлатва, Круидфонтейн, Южная Сибирь), в которых карбонатиты смешаны от центра незначительно. Коническо-кольцевые системы трещин безразлично пересекают моноклинали (Озерная варака, Vuори-ярви, Торор и др.) и складчатые структуры (Восточная и Южная Сибирь).

Выделяются три фации карбонатитов второй стадии: биотит-эгириновая, диопсид-флогопитовая и флогопит-форстеритовая. Карбонатиты биотит-эгириновой фации встречаются относительно редко, преимущественно в массивах небольшого эрозионного среза, и, как правило, залегают среди нефелиновых и щелочных сиенитов (Сибирь, Луеш). В апикальных и периферических зонах карбонатиты содержат альбит, реликтовый микроклин (альбитизированный) и обогащены биотитом. В центральных частях жил пироксен преобладает над биотитом. Магнетит в этих породах отсутствует или встречается в виде редких корродированных реликтов. Из аксессуарных минералов характерны гатчеттолит, пирохлор и циркон, частью имеющий реликтовый характер.

Карбонатиты диопсид-флогопитовой фации распространены повсеместно, но самостоятельные тела образуют редко или последние имеют небольшую мощность. Эти карбонатиты залегают среди ийолитов, ультрабазитов и меланократовых фенитов (Ковдор, Vuори-ярви, Сибирь, Фен, Альнё). Они содержат небольшое количество апатита и аксессуарный пирохлор.

Карбонатиты флогопит-форстеритовой фации развиты наиболее широко и типичны для гипабиссальных и приповерхностных массивов (Ковдор, Vuори-ярви, Альнё, Якупиранга, Мбея, Торор, Круидфонтейн, Спицкоп). Они обогащены апатитом, содержат аксессуарные гатчеттолит, пирохлор и бадделеит и залегают среди любых пород: фенитов (Ковдор, Vuори-ярви), ийолитов (Ковдор и Южная Сибирь), оливинитов и магнетит-форстеритовых пород (Vuори-ярви, Ковдор, Палабора), щелочных эффузивов (Кайзерштуль), сиенитов (Круидфонтейн).

Формирование ранних карбонатитов завершается развитием в них массовой доломитизации и амфиболизации, приуроченных к зонам рассланцевания и катаклаза, захватывающим отдельные тела карбонатитов нацело, но чаще развивающимся по их контактам, а в отдельных случаях пересекающих их. Такому катаклазу подверглись практически все жилы в массивах Vuори-ярви и Себль-Явр. Карбонатиты в результате рассланцевания превращаются в мелкозернистые породы с четкой тонкоплитчатой отдельностью. В них увеличивается содержание доломита и рихтерита, тетраферрифлогопита, пирротина и появляются циркон и ильменит. Этот процесс наиболее интенсивно развит в карбонатитах, залегающих среди ультрабазитов, а в карбонатитах, пересекающих фениты, ийолиты и нефелиновые сиениты, доломит появляется в ничтожных количествах, преобладают же рихтерит или тетраферрифлогопит.

Минеральный состав и последова-

Минералы	Ранние карбонаты			
	I стадия	II стадия	III стадия	
Породообразующие и второстепенные	Кальцит, авгит-диопсид, биотит, флогопит, монтичеллит, мелилит, форстерит, нефелин, апатит, магнетит	Кальцит, диопсид, форстерит, флогопит, эгирин, альбит, апатит, магнетит	Кальцит, клиногумит, тетраферрифлогопит, пирротин, халькопирит, пентландит	Доломит, рихтерит, брусит, пирротин, халькопирит, пентландит
Аксессуары	Дизаналит, кальциртит, шорломит, сфен, ниокалит	Гатчеттолит, пирохлор II, баделейт, эвдиалит, ловенит	Пирохлор III, ниобцирконолит, торинит, луешит	Ильменит, циркон

Примечание. В скобках — минералы реликтового или реакционного происхождения.

Ранние карбонаты отделены от поздних фазой внедрения даек дамкьернитов, которые в виде мощных трубок (Сибирь, Гулинский массив) или многочисленных линейных жил и прожилков (мощностью от 1 см до 10 м) непосредственно прорывают рассланцованные карбонаты с рихтеритом (Сибирь, Вуори-ярви, Ковдор). Дамкьерниты сложены мелкозернистым агрегатом кальцита, биотита, апатита, магнетита с примесью хлорита, рихтерита и пирита; содержат вкрапленники серпентинизированного форстерита и измененных мелилита и нефелина, по минеральному и химическому составу отвечая меланократовому карбонату. В них постоянно и повсеместно содержатся округлые обломки пород как вмещающих, так и располагающихся ниже современного эрозионного среза.

В последние годы часто указывается на поперечную метасоматическую зональность ранних карбонатов (Пожарицкая, Эпштейн, 1964; Гайдукова и др., 1962), но количественной оценки ее не приводится. Зональность в карбонатах выражается в развитии вокруг них мощных ореолов приконтактных изменений и в обогащении самих карбонатов реликтовыми и реакционными минералами, заимствованными из вмещающих пород. Масштабы этого явления резко различны для разных массивов и тел карбонатов. Крупные (от 600 м до 5 км в поперечнике) штоки этих пород в Гулинском, Салланлатвинском и одном из сибирских массивов сопровождаются зонами брекчирования и эндоконтактной кальцитизации, апатитизации и ослюденения (силикатных метасоматов) мощностью от 0,5 до 10 м (в среднем 0,5—2 м). На экзоконтакте карбонаты обогащены реликтовыми минералами (слюдой, пироксеном или магнетитом) в зоне мощностью 0,5—5 м. В Гулинском массиве реликты дунитов в карбонатах исчезают уже на расстоянии до 20 м от контакта. Е. Л. Бутакова и Л. С. Егоров (1961) отмечают полную чистоту карбонатитовых штоков этого массива от

тельность формирования карбонатитов

Дайки дамкьернитов	Поздние карбонаты			
	IV стадия			
Кальцит, флогопит, рихтерит, форстерит, серпентин, апатит, магнетит, пирит	Кальцит, флогопит, ортоклаз, Mg-арфведсонит, альстонит, барито-кальцит, пирротин, халькопирит	Доломит, кварц, альбит, серпентин, вермикулит, стронциобарит, подолит, пирит, марматит, миллерит, молибденит, валлерит, золото, серебро	Анкерит, сидерит, хлорит, кварц, барит, магнетит, брейнерит, бобьерит, вивинит, коллинсит, галенит, клейофан, джемсонит, бурнонит, борнит, тетраэдрит	Кальцит, флюорит, гематит, эгирин, натролит, манассент, гидроталькит, изокит, селлаит, пирит, марказит, англезит, ковеллин
Перовскит	Лабунцовит, торит, вадеит, бербанкит, церит	(Колумбит, ферсмит), анатаз, брукит, циркон, карбоцернаит, монацит	Ильменорутил, Sr-Ba-пирохлор, эшинит, хуанхит, флоренсит, гоацит, стронцианит, анкилит	Ортит, паризит, бастнезит, ниоблабунцовит, виноградовит, катаплеит, рамзаит, сванбергит

реликтов. Наши наблюдения на одном из сибирских массивов, описанном ранее А. А. Фроловым (1960), показали присутствие в карбонатах с северной окраины лишь единичных мелких (5—10 м) реликтов ийолитов на протяжении 1 км. Мощные (30—130 м) карбонатитовые тела Ковдорского массива (Пилькома-Сельга, Воцу-вара) вообще незначительны и сопровождаются ореолами приконтактного изменения мощностью до 5 см. В целом крупные карбонатитовые тела имеют выдержанный состав и строение, а метасоматоз в связи с ними проявлен в ничтожных масштабах. Развитие мощных приконтактных ореолов и ассимиляция карбонатами материала вмещающих пород наблюдается лишь в случае приуроченности карбонатитов к участкам брекчирования и катаклаза с большим количеством обломков чуждых пород.

Для ранних карбонатитов характерны два типа текстур: массивная и полосчатая. Полосчатость отмечена в большинстве массивов Союза СССР, Африки, Скандинавии и Северной Америки (Кухаренко и др., 1965; Фролов, 1964, 1966, 1969; Garson, 1958, 1959; King, Sutherland, 1960; Heinrich, 1967; Tuttle a. o., 1967) и преимущественно возникает в карбонатах, локализованных в зонах брекчирования и содержащих реликты вмещающих пород. Отдельные реликты резорбированы, растянуты, уплощены и превращены в системы линз, ориентированных параллельно контакту тел карбонатитов. В том же направлении ориентированы и уплощены (линзовидные) скопления реликтовых минералов. Наиболее частая и грубая полосчатость приурочена к периферии карбонатитовых тел, а в центре она становится тонкой и выдержанной. Такая полосчатость свидетельствует о перемещении карбонатной массы. Отсутствие катаклаза кальцитовой массы, переориентировка обломков и ненарушенность первичных приконтактных оторочек скорее указывают на первоначальное внедрение пластичной массы с последую-

щим метасоматозом, а не на течение раскристаллизованной твердой породы (Garson, 1958).

Первичные структуры ранних карбонатитов сводятся к трем основным типам: пойкилобластической, гипидиоморфнозернистой (торцовой или мозаичной для кальцитового агрегата) и гипидиоморфнопластинчатой. Пойкилобластическая структура типична только для крупных тел карбонатитов первой стадии и характеризуется развитием лапчатых, взаимно прорастающих друг друга пойкилобластов кальцита, между которыми развиты скелетные кристаллы силикатов (Вуориярви, Ковдор, Сибирь). Наиболее характерна гипидиоморфнозернистая структура. Карбонатиты этой разновидности сложены равнотельным агрегатом округлых (полигональных) зерен кальцита, между которыми располагаются отдельные более крупные идиоморфные кристаллы силикатов и магнетита и мелкие призмы и зерна апатита. Эта структура отмечена во всех карбонатитовых жилах подавляющего большинства массивов. Гипидиоморфно-пластинчатые карбонатиты развиты мало (Ковдор, Озерная варака, Сибирь) и сложены пластинчатыми кристаллами кальцита, прорастающими силикаты и скопления магнетита (севит-пегматиты, по Г. Эккерманну) (Eckermann, 1948 г.).

Поздние карбонатиты

Поздние карбонатиты развиты практически во всех массивах ультраосновных щелочных пород, но закономерности их размещения и масштабы различны и зависят от глубины эрозионного среза. В гипабиссальных массивах преобладают ранние карбонатиты (Ковдор, Вуориярви, Себль-Явр, Альне, Магнет-Ков, Ока, Айрон-Хилл, Якупиранга, Палабора, Торор, Тундулу и др.), а в приповерхностных массивах доля поздних пород увеличивается и иногда они преобладают (Салланлатва, Нкумба, Канганкунде, Мбея, Круидфонтейн и др.). Известны и самостоятельные поля поздних жил, располагающиеся поблизости от материнского массива (Южная Сибирь, Вуориярви, Намо-вара, Магнет-Ков) или без видимой связи с каким-либо из них (Каронге — Африка; Маунтин-Пасс, Фримонт Каунти, Равалли Каунти и Лемп, Каунти — США). Широкое развитие поздних карбонатитов во вмещающих породах, за пределами материнских массивов, является, вероятно, следствием вертикальной зональности с тяготением поздних жил к верхам и периферии их. Возможно, что в Маунтин-Пасс и в округах Лемп Равалли и Фримонт (США) эрозией вскрыта кровля карбонатитового массива, располагающегося ниже. Этот факт косвенно подтверждается и развитием на прилежащих участках многочисленных даек и трубок взрыва щелочных пород, альнеитов и дамквернитов (Heinrich, 1965, 1967 и др.).

В глубинных массивах поздние карбонатиты контролируются линейными зонами тектонических нарушений и образуют системы линейных жил протяженностью до 3 км. В приповерхностных массивах поздние карбонатиты чаще располагаются в пределах карбонатитовых штоков и контролируются их внутренними конически-кольцевыми структурами (Тундулу, Круидфонтейн, Гудини, Мбея, Спицкоп, о. Чилва, Гулинский и др.), метасоматически развиваясь в центральных частях штоков.

Строение, масштабы и состав поздних карбонатитов в большой степени зависят от строения и состава вмещающих пород. Среди меланократовых пород они слагают маломощные выдержанные жилы с резкими контактами. Среди лейкократовых гнейсов, сланцев (Намо-вара, Айрон-Хилл, Каронге) и ранних карбонатитов (Восточная Сибирь, Южная Сибирь, о. Чилва) они образуют мощные метасоматические тела, окруженные широкими (до 300 м) ореолами анкеритизации и хло-

ритизации (Салланлатва, Южная Сибирь). Минеральный состав поздних пород (см. табл. 23) разнообразен, но в целом они характеризуются преобладанием магнизиально-железистых карбонатов, наличием хлорита, кварца, флюорита, сульфидов, минералов стронция, бария и редких земель. Поздние карбонатиты многостадийны. На первой стадии в них образуется кальцит, а затем доломит (II генерация) и анкерит, также сменяющиеся кальцитом (и гематитом) в конце процесса. Жилы всех стадий пространственно тесно связаны, а иногда зональны с внешними зонами кальцита и осевыми доломит-анкеритовыми. Поздние жилы, залегающие среди гнейсов и фенитов, окружены мощными ореолами метасоматоза. Отдельные жилы Намо-вара (мощность 0,5—7 м) сопровождаются ореолами окварцевания мощностью до 20 м. Гнейсы превращены в кавернозную массу кристаллического черного кварца, пустоты в которой выстланы друзами барита и карбонатов или заполнены гидрокислами железа. Карбонатит также содержит реликтовый и вторичный (переотложенный) кварц. Вынос из гнейсов и сланцев компонентов, за исключением кварца, напоминает процесс кислотного выщелачивания, развивающийся в связи с многими типами гидротермальных сульфидно-карбонатных жил. Состав самих карбонатитов также меняется в зависимости от состава вмещающих пород, и в железистых породах залегают обычно анкеритовые жилы, а в ранних карбонатитах — доломитовые и параанкеритовые, обогащенные минералами стронция, бария и редкоземельных элементов.

Строение поздних карбонатитов близко к строению обычных гидротермальных сульфидно-карбонатных жил. Текстура их кавернозная, кокардовая, ритмически полосчатая, брекчиевидная или прожилковая. Большая часть поздних жил зональна и в периферических зонах обогащена хлоритом, пиритом, анатазом и кварцем, материал которых заимствован из вмещающих пород. Осевые части жил содержат более поздние минералы — сидерит, галенит, сфалерит, стронцианит.

О некоторых особенностях геохимической специфики карбонатитов

По геохимическим особенностям карбонатиты резко выделяются из всех карбонатных пород своей редкометальной спецификой, но два основных типа их (ранние и поздние) отличаются друг от друга по распределению основных породообразующих и редких элементов. В ранних карбонатитах кальций резко преобладает над магнием, ниобий и цирконий — над стронцием, барием и редкими землями. В породах первой стадии титан преобладает над ниобием, а в породах второй — ниобий над титаном. Постоянное обогащение ранних карбонатитов титаном, ниобием, танталом, цирконием, стронцием, барием и редкими землями (при залегании их в любых породах) указывает на привнос этих элементов в ходе процесса карбонатитообразования. Мощный щелочной метасоматоз вокруг зон брекчирования и карбонатизации является признаком значительной роли щелочей в этом процессе, а также на привнос фтора и фосфора (апатитизация и ослоденение). Развитие щелочных минералов и высокая железистость слюд в карбонатитах также характеризует высокую щелочность среды, в которой формировались данные породы.

В ходе метасоматического процесса доломитизации — амфиболизации основным петрогенным элементом становится магний; кальцит, устойчивый на начальной стадии, растворяется и кальций выносятся. Привносящиеся кремний и магний, вероятно, заимствуются из вмещающих пород (при развитии этого процесса в карбонатитах, пересекающих бедные магнием породы, доломит и рихтерит образуются в ничтожных количествах). На этой стадии повышается потенциал серы (относительно потенциала кислорода) и появляются сульфиды. Возрас-

тает также потенциал титана, и аксессуарные пироклор и бадделейт сменяются ильменитом и ниобоцирконолитом.

Поздние карбонатиты в целом характеризуются преобладанием магния и железа над кальцием, высоким потенциалом кислорода и резким накоплением стронция, бария и редких земель. Количественные соотношения минералов и степень обогащения их редкими элементами тесно связаны с составом вмещающих пород, хотя несомненен и принос значительной части стронция, бария и редких земель.

Форма нахождения редких элементов неодинакова для разных типов карбонатитов. В ранних породах цирконий, ниобий (и Та) образуют собственные минералы, частично рассеиваясь в силикатах и магнетите, а стронций, барий и редкие земли полностью рассеиваются в породобразующих минералах. В поздних карбонатитах собственные цирконий, ниобий (и Та) практически отсутствуют, а их минералы (колумбит, ферсмит, циркон) имеют реакционное происхождение. Барий, стронций и редкие земли в поздних карбонатитах образуют многочисленные минералы. Высокая щелочность, высокая железистость слюд и эгирин-диопсида, наличие характерных редкометалльных минералов, резкое обогащение стронцием, редкими землями, титаном, торием, цирконием и индикаторные соотношения лантаноидов (Капустин, 1966) сближают карбонатиты в целом с комплексом агпаитовых нефелиновых сиенитов.

Выводы

1. Карбонатиты завершают формирование комплексных массивов ультраосновных щелочных пород и свойственны этой формации в самых различных эрозионных срезках, но тяготеют к верхам их, часто развываясь во вмещающих породах над ними (субвулканические трубки и штоки).

2. Среди карбонатитов выделяются два типа: ранние и поздние, резко отличающиеся по комплексу петрологических признаков. Ранние карбонатиты формируются в две стадии. Породы первой стадии слагают штоки и короткие линейные жилы, часто приуроченные к зонам дробления и переполненные обломками вмещающих пород. Основные типоморфные минералы их: авгит-диопсид, биотит, монтичеллит, дизаналит, шорломит, кальциртит. Породы второй стадии локализуются в системах конически-кольцевых трещин, образуя серии жил и конические штоки. Основные типоморфные минералы их: форстерит, магнетит, флогопит, пироклор, бадделейт. Вмещающие породы на контакте с ранними карбонатитами флогопитизированы, альбитизированы, апатитизированы, пироксенизированы (ореол метасоматитов).

3. Образование столбов брекчий, вынос карбонатитами ксенолитов нижележащих пород и вулканические явления, связанные с современными карбонатно-щелочными вулканами, свидетельствуют о взрывных явлениях, предшествовавших и сопутствовавших карбонатитам и, вероятно, связанных с развитием локальных центров избыточного давления. Последнее обусловлено массовым выделением CO_2 (вскипанием) из карбонатного расплава — раствора при достижении им некоторого уровня, на котором давление летучих превышало литостатическое давление. При этом фиксируются многократные последовательные взрывы с последовательным углублением фокуса.

Формирование ранних карбонатитов завершилось развитием в них зон катаклаза, трещиноватости и рассланцевания, по которым происходила циркуляция аутометасоматических растворов с биметасоматическим обменом компонентов между карбонатитами и окружающими породами.

После кристаллизации и аутометасоматического изменения ранних карбонатитов происходило развитие мелких трубок взрыва, выполненных дамкърнитамн — меланократовыми (даиковыми) аналогами ранних карбонатитов.

4. Ранние карбонатиты образовались при выполнении трещин подвижным карбонатным расплавом — раствором, первоначально обогащенным щелочами, насыщенным летучими (CO_2 , F, P_2O_5 , H_2O) и активно воздействующим на вмещающие породы. В участках брекчирования и повышенной трещиноватости летучие и щелочи проникали во вмещающие породы, и активность воздействия их резко возрастала вплоть до преобладания метасоматоза над выполнением. Состав первичной глубинной карбонатитовой жидкости может быть аналогичным современной щелочно-карбонатной лаве (Ленгаи), но большая часть щелочей при формировании карбонатитов на глубине мигрировала во вмещающие породы, где и фиксировалась в слюдах, амфиболах, альбите, апатите. Возможно также, что часть первичных щелочей удалялась из карбонатитов при эффузивной деятельности, но следы этой деятельности в древних вулканических массивах установить трудно, так как карбонатно-щелочные лавы размываются эрозией в очень короткий срок.

5. Поздние карбонатиты локализуются в системах линейных трещин и зон дробления как в самих материнских массивах, так и вне их, иногда на значительном расстоянии, в виде многостадийных гидротермальных жил, обогащенных стронцием, барием, редкими землями, титаном и иногда заимствующих титан, ниобий (и Ta) из ранних пород. Они образуются из гидротермальных растворов, генетически связанных с ранними карбонатитами.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ ЭНДОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВАНАДИЯ

Несмотря на все возрастающую роль эндогенных месторождений ванадия в мировой экономике детальная генетическая классификация их до сих пор не разработана. В наиболее полной классификации промышленных месторождений титана, составленной И. И. Малышевым (1957), можно почерпнуть лишь ограниченные сведения, касающиеся ванадия. Классификации месторождений ванадия Г. И. Людоговского (1948) и М. М. Москевича (1959) в основном имеют оценочный характер.

В предлагаемой классификации эндогенных месторождений ванадия (табл. 24) учтены: 1) магматические формации (по Ю. А. Кузнецову, 1964), с которыми генетически связано оруденение, характеризующееся повышенными содержаниями ванадия; 2) региональный структурный контроль, определяющий положение рудоносных интрузий; 3) комплексы горных пород, с которыми пространственно связаны эндогенные месторождения ванадия.

По происхождению эндогенные месторождения ванадия подразделяются на магматические, контактово-метасоматические и гидротермальные, причем первые из них занимают ведущее положение в отношении запасов и потребления ванадийсодержащих руд металлургической промышленностью.

Магматические месторождения

Магматические месторождения ванадия распространены как в геосинклинальных областях, так и на древних платформах. В геосинклинальных областях они установлены в трех формациях: габбро-диорит-

Генетическая классификация эндо

Магматические формации	Региональный структурный контроль, определяющий положение рудных интрузий	Тип эндогенных месторождений (по главному ванадий-содержащему минералу и вмещающей породе)	Главные особенности рудоносных массивов	Примеры месторождений
------------------------	---	--	---	-----------------------

I. Магматические

Габбро-диорит-диабазовая	Геосинклинальная область. Вытянутые интрузии, положение которых контролируется нарушениями между двумя разнородными толщами	Магнетит-ильменитовые в габбро и габбро-амфиболитах	Вытянутые дайкообразные тела габбро и габбро-амфиболитов малой мощности протяженностью в десятки километров	Кусинское (Урал)
Габбро-пироксенит-дунитовая	Геосинклинальная область. Межформационные интрузии, вытянутые в виде "поясов" согласно складчатости вдоль глубинных разломов фундамента	Титаномагнетитовые в пироксенитах	Крупные ультрабазитовые массивы, сложенные преимущественно пироксенитами с подчиненным количеством перидотитов и оливинитов (десятки квадратных километров)	Гусевогорское (Урал)
		Титаномагнетитовые в габбро	Небольшие шпировидные обособления пироксенитов ($\leq 1-3 \text{ км}^2$) в крупных массивах габбро	Баронские горы (Урал)
		Титаномагнетитовые в гориблендитах	Вытянутые зоны гориблендитов протяженностью 10-12 км в крупных габбровых массивах	Первоуральское (Урал)
		Титаномагнетитовые в габбро	Крупные сложнодифференцированные массивы габброидных пород	Волковское (Урал)
Габбро-монцонит-сиенитовая	Орогенные области. Положение интрузий контролируется дизъюнктивными нарушениями	Титаномагнетитовые в оливинитах	Вытянутые обособления оливинитов ($\leq 1 \text{ км}^2$) в небольших массивах габбро	Сваранцское (Кавказ)
Дифференцированных габбровых и норитовых интрузий	Древние платформы (относительно активизированные зоны). Громадные лополиты приурочены к мульдообразным прогибам	Титаномагнетитовые в норитах, анортозитах и габбро	Очень крупные тела протяженностью в сотни километров; сложно дифференцированные, расслоенные габбро, нориты, гипербазиты	Бушвельдский комплекс (ЮАР)

генных месторождений ванадия

Возраст месторождений	Форма рудных тел и типы руд	Главный рудный минерал-концентратор ванадия, среднее содержание в нем ванадия, вес. %	Характерная ассоциация главного рудного минерала-концентратора ванадия	Прочие полезные компоненты, содержащиеся в руде
-----------------------	-----------------------------	---	--	---

месторождения

Протерозой	Крутопадающие жиллообразные тела сплошных руд и зоны вкрапленной руды, вытянутые по простиранию вмещающих габбро и габбро-амфиболитов	Магнетит, 0,44	Ильменит, пирит, роговая обманка, плагиоклаз, хлорит, гранат, биотит	Ti, Co, Sc
Палеозой	Крупные рудные залежи главным образом в диалаговых и роговообманковых пироксенитах. Руды преимущественно вкрапленные, реже мелкопрожилковые и шпировые	Титаномагнетит, 0,35	Ильменит, шпинель, диопсид, роговая обманка	Pt и платиноиды, Sc, Ti, Au
"	Вытянутые, часто полосчатые рудные зоны в пироксенитах. Руды сплошные и вкрапленные	Титаномагнетит, 0,28	Ильменит, шпинель, апатит, диопсид	P
"	Рудные зоны в гориблендитах. Вкрапленные, реже шпировые руды	Титаномагнетит, 0,42	Ильменит, шпинель, халькопирит, роговая обманка, плагиоклаз	
"	Линзовидные рудные залежи в габбро. Преимущественно вкрапленные, реже шпировидные руды	Титаномагнетит, 0,72	Ильменит, борнит, халькопирит, апатит, роговая обманка, плагиоклаз	Cu, Se, Te, P, Ti
Третичный	Линзовидные рудные залежи, вытянутые по простиранию оливинитов. Вкрапленные, редко сплошные руды	Титаномагнетит, 0,22	Шпинель, оливин, серпентин	Mg
Докембрий	Пластообразные или четкообразно расположенные линзы. Сплошные, а также вкрапленные руды	Магнетит, 1 (в руде)	Ильменит, рутил, шпинель	Ti

Магматические формации	Региональный структурный контроль, определяющий положение рудных интрузий	Тип эндогенных месторождений (по главному ванадий-содержащему минералу и вмещающей породе)	Главные особенности рудоносных массивов	Примеры месторождений
Мигматит-амфиболитовой фации и связанных с ними анатектитов	Гипабиссальные интрузии, связанные с расколами в кристаллическом основании древних платформ	Титаномагнетитовые в габбро-диабазовых	Вытянутые пластообразные тела диабазов и габбро-диабазов протяженностью от нескольких до десятков километров	Пудожгорское (Карелия)
Анортозитовая	Зоны активизации в обрамлении докембрийских щитов. Громадные пластовые интрузивные тела, приуроченные к разломам по периферии щитов	Магнетит-ильменитовые в габбро-анортозитах	Очень крупные плутоны габбро-анортозитов, площадь которых достигает тысяч квадратных километров	Месторождения Адирондакских гор (США): Сэнфорд Хилл, Ор-Маунтин и др.
		Ильменит-гематитовые в габбро-анортозитах	То же	Лак-Тио, район оз. Аллард (Канада)
	Складчатые пояса в краевых частях древних платформ	Рутил-ильменитовые в анортозитах	Крупные тела анортозитов (десятки квадратных километров)	Пиней-Ривер Роузленд (штат Виргиния, США)
	Зоны глубинных разломов на границе древних платформ и геосинклинальных зон	Титаномагнетит-ильменитовые в габбро-пироксенитах	Тела габбро-анортозитов (от нескольких до десятков, иногда до сотен квадратных километров)	Кручининское (Забайкалье)
II. Контактново-метасоматические месторождения				
Габбро-пироксенит-дунитовая	Геосинклинальная область. Межформационные интрузии, вытянутые в виде "поясов" вдоль глубинных разломов	Магнетитовые в скарнированных породах	Участки скарнированных эффузивных и осадочных пород у контакта (или на некотором удалении от него) интрузий, сложенных сиенитами, диоритами, гранодиоритами, щелочными гранитами	Осокино-Александровское (Урал)
III. Гидротермальные				
Андезитовая	Орогенные области. Зоны глубинных разломов, к которым приурочены вулканы обычно центрального типа	Магнетитовые в андезитах	Андезито-базальтовые потоки мощностью до нескольких сотен метров	Абовянское (Армения)

Возраст месторождений	Форма рудных тел и типы руд	Главный рудный минерал-концентратор ванадия, среднее содержание в нем ванадия, вес. %	Характерная ассоциация главного рудного минерала-концентратора ванадия	Прочие полезные компоненты, содержащиеся в руде
Протерозой	Рудные зоны, вытянутые согласно простиранию габбро-диабазов. Вкрапленные руды	Титаномагнетит, 0,5	Ильменит, халькопирит, борнит, апатит, плагиоклаз, пироксен	Ti, Cu (?)
Докембрий	Вытянутые рудные зоны, обычно на контакте габбро и анортозитов. Вкрапленные и сплошные руды (местами полосчатые)	Магнетит, 0,34 (в концентрате)	Ильменит, плагиоклаз, роговая обманка, пироксен, гранат, биотит, апатит	Ti
"	Пластообразные рудные тела, согласные со структурами массива; линзы. Полосчатые руды, состоящие из сплошных и вкрапленных	Ильменит, 0,21 (в руде)	Гематит, плагиоклаз, авгит, апатит	Ti
"	Зоны преимущественно вкрапленных руд и линзы сплошных	Рутил, 0,17	Ильменит, апатит, плагиоклаз	Ti, P
Палеозой	Пластообразные залежи вкрапленных и линзы сплошных руд	Титаномагнетит, 0,20	Ильменит, апатит	Ti, P
IV. Гидротермальные				
Палеозой	Вытянутая рудная зона (вкрапленные руды) с небольшими по мощности (1—10 м) пластообразными телами сплошных магнетитовых руд	Магнетит, 0,24	Апатит	
V. Гидротермальные				
Третичный	Жилообразные и линзообразные залежи в андезитах, массивных магнетит-апатитовых руд. Рудные зоны с прожилково-вкрапленным оруденением в брекчированных андезитах	Магнетит, 0,15	Апатит, биотит, кальцит, диопсид	P, TR

Магматические формации	Региональный структурный контроль, определяющий положение рудных интрузий	Тип эндогенных месторождений (по главному ванадийсодержащему минералу и вмещающей породе)	Главные особенности рудоносных массивов	Примеры месторождений
Трапповая (толеит-базальтовая)	Древняя платформа. Положение интрузий траппов тесно связано с глубинными разломами фундамента, которые наиболее развиты в краевых частях синеклизы	Магнетитовые в областях распространения траппов	Пластовые тела (силлы) или дайки долеритов, а также вулканические трубки взрыва, выполненные эксплозивной брекчией. Мощность силлов достигает нескольких сотен метров	Камышевский Байкитик (Сибирь)
Гранитоидных батолитов „пестрого“ состава	Области активизации древних платформ и щитов. Положение гранитных интрузий определяется глубинными разломами фундамента	Ноланит-уранинит-карбонатные в породах древних метаморфизованных комплексов	Участки метаморфической толщи, которые прилегают к контактам крупных гранитных массивов	Никольсон Майн и другие месторождения района оз. Биверлодж (Канада)

диабазовой, габбро-пироксенит-дунитовой и габбро-монзонит-сиенитовой. На древних щитах и платформах (активизированные участки) месторождения ванадия приурочены к следующим формациям: 1) дифференцированных габбровых и норитовых интрузий, 2) габбро-диабазам формации мигматитов амфиболитовой фации и связанных с ними анатектитов, 3) анортозитовой.

Наиболее крупные интрузии, несущие оруденение ванадийсодержащих минералов-концентраторов — магнетита и титаномагнетита — находятся в анортозитовой, габбро-пироксенит-дунитовой формациях, а также в формации дифференцированных габбровых и норитовых интрузий. Многие из этих интрузий имеют огромные размеры, достигающие тысяч квадратных километров, и сложное строение. Запасы ванадия на некоторых месторождениях указанных формаций достигают нескольких миллионов тонн. Примерами наиболее крупных месторождений ванадия являются титаномагнетитовые месторождения бушвельдского комплекса, магнетит-ильменитовые месторождения в габбро-анортозитах (периферическая часть Канадского щита), титаномагнетитовые — в пироксенитах (платиноносный пояс Урала). Общие запасы ванадия на месторождениях бушвельдского комплекса достигают 13 млн. т.

Формирование интрузий, к которым приурочены месторождения ванадия, связано с развитием глубинных разломов на древних платформах, в зонах обрамления докембрийских щитов, в геосинклинальных областях (главным образом на ранних этапах развития последних). Длительность и специфические особенности тектонического развития различных участков земной коры оказали влияние как на фракционное выплавление вещества, так и на дифференциацию расплава и порядок кристаллизации минералов, что привело к большому разнообразию в составе пород и строении массивов, с которыми связаны магматические месторождения ванадия.

Возраст месторождений	Форма рудных тел и типы руд	Главный рудный минерал-концентратор ванадия, среднее содержание в нем ванадия, вес. %	Характерная ассоциация главного рудного минерала-концентратора ванадия	Прочие полезные компоненты, содержащиеся в руде
Мезозой	Пластообразная рудная залежь, согласная с напластованием вмещающих пород, расположена между траппами и толщей осадочно-метаморфических пород. Сплошные шестоватые руды, сплошные зернистые руды, местами ноздреватопористые	Магнетит, 0,3	Апатит, хлорит	
Докембрий	Жилы и зоны прожилково-вкрапленных руд, приуроченные преимущественно к тектоническим нарушениям, секущим метаморфические толщи	Ноланит, 46,2	Кальцит, уранит, пирит, гематит, халькопирит, ильменит, галенит	U

Все наиболее известные в настоящее время магматические месторождения, где главными концентраторами ванадия являются магнетит и титаномагнетит, пространственно и генетически связаны с комплексами основных и ультраосновных пород нормального ряда: пироксенитов, перидотитов, оливинитов, горнблендитов, габбро, норитов, анортозитов, габбро-диабазов и диабазов. Максимальные содержания ванадия (до 4,9%) установлены в магнетите и титаномагнетите из месторождений, приуроченных к основным породам.

Титаномагнетитовые и магнетитовые месторождения в пироксенитах и оливинитах ультраосновных и щелочных комплексов (с карбонатами), хотя и имеют довольно значительные масштабы, но рудные минералы существенными концентрациями ванадия не обладают. Обычные содержания ванадия в титаномагнетите и магнетите ультраосновных и щелочных комплексов Карело-Кольской провинции около 0,1% (Бородин и др., 1966). Магнетит месторождения Кангалве-Хилл (Уганда) содержит 0,09% ванадия, а магнетит месторождений Палабора и Сукулу (ЮАР) — до 0,1% ванадия (Carbonatites, 1967).

Для магматических месторождений ванадия выделяются главные эпохи рудообразования. Хотя интрузии, с которыми связаны эти месторождения, образовались от докембрия до кайнозоя, наиболее крупные месторождения древних платформ и обрамлений кристаллических щитов сформировались преимущественно в докембрии, а ванадиеносные месторождения геосинклинальных областей — главным образом в раннем и среднем палеозое.

Форма ванадийсодержащих рудных тел магматических месторождений довольно разнообразна: жилы и шлиры сплошных руд, зоны, линзы, жиллообразные тела, пластообразные или трубообразные залежи преимущественно вкрапленных или шлирово-вкрапленных руд. По времени образования это сегрегационные и фузивные руды. Примером

сегрегационных являются титаномагнетитовые руды Пудожгорского и Койкарского месторождений в Карелии, в фюзивных — титаномагнетитовые руды магматических месторождений платиноносного пояса на Урале (Гусевогорское и др.).

Характерно, что титаномагнетитовое оруденение обычно не выходит за пределы ультраосновных и основных пород, чем подтверждается тесная генетическая его связь с материнскими породами магматического происхождения. Это же отмечалось Г. А. Соколовым (1957), И. И. Малышевым (1957), А. И. Богачевым и др. (1963).

По составу ванадийсодержащие руды магматических месторождений преимущественно титаномагнетитовые, но встречаются также магнетит-ильменитовые, ильменит-гематитовые, рутил-апатитовые (нельсониты). Более высокие содержания ванадия характерны для титаномагнетитовых и магнетит-ильменитовых руд. Содержание ванадия в ильмените $\leq 0,25\%$ и рутиле (Ross, 1947) обычно $\leq 0,17\%$. Все породообразующие минералы, ассоциирующие с главным концентратором ванадия — титаномагнетитом, содержат ванадия еще меньше: амфиболы $\leq 0,09\%$, пироксены $\leq 0,03\%$, оливины и плагиоклазы $< 0,01\%$. Поэтому при обогащении основная часть содержащегося в руде ванадия накапливается в титаномагнетитовом или магнетитовом концентратах. В табл. 25 приведены примеры, показывающие, как складывается баланс ванадия в рудных пироксенитах, горнблендитах и оливинитах некоторых магматических месторождений.

Таблица 25

Содержание ванадия в минералах рудных ультрабазитов

Порода (месторождение)	Минералы	Содержание минерала, вес. %	Содержание V в минерале, вес. %	Количество V, приходящегося на долю минерала, вес. %	Количество V в минерале (от 100%), %
Горнблендит (Первоуральское)	Титаномагнетит	30,2	0,410	0,124	72,5
	Роговая обманка	69,8	0,067	0,047	27,5
	Титаномагнетит	14,7	0,470	0,069	75,0
Пироксенит (Гусевогорское)	Диоксид	62,9	0,021	0,013	14,1
	Роговая обманка	22,4	0,045	0,010	10,9
	Титаномагнетит	35,9	0,27	0,097	98,0
Оливинит (Сваранцское)	Оливин и серпентин	60,9	0,0016	0,002	2,0
	Плагиоклаз, шпинель	3,2	—	—	—

Главным концентратором ванадия является титаномагнетит. Вероятнее всего, в процессе кристаллизации ультрабазитов главная часть ванадия, так же как железа и титана, имела тенденцию накапливаться в остаточных порциях расплава (Щербина, 1959; Burns, Fyefe, 1964; Борисенко, Сердобова, 1965; Годлевский, 1968).

Наиболее распространенный и важный в промышленном отношении минерал магматических месторождений ванадия — титаномагнетит, как правило, не однороден. Он содержит продукты распада твердых растворов, представленные, как правило, шпинелью и ильменитом. Обычно шпинель относится к плеонасту или герциниту. Кульсонит встречается редко.

На большинстве месторождений, где концентрации ванадия в титаномагнетите не превышают 1%, V^{3+} присутствует в виде изоморфной примеси, замещая Fe^{3+} . Такая форма нахождения ванадия в титаномагнетите уральских месторождений отмечалась В. В. Щербиной (1935).

Содержание ванадия в титаномагнетите из одного типа руд, а иногда из одного рудного тела или месторождения, довольно постоянно. Это находит свое отражение в самой тесной коррелятивной связи ванадия и железа, установленной на примере рудных пироксенитов (Борисенко, 1967). Но в титаномагнетите из разных типов руд наблюдаются некоторые колебания средних содержаний ванадия. По нашим данным, среднее содержание ванадия в титаномагнетите роговообманковых пироксенитов Гусевогорского месторождения 0,37%, диаллаговых — 0,33%, а оливиновых — 0,20%. Это же отмечалось и другими исследователями (Фоминых и др., 1967).

Магматические месторождения ванадия содержат целый ряд полезных компонентов (Pt и платиноиды, Cu, Co, Se, Te, Au, P, Mg, Sc). Но, конечно, главными металлами рассмотренного типа месторождений являются железо, ванадий, титан и, возможно, в будущем станут скандий и галлий.

Контактово-метасоматические месторождения

В подавляющем большинстве случаев контактово-метасоматические (скарново-магнетитовые) месторождения этого типа расположены в пределах складчатых поясов в непосредственной близости от массивов, сложенных интрузивными породами среднего и кислого состава, преимущественно диоритами, гранодиоритами, сиенито-диоритами, сиенитами или щелочными гранитами. Однако магнетит большинства месторождений этого типа содержит мало ванадия (обычно 0,0n%). Только некоторые скарново-магнетитовые месторождения, например Осокино-Александровское и Евстюнинское на Урале (габбро-пироксенит-дунитовая формация), характеризуются повышенной ванадиеносностью (до 0,35% V в магнетите). Эти месторождения пространственно и генетически связаны со сложной межформационной интрузией, вытянутой в виде «пояса» вдоль глубинных разломов. Участки скарнированных пород, к которым приурочены скопления ванадийсодержащего магнетита, находятся у контакта с сиенитами (Евстюнинское) или на некотором удалении от него (Осокино-Александровское). Сформировались эти месторождения в палеозое. Форма рудных тел: вытянутые зоны вкрапленных руд с небольшими по мощности (1—10 м) пластообразными телами сплошных магнетитовых руд. Отложение магнетита осуществлялось путем замещения или известняков, находящихся в толще вмещающих интрузию эффузивно-осадочных пород, или первоначально скарнированных пород. Скарнированию подвергались преимущественно известняки, доломиты и менее — эффузивные (а иногда интрузивные) породы.

Главный рудный минерал — магнетит в большинстве случаев представлен однородными зернами без видимого распада твердого раствора (Борисенко, Лебедева, Сердобова, 1968). И хотя на отдельных месторождениях наиболее высокотемпературный магнетит, ассоциирующий со скаполитом, иногда содержит пластинчатые вставки ильменита, в общем они нетипичны для скарновых месторождений. Многие зерна магнетита имеют форму октаэдра. В отличие от титаномагнетита магматических месторождений магнетит контактово-метасоматических содержит мало элементов-примесей, особенно титана, скандия, хрома, никеля. На примере железорудных месторождений Урала контактово-метасоматического и магматического генезиса установлено существенное различие средних содержаний элементов-примесей в магнетите и титаномагнетите (Борисенко, 1968). Для эндогенных железорудных месторождений Алтае-Саянской области это же было доказано В. А. Вахрушевым (1965).

Характерной особенностью магнетита контактово-метасоматических месторождений является неравномерное распределение ванадия (и титана) даже на небольших участках рудного тела. На Евстюнинском месторождении, например, максимальное содержание ванадия (0,29%) установлено во вкрапленном магнетите, который образовался в метаморфизованном габбро из зоны контакта с сиенитом. Магнетит из пироксен-плагноклазовых пород содержит только 0,04—0,09% ванадия.

Повышенные содержания ванадия (и Ti) в магнетите немногих скарново-магнетитовых месторождений, вероятно, связаны с воздействием вмещающих пород. На возможность извлечения и выноса из вмещающих пород V, Ti, Ni, Cr, Sc указывалось в ряде работ (Овчинников, 1960; Соколов, Павлов, 1962; Борисенко, 1964 и др.). Другие исследователи отмечают, что главная масса железа (а следовательно и ванадия) контактово-метасоматических месторождений была заимствована скарнирующими растворами из темноцветных минералов материнских интрузий (Ляхович, 1964; Дымкин, Новожилов, Фатхутдинов, 1967). Наконец, В. А. Вахрушев (1965) считает, что повышенные содержания ванадия, титана, хрома и никеля встречаются в магнетите железо-скарновых месторождений, генетически связанных с интрузивными породами габброидного ряда. Скорее всего правомерны все указанные точки зрения и источником железа, ванадия, титана, хрома, никеля, скандия и других элементов могли быть и материнские глубинные магмы и вмещающие породы. Это же допускает для железа Г. В. Поляков (1967). Но на степень ванадиености магнетита, вероятно, главное влияние оказали приконтактовые породы, содержание ванадия в которых повышено.

Гидротермальные месторождения

Большая часть известных гидротермальных месторождений характеризуется низкими содержаниями ванадия. Однако на отдельных железорудных месторождениях этого типа в магнетите и магномagnetите установлены повышенные концентрации ванадия — до 0,9%. В рутиле из высокотемпературных флюорит-карбонатных жил, ассоциирующих с массивами щелочных пород, определено 0,67% ванадия (Федорчук, 1956). Повышенные содержания ванадия обнаружены также в рудах некоторых урано-ванадиевых гидротермальных месторождений. Отличительной особенностью последних являются значительные скопления собственного минерала ванадия — ноланита (47,5% V).

Примером гидротермального месторождения ванадийсодержащего магнетита может служить Абовянское (Армения), пространственно приуроченное к орогенной андезитовой формации. Формирование сложной эффузивной андезито-базальтовой толщи тесно связано с зонами глубинных разломов, к которым приурочены вулканы преимущественно центрального типа. Мощность андезито-базальтовых потоков может достигать нескольких сотен метров, а площадь — нескольких сотен квадратных километров. Но хотя андезитовые формации имеют широкое распространение (Урал, Казахстан, Закавказье и т. д.), железорудные гидротермальные месторождения в них относительно редки.

Абовянское месторождение приурочено к зоне нарушения в андезитовых порфиритах третичного возраста. Магнетитовое оруденение не выходит за пределы андезитов. Главный концентратор ванадия — магнетит (до 0,36% V) обычно находится в тесной ассоциации с апатитом. Магнетит присутствует в виде однородных зерен без видимого распада твердого раствора. В прожилково-вкрапленных рудах форма его зерен часто октаэдрическая. Магнетит содержит мало титана, скандия, хрома, марганца (Борисенко, Лебедева, Сердобова, 1968) и характеризуется неравномерным распределением ванадия; средние содержания

в нем ванадия колеблются от 0,07 (массивная руда) до 0,2% (брекчиевая руда).

Наличие в рудах месторождения значительного количества кальция и богатого фтором и хлором апатита свидетельствует о том, что гидротермальные растворы были богаты летучими. Проникшие в брекчированную зону растворы оказали воздействие и на вмещающую породу. В андезитах из зоны контакта с магнетит-апатитовыми прожилками наблюдается вкрапленное оруденение, а также хлоритизация приконтактовых участков. Возможно, что сама андезитовая магма не являлась источником рудоносных растворов, происхождение которых может быть генетически связано со скрытыми на глубине основными щелочными породами. Этому же мнения придерживаются Ш. А. Арутюнян, И. А. Аракелян и К. Г. Саркисян. Проведенный нами по методу Л. С. Бородина и Д. А. Минеева расчет состава редких земель из апатита Абовянского месторождения показал, что по составу TR он ближе всего к апатиту, генетически связанному с породами щелочного ряда.

Магномагнетитовые месторождения пользуются широким распространением в областях развития траппов (толеит-базальтовая формация) Сибирской платформы. Положение интрузий траппов тесно связано с глубинными разломами фундамента платформы, которые наиболее проявлены в краевых частях синеклиз. Так, к окраинам Тунгусской синеклизы приурочены наиболее значительные железорудные месторождения данной трапповой формации. Рудные тела, где главным минералом является магномагнетит, пространственно и генетически связаны с силлами или дайками долеритов, а также с вулканическими трубками взрывов, выполненными взрывчатой брекчией. Формирование трапповой формации Сибирской платформы, вероятно, происходило в перми и триасе (Кузнецов, 1964). Оруденение относится главным образом к гидротермальному и частично к скарновому типам (ангаро-илимский тип). Характерной особенностью руд является резко повышенное содержание магния ($\leq 10\%$ MgO) и низкие концентрации хрома, титана ($\leq 0,1\%$). Содержание ванадия в магномагнетите большинства месторождений трапповой формации $\leq 0,2\%$. Только магномагнетит месторождения Камышевский Байкитик содержит до 0,9% ванадия (Павлов, 1961). Магномагнетитовая пластообразная залежь этого месторождения залегает между траппами и толщей осадочно-метаморфических пород. Минерал представлен однородными зернами, часто в виде октаэдров. Встречаются изометрические, игольчатые и шестоватые формы магномагнетита. В рудах почти всегда присутствуют апатит, хлорит и кальцит, что указывает на заметную роль летучих в процессе формирования месторождения. Предполагается, что образованию железорудных месторождений, пространственно и генетически связанных с трапповой формацией, способствовало воздействие каменной соли на базальтовый расплав (Павлов, 1961; Соколов, 1967). Слои каменной соли и других галогенных отложений известны в нижних горизонтах осадочного чехла Сибирской платформы. Наличие повышенных концентраций ванадия в магномагнетите только на одном месторождении всего огромного района Тунгусской синеклизы позволяет высказать предположение, что источником ванадия явилась не сама базальтовая магма, а толщи осадочно-метаморфических пород и ранее образовавшихся долеритов, через которые циркулировали рудоносные растворы.

Все рассмотренные выше генетические типы эндогенных месторождений ванадия характеризуются самой тесной геохимической связью с железом и титаном. Но есть тип ванадийсодержащих гидротермальных месторождений, где главным рудным компонентом является уран. Хотя минералы ванадия (ноланит, монтрозент) присутствуют во многих месторождениях этого типа, а среднее содержание ванадия в рудах

гидротермальных месторождений достаточно высоко (0,087%, по Л. Н. Овчинникову, 1968), значительные скопления ноланита с достоверностью установлены только в урано-ванадиевых месторождениях района оз. Биверлодж в провинции Саскачеван, Канада (Rose, 1967). Геология этого района, как отмечает М. Уилсон (1968), изучена недостаточно. На основании имеющихся немногочисленных данных можно предположить, что широкое развитие гранитов провинции Саскачеван связано с обширной областью активизации в северо-западной краевой части Канадского щита. Внедрение гранитов, вероятно, сопровождалось образованием гидротермальных карбонатных жил, которые приурочены к тектоническим нарушениям и расположены преимущественно в метаморфических толщах докембрия, прилегающих к контактам с гранитными массивами. Наиболее богатые ванадием руды (0,5%) обнаружены на руднике Никольсон Майн. Главный ванадиевый минерал — ноланит встречается в виде корочек, состоящих из лучистых кристаллов, которые располагаются в зальбандах карбонатных жил. Иногда ноланит приурочен к брекчированным участкам доломита. Следует отметить самую тесную ассоциацию ноланита с уранинитом, а также сульфидами (Robinson, Evans, Schaller, Fahey, 1957).

В. Н. Котляр (1961) отмечает, что источники рудоносных растворов, за счет которых образовались урано-ванадиевые месторождения района оз. Биверлодж, пока точно не установлены. Наиболее вероятна их связь с верхнепротерозойским магматизмом. Возраст гранитов района озер Биверлодж и Атабаска 1150—1880 млн. лет.

Наличие генетической связи радиоактивного оруденения с гранитным магматизмом активизированных зон платформ отмечает также Ф. Р. Апельцын (1968). Но хотя между гидротермальными месторождениями и гранитами вполне вероятна генетическая связь, присутствие повышенных содержаний ванадия только в немногих месторождениях урана следует объяснить скорее всего выборочным влиянием вмещающих древних толщ. О решающем влиянии вмещающих пород на концентрацию многих элементов в жильных образованиях указывает Р. Бойл (Boyle, 1968).

Изложенный материал показывает, что распределение ванадия в эндогенных месторождениях наиболее тесно связано с распределением железа и титана. Этому способствует близость кристаллохимических констант катионов V^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} . Значительно большая распространенность в земной коре железа и титана по сравнению с ванадием (кларк железа в 516 раз, а титана в 50 раз больше кларка ванадия; Виноградов, 1962) обуславливает нахождение последнего в эндогенных образованиях преимущественно в рассеянном состоянии (Борисенко, Щербина, 1959). Так как собственно ванадиевые минералы (ноланит, монтрозеит, кульсонит) в эндогенных образованиях не могут иметь существенного промышленного назначения из-за отсутствия крупных скоплений, главное место в этом отношении занимают минералы-концентраты (титаномагнетит и магнетит), в которых ванадий содержится в виде примеси. Практический интерес представляют также ванадийсодержащие магномагнетит, ильменит, гематит и рутил. Поэтому эндогенные месторождения всех этих минералов, характеризующихся повышенной ванадиеносностью, следует рассматривать не только как месторождения железа и титана, но и ванадия. Генетически это главным образом магматические месторождения титаномагнетита, магнетита и ильменита, связанные с комплексами ультраосновных и основных пород нормального ряда. Произведенный нами подсчет показал, что суммарные запасы ванадия в титаномагнетитовых, магнетит-ильменитовых и гематит-ильменитовых эндогенных месторождениях составляет около 95,4% от общих его запасов в освоенных промышленностью рудах (для капиталистических стран). В настоящее время за рубежом из руд эн-

догенных месторождений ежегодно получают около 50% всего производимого ванадия. Есть все основания считать, что с каждым годом доля руд эндогенных месторождений в производстве ванадия будет возрастать, в особенности это касается магматических месторождений титаномагнетита, магнетита и ильменита.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ВЗАИМООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ РЕДКОМЕТАЛЬНЫМИ ПЕГМАТИТАМИ И ГРАНИТАМИ

Общезвестная эмпирическая закономерность — взаимоисключение совместного нахождения месторождений редкометальных гранитов и пегматитов — нуждается в строгом научном объяснении. Без этого прогноз при поисках и оценке таких месторождений в масштабе рудных полей, особенно в плохо обнаженных районах, крайне затруднителен.

Ниже кратко изложены результаты специального изучения пространственно-генетических взаимоотношений между редкометаллоносными фациями верхних и апикальных горизонтов интрузивного гранитного массива и редкометальными пегматитами, локализованными в его надинтрузивной зоне. Примерно равнозначное (по объему) развитие этих редкометальных производных гранитоидов, обычно исключаящих друг друга, в структуре единого рудного поля, а также глубокая эрозия геологических объектов (до 1 км) серий субмеридиональных вертикальных разрезов — саев позволяют рассматривать столь уникальное месторождение как природную модель, чрезвычайно удобную для изучения особенностей генезиса редкометальных гранитов и пегматитов. Наличие глубоких разрезов определило методику изучения и опробования интрузивных тел и пегматитовых инъекций, проведенного преимущественно по их восстанию.

Геологические данные и первичные материалы собраны авторами в процессе комплексных научно-исследовательских и поисково-оценочных работ, проводившихся в одном из районов Средней Азии в 1965—1967 гг. Опробование и все виды аналитических работ, а также обработка последних выполнены в ИМГРЭ. Кроме того, одним из авторов проведено экспериментальное изучение влияния лития, фтора и других минерализаторов на такие свойства пегматитообразующих расплавов, как подвижность и способность к расслаиванию, что имеет прямое отношение к важнейшим аспектам генезиса рассматриваемых образований (Мелентьев и др., 1967, 1970).

Выходы гранитов и пегматитов, развитые в пределах изученного месторождения, приурочены к северному крылу субширотной положительной структуры типа брахиантиклинали размером 6×14 км (рис. 21), осложняющей более крупную синклиналиную структуру района. Породы, вмещающие интрузию и пегматитовые тела, представлены песчано-сланцевой толщей $S-P_1$. Рудное поле простирается на 9—10 км параллельно длинной оси антиклинали при ширине до 2—3 км.

На западном фланге поля, в соответствии с общей структурой, наблюдается погружение кровли и выступов интрузива. В этом же направлении уменьшается степень эрозионного среза (наибольшая для крайнего, восточного выступа) и, естественно, максимальное развитие получают редкометальные пегматиты (участок Главный). Это позволило установить фаціальную изменчивость состава интрузии не только по восстанию конкретных выступов и апофиз, но и в целом с учетом структуры всего поля, условий залегания и степени эрозионного среза всех выступов гранитного массива: в направлении с востока на запад и снизу вверх.

Выходы гранитов представлены серией гребневидных выступов и апофиз единой слабо эродированной (на 200—500 м, до тальвега саев) интрузии; редкометалльные пегматиты локализованы выше по разрезу, в надинтрузивной зоне, и образуют характерные для данного типа месторождений (Мелентьев, 1968) жильные серии. Необходимо отметить пространственную разобщенность наиболее протяженных и редкометаллоносных апофиз интрузии (центральная часть поля, участок Главной апофизы) с редкометалльными пегматитами (западный фланг поля, участок Главный). Кроме того, апофизы интрузии выполняют преимущественно крутые (50—85°), согласные со сланцеватостью вмещающих пород трещины отслаивания в сводах положительных складчатых структур шириной в первые сотни метров, осложняющие северное крыло брахиантиклинали. В отличие от них редкометалльные пегматитовые тела локализованы в участках более пологого залегания пород кровли (20—40°) и выполняют трещины отрыва и отслаивания в складчатых зонах наиболее мелкого порядка (с амплитудой в первые десятки метров).

В выходах гранитов макроскопически различаются двуслюдяные и мусковитовые разности, представляющие собой массивные среднекристаллические, иногда тонкокристаллические породы кремового или светло-серого, реже белого цвета. Последний характерен только для тонкокристаллических, исключительно массивных и плотных пород, слагающих верхние и апикальные горизонты наиболее протяженных апофиз. Двуслюдяные граниты распространены в значительно меньшей степени, чем мусковитовые; они характерны только для нижних горизонтов выступов и апофиз массива в восточной (участки Гранитный, Двурогий) и центральной (участок Родниковый) частях поля.

Таким образом, мусковитовые граниты слагают средние, верхние и апикальные горизонты интрузии, что лишний раз подтверждает слабую степень эрозии массива в целом.

Главные пороодообразующие минералы гранитов представлены плагиоклазом № 6—20 (от 25—30 до 40%), кварцем (от 30—35 до 50—55%) и микроклином (от 30—35% до 10—15% и меньше). Слюды — биотит (до 1—5%) и мусковит (от 1—5 до 5—10%) играют второстепенную роль.

Основу структурного «каркаса» гранитов составляют идиоморфные кристаллы и лейсты плагиоклаза (0,1—2 мм) и ксеноморфные по отношению к ним выделения кварца (0,2—1,5 мм). Микроклин менее распространен и выполняет преимущественно интерстиции между обособлениями преобладающих в породе минералов. Здесь же, чаще всего приспособившись к межзернистому пространству, развиты слюды или тонкокристаллический слюдисто-альбит-кварцевый агрегат, иногда содержащий мелкие выделения микроклина и аксессуарных минералов.

Количественно-минералогическим анализом в искусственных шлихах и шлифах гранитов установлено более 30 аксессуарных минералов, среди которых ведущими являются апатит, турмалин и гранат. Характерно присутствие редкометалльных и рудных минералов, представленных (в порядке распространенности) цирконом, монацитом, танталит-колумбитом, касситеритом, сподуменом, амблигонит-монтебразитом, фергюсонитом и другими тантало-ниобатами TR, ксенотимом, а также бериллом (легкая фракция), магнетитом, пиритом, рутилом и т. д.

По восстанию выступов и апофиз массива наблюдается постепенная смена двуслюдяных олигоклаз-микроклиновых гранитов мусковитовыми разностями. Детальным изучением мусковитовых гранитов установлено постепенное (фациальное) и вместе с тем закономерное изменение их химического и минерального состава в направлении от средних горизонтов выходов интрузии к верхним и апикальным (табл. 26).

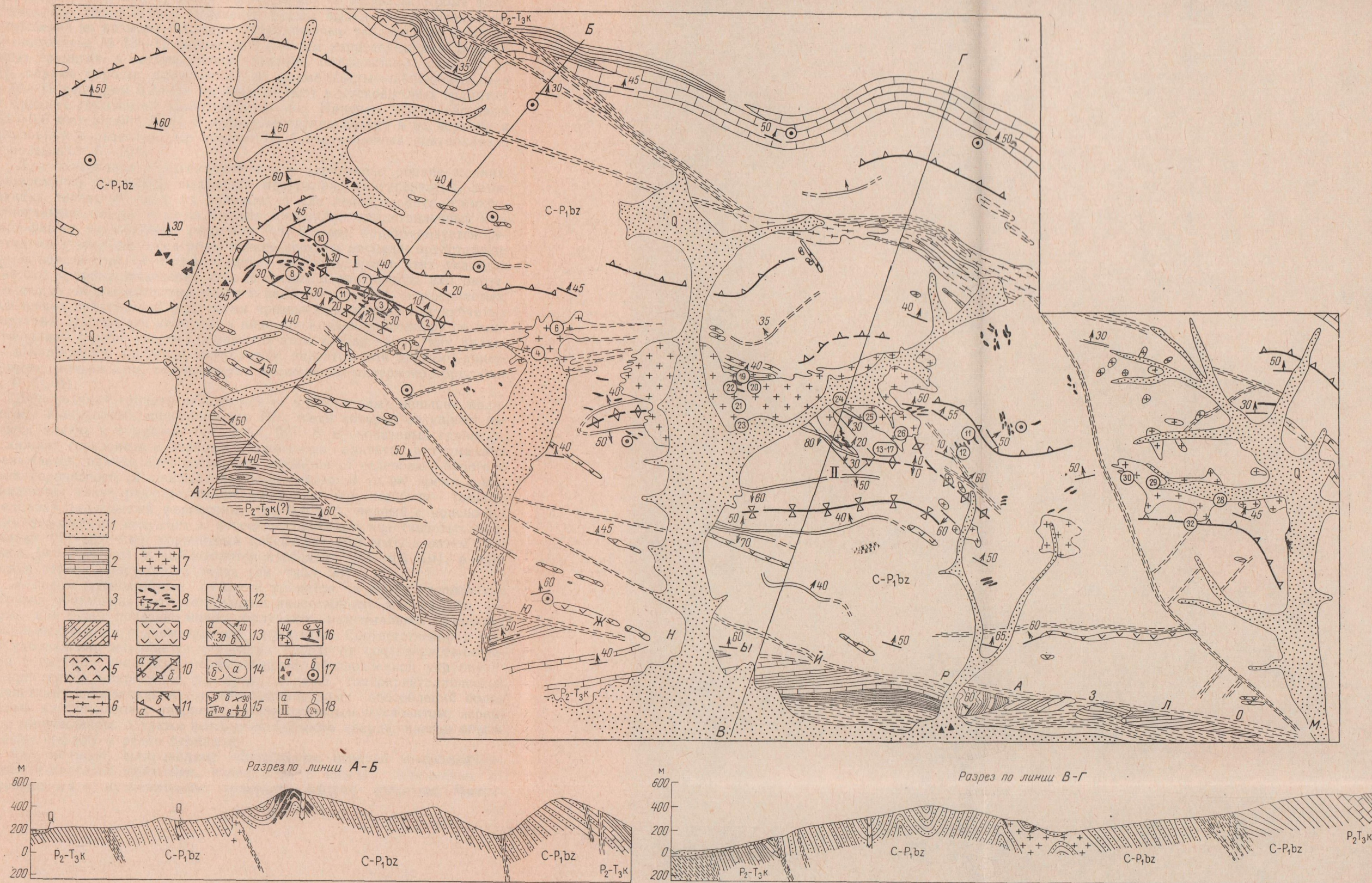


Рис. 21. Схематическая геологическая карта поля редкометалльных пегматитов и гранитов. (Составили В. Ф. Дурнев, Н. Н. Мартыанов с использованием материалов В. И. Борщева).

1 — четвертичные отложения; 2 — известняки и сланцы с прослоями кремнистых пород и мергелей; 3 — сланцы и песчаники с редкими прослоями детритусовых известняков и эффузивов (на карте); 4 — то же (на разрезах); 5 — ортоамфиболиты, метаморфизованные диабазы и диабазовые порфиры (дорудные) P₁ (?); 6 — фельдшпатизированные сланцы (дорудные) Cг—Pг(?); 8 — редкометалльные пегматитовые жилы; 9 — диабазовые, реже диоритовые порфиры (пострудные) Cг—Pг(?); 10 — оси прослеженных и предполагаемых синклинальных (а) и антиклинальных (б) складок; 11 — структурные линии каменноугольно-нижнепермских пород прослеженные (а) и предполагаемые (б); 12 — зоны повышенной трещиноватости, расланцевания, дробления и катаклаза; 13 — маркирующие горизонты в каменноугольно-нижнепермских отложениях: сланцы и песчаники (а), известняки (б); 14 — геологические границы установленные (а), предполагаемые (б); 15 — элементы залегания пород: наклонные (а), вертикальные (б), горизонтальные (в); 16 — ориентировка интрузивных контактов; 17 — пегматиты в осыпях и свалах (а), вершины горы (б); 18 — номера участков (а) и проб (б).

I — Главный участок с жилой серией редкометалльных пегматитов ряда F—Ta—Li; II — участок Главной апофизы интрузии

Редкометалльные месторождения

От двуслюдяных к мусковитовым гранитам и далее к прикровельным фациям последних, особенно если они представлены участками выклинивания наиболее протяженных апофиз типа Главной, уменьшается количество микроклина, в то время как количество плагиоклаза и кварца увеличивается. В апикальных горизонтах кварц становится преобладающим минералом или выполняет самостоятельные жильные производные интрузии, как правило, «венчающие» ее апофизы. Кроме того, установлено закономерное изменение формы выделений плагиоклазов, уменьшение их размера и номера. Идиоморфные таблитчатые кристаллы олигоклаза № 13—17 размером 0,4—2 мм характерны для двуслюдяных гранитов, в которых более кислые плагиоклазы слагают до 10% объема породы; аналогичные по форме лейсты альбит-олигоклаза № 10—12 размером 0,2—0,8 мм преобладают в мусковитовых гранитах на средних горизонтах выступов интрузии. Наконец, мелколейстовый (0,1—0,6 мм) альбит № 6—9 преимущественно развит в их верхних и апикальных горизонтах, где количество более основных плагиоклазов не превышает 5—10%.

Для олигоклаза и альбит-олигоклаза характерно обилие мелких, одновременно угасающих выделений микроклина (антипертиты), занимающих иногда 40—45% их площади, а для лейст альбита — микрохтиоглиптов кварца. В свою очередь микроклин, представленный ксеноморфными выделениями размером 0,5—2,5 мм, характеризуется решетчатым строением и содержит тонкие пертиты распада, представленные альбитом (до 15—25%). Следует заметить, что в этих участках наиболее крупные выделения кварца имеют изометричную или округлую форму. Мелкозернистый кварц в наиболее поздних, межзернистых, выделениях представлен агрегатами чрезвычайно извилистых зубчатых очертаний. Иногда эти агрегаты в виде прожилков пересекают по микротрещинам ранние участки породы. В этом случае кварц, как правило, ассоциирует с альбитом, мусковитом, апатитом или другими акцессорными минералами, содержащими компоненты-минерализаторы (воду, Р, F, В).

Двуслюдяные граниты отличаются от мусковитовых меньшим количеством акцессорных минералов (до 10), среди которых ведущими являются апатит и турмалин (см. табл. 26). В мусковитовых гранитах, от нижних горизонтов к верхним, количество апатита и турмалина уменьшается, причем цвет последнего меняется от зеленовато-бурого и темно-коричневого (в шлифах) до темно-синего. В то же время в них появляются такие редкометалльные минералы, как ксенотим (вместо монацита), коричневый фергюсонит (до 0,4 мм), черный с красно-бурыми рефлексами колумбит в хорошо ограненных пластинчатых кристаллах (0,1—0,3 мм), коричневый касситерит (0,3 мм), а затем сподумен (0,3—0,8 мм) и амблигонит-монтебразит (0,1—0,6 мм); в единичных зернах присутствует топаз (см. табл. 26).

В целом мусковитовые разности гранитов в верхих горизонтах интрузии обогащены редкометалльными акцессорными минералами, которые, как будет показано ниже, получают максимальное развитие в жильных сериях редкометалльных пегматитов. Соответственно в том же направлении изменяется структура пород: от среднекристаллической с редкими участками порфировидной, обусловленной укрупнением кристаллов микроклина, до мелко- и даже тонкокристаллической с участками пегматоидной (за счет шлировидных обособлений более кислых плагиоклазов с кварцем, тонкочешуйчатым мусковитом, нередко с микроклином, а также выделений сливного кварца, иногда обогащенных шерлом и редко бериллом).

Как правило, шлировидные обособления, нередко характеризующиеся зональным строением, появляются в нижних, переходных от двуслюдяных к мусковитовым гранитам, фациях интрузии. Макси-

Минеральный состав главных фациальных производных гранитной интрузии и редкометалльных пегматитов

Минералы	Внутригранитные производные					Пегматиты эндо-экзо- контактов интрузии	Надintrузивные редкометалльные пегматиты				
	Фашии гранитов						Крупно-тонко- кристалличе- ские	Мелко-средне- кристалличе- ские	Средне-крупно- кристалличе- ские	Мелко-тонко- кристалличе- ские	
	Двуслюдяные граниты		Мусковитовые граниты			Тонкокристал- лические					Альбит- кварцевые
	Средне-мелкокристаллические	Мелкокристаллические		Верхние			Апикальные	Средне- апикальные	Нижние	Средне- верхние	
Олигоклаз- микроклиновые	Микроклин- альбит- олигоклазовые	Микроклин- олигоклаз- альбитовые	Микроклин- альбитовые	Верхние	Апикальные	Средне- апикальные	Нижние	Средне- верхние	Апикальные		
	Нижние (23, 28, 29, 32)	Средние (21, 24, 30)	(4, 13, 14, 19, 20, 25)	(1, 6, 16, 26)	(17)	(15,112)	(8, 10)	(3, 7, 11)	(2)		
Горизонты выходов интрузии и редкометалльных жильных серий (№ средних проф)											
Породообразующие минералы (объем. %):											
Плаггиоклазы: № 13—20	25—30	35—40	—	—	—	—	—	—	—		
№ 10—12	—	—	35—40	—	—	35—45	—	—	—		
№ 6—9	—	—	—	35—40	30—35	—	50—55	45—50	55—60		
Кварц	30—35	30—40	30—40	35—40	45—50	30—40	25—30	25—30	25—30		
Микроклин	30—35	25—30	25—30	10—15	0—2	5—25	1—10	1—7	1—5		
Биотит	1—5	0—2	—	—	—	—	—	—	—		
Мусковит	1—5	5—7	5—10	5—7	7—10	5—10	5—7	1—5	10—12		
Лепидолит	—	—	—	—	—	—	—	10—12	—		
Акцессорные минералы тяжелой фракции (г/т):											
Апатит	4851,7	3605	1830,5	909,7	167,6	205,4	169,5	2308,6	741,2		
Турмалин	2393,1	1521,1	519,8	383,0	695,0	623,1	0,1	1,5	1,4		
Гранат	33,8	0,3	5,06	701,6	1,9	3,3	1,9	0,2	0,3		

10 Редкометалльные месторождения	Сподумен	—	—	4,7	0,06	1,0	0,6	30,85	3825,6	1028,2
	Группа амблигонит-монтебразита	—	—	—	9,18	17,5	—	547,4	918,6	3783,8
	Группа темноокрашенных фосфатов Fe и Mn	—	—	—	—	—	—	—	—	6,6
	Топаз	—	—	Знаки	—	—	—	—	0,03	73,1
	Группа танталит-колумбита	Знаки	0,9	9,1	21,97	12,48	30,3	933,35	331,7	368,4
	Касситерит	—	Знаки	0,96	0,87	0,16	0,84	201,3	1401,7	1170,9
	Группа пирохлора	—	—	—	—	—	—	8,6	9,24	0,3
	Группа тантало-ниобатов TR	—	Знаки	0,1	Знаки	—	—	—	—	—
	Циркон	1,6	2,82	0,15	0,7	0,38	2,5	19,15	61,2	65,6
	Монацит	5,4	9,2	0,3	0,12	0,02	0,3	—	—	—
	Ксенотим	—	—	Знаки	Знаки	0,01	—	—	—	—
	Сфен	—	—	—	—	—	Знаки	—	—	—
	Рутил	1,1	1,94	Знаки	Знаки	0,01	0,06	—	—	—
	Шпинель	—	—	—	0,18	—	—	—	—	—
	Магнетит	—	19,2	22,6	Знаки	—	9,7	—	—	—
	Пирит	1,6	3,6	3,96	67,8	2,1	11,7	0,6	—	10,7
	Халькопирит	—	—	—	—	—	0,36	—	—	—
	Молибденит	—	—	—	—	0,01	—	—	—	—
	Галенит	—	—	—	1,82	—	0,4	—	—	—
	Киноварь	—	—	Знаки	—	—	3,1	—	—	—
	Мартит	—	—	0,92	—	—	0,25	—	—	—
	Гематит и лимонит по пириту	722,5	334,6	1373,8	179,2	0,56	13,84	—	—	—
	Группа амфибола	—	—	—	—	0,6	2,42	1,0	8,53	0,1
	Группа эпидота	—	—	Знаки	1,09	1,44	1,50	Знаки	0,2	—
	Кальцит	—	—	221,8	—	102,6	133,9	4,35	—	—
	Малахит	—	—	—	Знаки	—	—	—	—	—

Примечание. Берилл и петалит не учтены.

му они достигают в верхних и апикальных фациях, представленных соответственно мелкокристаллическими микроклин-олигоклаз-альбитовыми и тонкокристаллическими микроклин-альбитовыми и альбит-кварцевыми (в участках выклинивания апофиз) разностями тех же гранитов, внешне почти не отличимых от обычных альбититов. Пегматоидные обособления в прикровельных фациях характеризуются большими размерами (до 0,5—1,5 м в сечении), более расплывчатыми и неправильными очертаниями и нередко переходят в секущие жилы и прожилки мощностью 0,1—0,3 м. Для кристаллов микроклина (до 5—6 см в сечении) в таких обособлениях обычно характерны графические и неяснографические структуры, обусловленные наличием в них закономерно ориентированных ихтиоглиптов кварца; подобные же структуры наблюдаются в сростаниях турмалина и кварца.

Приведенные взаимоотношения между фаціальными производными гранитов, наиболее отчетливо установленные нами в пределах Главной апофизы с учетом данных опробования, позволяют выделить две главные разновидности внутригранитных (фаціальных) пегматитов в прикровельных горизонтах интрузии: шлировидные микроклин-олигоклаз-альбитовые (с мусковитом) и секущие, производные первых, — олигоклаз-альбитовые, наиболее обогащенные мусковитом (см. табл. 26). Для этих пегматитов в сравнении с материнскими вмещающими фациями пород средних и верхних горизонтов интрузии характерно присутствие тех же аксессуарных минералов (см. табл. 26). Однако наряду с увеличением количества мусковита, турмалина и танталит-колумбита в них установлено некоторое уменьшение аксессуарных минералов лития. Следует отметить, что жилы второй разновидности фаціальных пегматитов, так же как и развитые параллельно с ними и несколько выше в экзоконтактных зонах кварцевые и турмалин-кварцевые жилы и прожилки, иногда пересекают контакты апофиз гранитов с вмещающими породами и выклиниваются в последних. В этом случае рассматриваемые пегматиты обогащены среднепластинчатым мусковитом, образующим совместно с кварцем тонкие параллельные плоскостям контактов линзовидно-полосчатые обособления в мелкокристаллическом кварц-альбитовом агрегате. Кроме того, они обогащены тонкоигольчатым синевато-черным или буровато-зеленым турмалином и струевидными выделениями мелкокрапленного темно-коричневого касситерита, ориентированными в том же направлении. В единичных случаях в сланцах встречаются мусковит-полевошпат-кварцевые прожилки с обильной вкрапленностью касситерита, кристаллы которого достигают 1—2 см; по-видимому, прожилки могут рассматриваться как апофизы тех же пегматитов.

По химическому составу рассматриваемая интрузия соответствует бедным кальцием гранитам (табл. 27). Ее геохимическая специализация проявлена в повышенной концентрации лития (0,02—0,04% Li_2O), минерализаторов (H_2O 0,77—1,36%, B_2O_3 0,017—0,028%, P_2O_5 0,32—0,52% и F 0,14—0,16%), а также олова (0,003—0,006%) и таких редких металлов, как бериллий (BeO 0,007—0,014%), цезий (Cs_2O 0,001—0,006%) и рубидий (Rb_2O 0,04—0,06%). Следует заметить, что несмотря на более высокие содержания аксессуарных минералов лития и тантала в верхних горизонтах интрузии максимальная концентрация лития, воды и величина отношения $\text{Ta}:\text{Nb}$ характерны для двуслюдяных гранитов, т. е. для более глубоких горизонтов массива, где названные компоненты сосредоточены в биотите и в меньшей степени в мусковите. В наиболее протяженных апофизах интрузии и особенно в пегматитах — производных средних, верхних и апикальных горизонтов таких апофиз (например, Главной) характеризующихся наибольшим преобладанием альбита и мусковита над более основным плагиоклазом и микроклином, степень концентраций почти всех вышеперечисленных

Степень концентрации элементов в гранитной интрузии и ее редкометалльных производных

Элементы	Средние содержания элементов в бедных кальцием гранитах, вес. %	Двуслюдяные и мусковитовые фации гранитов		Главная апофиза		Пегматиты средних и апикальных горизонтов интрузии (фациальные)	Редкометалльные пегматиты (фазовые)		
		от	до	от	до		Альбитовые с микроклином и мусковитом	Лепидолит-альбитовые со сподуменом	Мусковит-альбитовые
Si	34,7	0,97	0,99	0,96	1,02	0,98	0,98	0,95	0,96
Ti	0,12	0,35	0,65	—	0,85	0,20	0,1	0,05	0,2
Al	7,2	1,04	1,13	1,06	1,36	1,13	1,19	1,2	1,22
Fe	1,42	0,56	1,03	0,6	1,24	0,57	0,4	0,5	0,5
Mn	0,039	0,4	0,8	0,4	1,0	1,0	0,4	1,0	0,4
Mg	0,16	0,9	1,8	0,74	1,85	0,55	0,9	1,2	0,6
Ca	0,51	0,83	1,62	0,17	1,5	1,21	0,6	0,9	0,7
Na	2,58	0,76	1,23	0,59	1,39	1,52	1,9	1,5	1,8
K	4,2	0,77	1,02	0,22	0,94	0,55	0,3	0,6	0,5
Li	0,004	2,32	4,65	2,32	5,8	2,33	3,5	58,2	10,4
P	0,06	2,31	3,77	0,22	8,1	4,28	2	6	2,4
F	0,085	1,65	1,88	1,18	4,1	1,53	2,7	6,7	0,9
B	0,001	8	9,3	1,3	8,6	3	0,6	4	2
Rb	0,011	3,3	5	2,5	8,3	4,25	2,5	14	5
Cs	0,0004	—	12,5	0,2	17,5	7	7	47	12
Ta	0,0004	2	4	—	5,9	7,85	74	35	45
Nb	0,0021	0,3	2,0	—	3,3	2,3	5,7	4	4
Sn	0,0003	8,9	13,4	2,6	21,0	21,1	37	221	253
Be	0,0003	8,7	17,5	7,5	37,5	—	56	66	67

Примечание. Полу жирным выделены элементы (минерализаторы и редкие), степень концентрации которых определяет геохимическую специализацию гранитной интрузии и редкометалльных пегматитов; для последних рамкой обведено поле максимальной концентрации элементов.

типоморфных элементов увеличивается (см. табл. 27). Исключение составляет уменьшение концентрации бора (в среднем до 0,01—0,015% B_2O_3).

Редкометалльные пегматиты, развитые в пределах наиболее крупного хорошо изученного участка Главного-I (см. рис. 21), образуют жильную серию, простирающуюся на 800 м при ширине до 50 м. Она локализована в сланцах надинтрузивной зоны и прослеживается в вертикальном интервале на 250 м. Преобладающее падение пегматитовых тел пологое к северо-востоку; в этом же направлении по геофизическим данным обнаруживается продуктивная серия жил, не выходящих на дневную поверхность. Их выходы характеризуются линзовидной формой, а размеры не превышают нескольких десятков метров по простиранию и 1—7 м по мощности. В разрезах вкрест простирания у многих слабо эродированных жил наблюдается седловидная форма.

Пегматитовые тела сложены преимущественно альбитом (45—60%), кварцем (25—30%), лепидолитом (0—12%) и мусковитом (1—12%); количество микроклина варьирует в пределах 1—7%. В редкометалльных пегматитах, в отличие от редкометаллоносных апофиз гранитов, преобладает альбит, широко развиты слюды и особенно лепидолит, наиболее резко проявлено обособление минералов и образуемых

ими комплексов и вместе с тем чаще встречаются биминеральные псевдоморфозы замещения. Установлена более широкая распространенность микрохитоглиптов кварца в лейстах альбита, микроструктур типа сидеронитовых, а также петельчатых микротекстур, лейтмотивом которых является разделение альбита и кварца, обособление в их интерстициях минералов лития, фосфора и фтора, воды, многозарядных редких элементов (Ta, Nb, Be) и олова.

Для редкометалльных пегматитов характерно наиболее крупнокристаллическое (до пегматоидного) строение, а также преобладание участков, участково-зональных и особенно ритмично-полосчатых макротекстур над массивными. Последние преимущественно развиты в альбитовых пегматитах нижних горизонтов жильной серии и являются типоморфными для мусковит-альбитовых жил и апофиз, венчающих ее в апикальной части. Подавляющее большинство пегматитовых тел (70—75%), развитых в пределах средних и верхних горизонтов жильной серии, представлено лепидолит-альбитовым типом. Для этих жил, наиболее удаленных от материнского источника (за исключением слабо развитых апикальных участков выклинивания жильных серий), характерно максимальное обогащение минералами-концентраторами редких щелочных металлов и минерализаторов и в соответствии с этим предельная расслоенность по мощности (Мелентьев, 1968).

Среди аксессуарных минералов редкометалльных пегматитов, в отличие от гранитов, ведущая роль принадлежит амблигонит-монтебразиту и сподумену (см. табл. 26), которые наряду с петалитом приобретают в отдельных жилах значение породообразующих (>1%). Несколько меньше распространен апатит, заменяемый в пегматитах амблигонит-монтебразитом и другими фосфатами лития. Содержания колумбит-танталита и танталсодержащего касситерита, а также берилла в данных пегматитах приобретают промышленное значение.

В редкометалльных пегматитах достигает максимума степень концентрации (см. табл. 27) минерализаторов и особенно фтора, содержания которого составляют 0,23—0,57%, а также тантала (0,018—0,038% Ta_2O_5 при величине отношения $Ta_2O_5 : Nb_2O_5 = 1-2$), лития (до 0,5% Li_2O) и в меньшей степени цезия (до 0,019% Cs_2O), рубидия (до 0,17% Rb_2O), бериллия (до 0,05% BeO) и олова (0,014—0,096%). В отличие от ранее изученных поллукитоносных лепидолит-альбитовых сподуменов и рубеллитом (Мелентьев, 1968) данные пегматиты характеризуются невысокой концентрацией бора, преобладанием над ним других минерализаторов и в связи с этим отсутствием самостоятельной цезиевой минерализации. В то же время они представляют собой комплексные редкометалльные руды и могут служить источником высокоортных касситерит-колумбит-танталитовых (Ta с Nb и Sn) и лепидолитовых (Li, Rb, Cs) концентратов с попутными сподуменовыми, амблигонит-монтебразитовыми и берилловыми.

Рассматривая процесс концентрации редких элементов в фациальных производных материнской интрузии и редкометалльных пегматитах, следует подчеркнуть, что в нижних, средних и верхних горизонтах первых из них содержания редких элементов не достигают самостоятельных промышленных значений. В апикальных фациях интрузии и пегматитах ее прикровельных горизонтов практически интересных концентраций достигают лишь бериллий и олово; реже в наиболее удаленных от источника горизонтах апофиз — ниобий, который всегда преобладает над танталом (образуется колумбит). Следовательно, резкое обогащение редкометалльных пегматитов танталом (абсолютно и относительно ниобия), цезием и другими редкими элементами, что обычно требует длительной дифференциации при внедрении исходных расплавов в сочетании с кристаллизацией в условиях относительно закрытой системы (Власов, 1956), свидетельствует о фазовой природе F-Ta-Li-

пегматитов относительно средних и верхних горизонтов интрузии и позволяет рассматривать их как производные пегматитовых «очагов» в ее более глубоких горизонтах. Этот вывод подтверждается отмеченным выше увеличением содержаний лития, воды и отношения Ta:Nb в направлении к нижним, позднее кристаллизовавшимся горизонтам интрузии. В процессе внедрения редкометалльных пегматитообразующих субстратов, по-видимому, происходит дальнейшая концентрация редких элементов, что находит отражение в максимальном обогащении альбитовых пегматитов танталом (с Nb и Li), лепидолит-альбитовых — редкими щелочными металлами (с Ta, Nb, Be и Sn), а мусковит-альбитовых — оловом и бериллием (с Li, Ta и Nb).

Анализируя причины изложенных закономерностей, прежде всего необходимо подчеркнуть многочисленные доказательства интрузивного генезиса и одноактного характера внедрения рассматриваемых образований. Об этом свидетельствуют морфологические особенности тел, включая подобие противоположных стенок трещин и резкий характер их контактов, следы механического воздействия жильных тел на вмещающие породы и вместе с тем исключительно слабая степень изменения последних даже в экзоконтактах, проявленная в локальном окварцевании, турмалинизации, реже биотитизации (с протолитнионитом), и, наконец, наличие редких, иногда слабо замещенных и даже остроугольных ксенолитов (типа эруптивной брекчии) в апофизах интрузии и пегматитах. Кроме того, установлены полная независимость состава и внутреннего строения этих образований; в частности, независимость направления полосчатости лепидолит-альбитовых жил от ориентировки слоистости и сланцеватости вмещающих пород, преобладание независимых или коррозийных взаимоотношений между минералами над структурами замещения, крайне редкие случаи взаимопересечений и замещений между минеральными агрегатами и т. д.

Эти данные наряду с количественными соотношениями главных породообразующих компонентов и минерализаторов в гранитах, их фациальных и фазовых производных позволяют рассматривать последние как продукты дифференциации щелочноалюмосиликатных расплавов, игравших роль растворителя по отношению к минерализаторам и, в частности, к воде. Постепенное усложнение внутреннего строения пегматитов в редкометалльной жильной серии надинтрузивной зоны с удалением от источника (особенно в сравнении с фациальными производными материнской интрузии), тесно взаимосвязанное с концентрацией в редкометалльных жилах на средних и верхних горизонтах лития, фтора, а также других минерализаторов и редких элементов, может быть обусловлено исключительно проявлением внутренних свойств пегматитообразующих расплавов. Различия во внешних проявлениях этих свойств прежде всего обусловлены неодинаковым химическим составом исходных гранитных и пегматитообразующих расплавов, а также режимом охлаждения последних в процессе внедрения и связанной с этим процессом дифференциацией состава (при условии относительно постоянного или постепенно снижающегося давления).

Изложенные положения подтверждаются и экспериментальным изучением расплавов в надликвидусной области псевдобинарных систем: фтористый натрий — альбит и фтористый литий — альбит (Мелентьев и др., 1967, 1970), в известном приближении моделирующих природные гранит-пегматитовые расплавы с избыточной щелочностью и минерализаторами (рис. 22).

С целью сравнения подвижности гранитных и редкометалльных пегматитообразующих расплавов были проведены опытные плавки тонкорастертых дубликатов средних проб гранит-аплита, мусковитового гранита и пегматитов рассматриваемого ряда в узких трубчатых тиглях. Изучением продуктов плавки, представляющих собой закаленные

в стекла (без изменения вертикального положения тиглей) расплавы, установлено, что последние поднимались по стенкам тиглей на различную высоту в зависимости от состава. Минимальная высота и, следовательно, подвижность характерна для гранит-аплитовых расплавов, большая — для обогащенных минерализаторами расплавов мусковитовых гранитов, и, наконец, максимальная — для редкометалльных пегматитообразующих расплавов.

Наиболее чувствительным индикатором относительной вязкости и тантал-цезиевой специализации редкометаллоносных гранит-пегматитовых систем, образующих единый пространственно генетический комплекс, может служить величина отношения $\text{SiO}_2 : \Sigma R$, где ΣR — сумма алюминия, всех других катионов и простых анионов (вес. %). Эта

величина характеризует относительное изменение вязкости щелочноалюмосиликатных расплавов, в то время как величина обратная ей — отражает их подвижность (Мелентьев, 1970).

Таким образом, применение методики петролого-геохимической индикации к рассматриваемым образованиям (рис. 23) подтвердило выделение двух главных направлений дифференциации исходного состава интрузии: 1) с образованием серии фациальных разновидностей мусковитовых гранитов в наиболее протяженных выступах и апофизах массива, отщепляющих простые пегматиты, и 2) с образованием жильной серии фазовых редкометалльных пегматитов, дифференцированной в свою очередь по восстанию на ряд фаций, представленных различными типами жил.

В соответствии с меньшей величиной $\text{SiO}_2 : \Sigma R$ пегматитообразующих расплавов простые пегматиты по сравнению с материн-

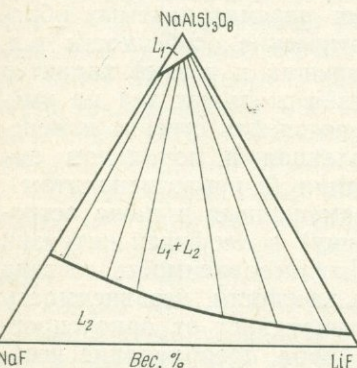


Рис. 22. Влияние избыточной щелочности и минерализаторов на свойства щелочноалюмосиликатных расплавов.

Расширение поля ликвации (L_1+L_2) в псевдотройной системе NaF—LiF—альбитовое стекло при замене натрия литием

ским и породами несколько обогащены танталом и ниобием и характеризуются меньшей величиной отношения Ta : Nb. Максимальная концентрация этих элементов, а также наибольшая величина отношения Ta : Nb отвечают наименее вязким и, следовательно, наиболее удаленным от материнского источника редкометалльным пегматитообразующим системам (см. рис. 23). Согласно данным табл. 27 и рассматриваемой диаграммы, решающая роль в обеспечении минимальной вязкости и, следовательно, высокой подвижности этих расплавов принадлежит литию и минерализаторам, которые, как известно, «рызрыхляют» структуру силикатных расплавов и разрывают жесткие связи типа кремний — кислород — кремний (Белов, 1963; Есин, Гельд, 1966).

Приведенный фактический материал и проведенные экспериментальные исследования показали справедливость основного тезиса К. А. Власова (1956) о генезисе редкометалльных пегматитообразующих расплавов «как фаций и фаз соответствующих интрузий». С этих позиций становится понятным взаимоотношение крупных месторождений, представленных редкометалльными фациями трещинных интрузий или близкими к ним по минералого-геохимическому парагенезису метасоматическими слюдитами в породах кровли и фазовыми редкометалльными пегматитами. Преимущественное развитие месторождений какого-либо одного из перечисленных типов определяется конкретными геолого-структурными условиями. Примерно равноценное развитие в общей структуре поля оруденения двух или более генетических типов, связанных петролого-геохимическим родством, но различающихся

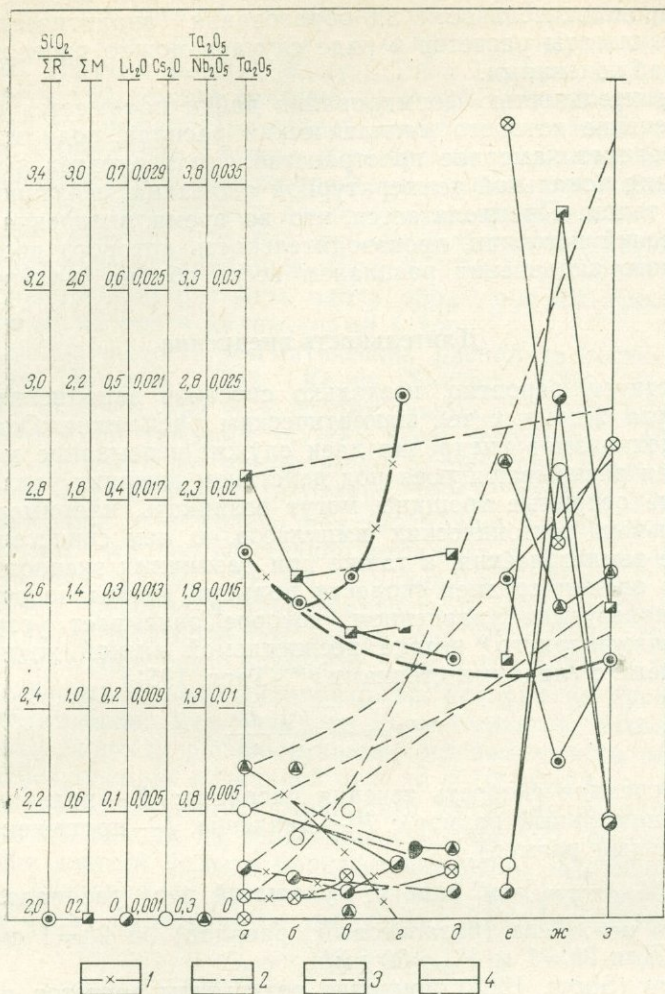


Рис. 23. Вариационная диаграмма зависимости концентраций ведущих редких элементов (тонкие линии) от величины, характеризующей относительное изменение вязкости гранитных и пегматитообразующих расплавов (толстые линии).

Вариационные кривые: 1 — в пределах фациальных производных интрузий, 2 — к пегматитам прикровельных горизонтов, 3 — к фазовым редкометалльным пегматитам, 4 — в пределах редкометалльной жильной серии
 а—г — фации гранитов по восстанию интрузии; д — пегматиты средних, верхних и апикальных горизонтов интрузии; е—з — редкометалльные пегматиты по восстанию жильной серии; на ординате — содержания редких элементов, минерализаторов ΣM (вес. %) и величины отношения $\frac{\text{SiO}_2}{\Sigma R}$

частными геолого-структурными условиями локализации, обуславливает наименьшую степень удаленности редкометалльных производных интрузий от материнского источника и рассредоточение полезных компонентов.

О ДЛИТЕЛЬНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДАЕК

Формирование даек магматического происхождения относится к тем геологическим процессам, длительность которых нельзя оценить современными геохронологическими методами. Вместе с тем относительно простая геометрическая форма и принципиально ясная дина-

мика развития даек позволяют использовать для оценки предельных величин продолжительности их образования аналитические способы, причем результаты расчетов в ряде случаев можно проверить геологическими наблюдениями.

Под длительностью формирования дайки понимается отрезок времени, в течение которого магматический расплав, поднимаясь из глубины, заполняет камерное пространство, затвердевает и остывает до исчезновения локальной температурной аномалии, связанной с данным жильным телом. Предполагается, что во время внедрения существует магматический источник, производительность которого достаточна для непрерывного заполнения расплавом всего объема жильного тела.

Длительность внедрения

Существует, вероятно, несколько способов заполнения камерного пространства жильных тел магматическим расплавом. Одним из возможных механизмов внедрения даек служит всасывание магмы в раскрытую или раскрывающуюся под действием внешних усилий трещину. Остаточные открытые трещины могут возникать, например, в результате отдельных тектонических импульсов, о чем свидетельствуют современные землетрясения, а также при различных взрывных явлениях. Для оценки средней скорости подъема магмы по открытой трещине воспользуемся уравнением, которое описывает установившееся движение ламинарного* потока несжимаемой вязкой жидкости вдоль плоской щели с гладкими стенками** (Тарг, 1951)

$$V_{\text{ср}} = - \frac{h^2}{3\mu} \frac{dP}{dl}, \quad (1)$$

где $V_{\text{ср}}$ — средняя скорость течения расплава; h — половина ширины дайки (минимальный размер); P — давление, l — протяженность дайки (максимальный размер).

Примем $\left| \frac{dP}{dl} \right| = \gamma$, где γ — удельный вес расплава. Если $\gamma = 2,7 \text{ г/см}^3$, $\mu = 10^3 \text{ пз}$ (базальтовый расплав) и $2h = 1 \text{ см}$, то $V_{\text{ср}} = 7,9 \text{ м/ч}$. Для $2h = 1 \text{ м}$ $V_{\text{ср}} \approx 80 \text{ км/ч}$.

Г. Шоу (Show, 1965) приводит результаты расчетов длительности заполнения открытых полостей прямоугольного сечения гранитным расплавом ($\mu = 10^6 \text{ пз}$). По его данным, при давлении на входе трещины, равном 1000 бар, ее поперечном сечении $10 \text{ км} \times 1 \text{ м}$ и вертикальной протяженности в 1 км расплав заполняет трещину примерно за 1 ч.

«Пассивный» механизм внедрения даек в чистом виде имеет локальное и эпизодическое значение, так как даже в самых верхних частях земной коры вряд ли возникают протяженные зияющие трещины, ограниченные плоскими стенками, которые имели бы ширину, измеряемую десятками сантиметров и метрами. Раскрытие трещин на глубине нескольких километров колеблется всего от 5 до 100—150 мк, составляя в среднем 10—40 мк (Ромм, 1966). Следовательно, ведущим механизмом формирования жильных тел является не заполнение расплавом

* Критические скорости движения магмы по трещинным каналам очень велики. Так, если мощность дайки равна 1 м, вязкость расплава $\mu = 10^2 - 10^4 \text{ пз}$, ρ_1 (плотность расплава) $= 2,7 \text{ г/см}^3$, то $V_{\text{кр}} = Re_{\text{кр}} \mu / \rho_1 \Gamma_0 = 4,3 - 430 \text{ м/сек}$, где $V_{\text{кр}}$ — критическая скорость течения расплава, $Re_{\text{кр}}$ — критическое число Рейнольдса, Γ_0 — гидравлический радиус. Высокие значения $V_{\text{кр}}$ показывают, что в процессе формирования даек преобладает ламинарное течение.

Приводимые здесь и далее условные обозначения повторяются в последующих формулах.

** Уравнение (1) справедливо при относительной шероховатости стенок канала, не превышающей нескольких процентов.

«готовых» пустот, а расширение микротрещин и образование новых нарушений в ходе самого внедрения, т. е. процесс гидравлического разрыва пласта * (Поспелов, 1963; Желтов, 1966; Тарасов, 1966).

Гидравлический разрыв является по своей природе хрупким и происходит почти мгновенно. При гидроразрыве на нефтяных месторождениях резкое возрастание расхода нагнетаемой жидкости, свидетельствующее о расширении и распространении трещин, отмечается уже через несколько десятков секунд после начала прокачивания. Через несколько минут давление на забое становится одинаковым при всех расходах и асимптотически приближается к P_0 (боковое горное давление). Скорости продвижения раствора вдоль образующейся трещины измеряются сотнями метров и километрами в час.

Оптимальная вязкость магматических расплавов составляет 10^2 — 10^4 пз (Вагин, Пирогов, 1962; Кадик, Хитаров, 1966; Осипов, 1966 и др.). Таким образом, при всех прочих равных условиях скорость продвижения магмы по трещине должна быть примерно в 10^3 — 10^4 раз меньше скорости раствора, нагнетаемого в скважины и имеющего вязкость 10—1000 спз (Логинов, Блажевич, 1966). Однако применяемые в технике давления в несколько раз (возможно, на порядок) меньше давления магмы, что соответственно отражается и на величине $V_{ср}$. Природные отношения $P_ж : P_0$ ($P_ж$ — давление жидкости) также, вероятно, больше, особенно в приповерхностной зоне и при внедрении даек в обстановке всестороннего растяжения (Вольфсон, 1955; Вировлянский, 1956). Кроме того, мощность даек в 10—100 раз больше ширины искусственных трещин гидроразрыва, которая не превышает нескольких сантиметров. Учитывая эти обстоятельства, можно приблизительно оценить скорость распространения магматического расплава по расширяющейся трещине величиной от n до $n \cdot 10^3$ м/ч **.

Нижний предел скорости ламинарного движения расплава по трещине рассчитаем исходя из минимальных скоростей, обеспечивающих существование жидкой фазы в процессе внедрения. Снижение средней температуры расплава во время его течения за счет теплоотдачи во вмещающую среду определяется уравнением (Михеев, 1956)

$$T_{ср} = T_1 - \frac{\alpha(T_1 - T_{ст})}{V_{ср} \rho_1 c_1}, \quad (II)$$

где $T_{ср}$ — средняя температура термально стабилизированного потока расплава; T_1 — начальная температура расплава; $T_{ст}$ — температура стенки канала; α — коэффициент теплопередачи; c_1 — удельная теплоемкость расплава; ρ_1 — плотность расплава.

Для ламинарного потока α вычисляется по эмпирической формуле

$$Nu = 0,15 Re^{0,33} Pr^{0,43} Gr^{0,1} (Pr_{T_1} / Pr_{T_{ст}})^{0,25}, \quad (III)$$

где $Nu = \alpha d_{экр} / k_1$ (критерии при T_1 : Nu — Нуссельта, Re — Рейнольдса, Pr — Прандтля, Gr — Грасхофа); $d_{экр}$ — эквивалентный диаметр; k_1 — коэффициент теплопроводности расплава. Если $l \gg 2h$, то $d_{экр} = 4h$. Последний член уравнения (III) представляет собой отношение критериев Прандтля для средних температур жидкости и стенок. Так как при $T_{ст}$ магматический расплав превращается в твердое тело ($\mu \approx 10^{20}$ пз), то в дальнейших расчетах $Pr_{T_{ст}}$ вычислено для $\mu = 10^8$ пз, т. е. для максимальной вязкости, при которой магма сохраняет жидкотекучие свойства (Кадик, Хитаров, 1966). Возможно, теплоотдача в пристеночном слое компенсируется теплотой трения, что препятствует его охлаждению до $T_{ст}$ (Mc Conell, Mc Claine, 1966). Приняв *** $k_1 = 2$, $2h = 1$, $\mu =$

* А. А. Пэк (1968) называет этот процесс магморазрывом.

** Здесь и ниже $n = 1-10$.

*** Все численные значения параметров даны в системе единиц кг, м, ч, град.

$= 36 \cdot 10^4$, $\rho = 2700$, $\beta (T_1 - T_{ст}) = 0,05$ (β — коэффициент объемного расширения), $c_1 = 0,3$, $T_1 = 1200^\circ\text{C}$, $T_{ст} = 50^\circ\text{C}$ и подставив в (II) вычисленное по формуле (III) значение $\alpha = 0,5 \sqrt[3]{V_{ср}}$, получим

$$T_{ср} = T_1 - \frac{0,7}{v_{ср}^{2/3}}. \quad (IV)$$

Поскольку магмы, как полагают, внедряются при температурах, близких к ликвидусу, а температурный интервал кристаллизации анхизектических гранитоидных и сухих базальтовых расплавов мал (Winkler, v. Platten, 1961; Йодер, Тилли, 1965), то необходимым условием сохранения магмы в жидком состоянии является равенство $T_{ср} \approx T_1^*$. Если $T_1 - T_{ср} \leq 1-10^\circ\text{C}$, то согласно (IV) $V_{ср} \geq 0,6-0,02$ м/ч.

Используя другие формулы для α , можно получить более высокие минимальные значения $V_{ср}$ в пределах $0,1-n$ м/ч. Согласно Симацу (Shimazu, 1959), применившего иной метод расчета, скорость подъема базальтовой магмы в виде эффузий по трещинам при $\gamma = 3$ г/см³ и $\mu = 10^4$ пз характеризуется следующими величинами:

Проницаемость, дарси	Скорость подъема магмы, см/год
10^{-7}	10
10^{-5}	40
10^{-3}	$3 \cdot 10^3$
1,0	$3 \cdot 10^6$
10^3	$3 \cdot 10^9$

Проницаемость в 1 дарси соответствует наличию одного трубообразного отверстия радиусом 10 м на площади 50 км². При такой проницаемости скорость подъема магмы составляет 3,4 м/ч.

Из II и (III) вытекает, что

$$T_1 - T_{ср} = \frac{A}{\sqrt[3]{V_{ср}^2 h}}, \quad (V)$$

где A — константа, зависящая от теплофизических параметров потока и среды. Таким образом, при уменьшении ширины канала сохранение постоянного значения $T_{ср}$ возможно только за счет соответственного возрастания $V_{ср}$, т. е. для достижения одного и того же гипсометрического уровня скорость внедрения маломощных даек при всех прочих равных условиях должна быть выше, чем для более мощных жильных тел.

Если ламинарное течение расплава является установившимся, то подставив значение $V_{ср}$ из (I) в (V), получим

$$T_1 - T_{ср} = B \frac{\mu^{2/3}}{h^{5/3}}; \quad B = \text{const.} \quad (VI)$$

Уравнение (VI) объясняет, почему на одном и том же гипсометрическом уровне мощность основных даек обычно оказывается меньшей, чем кислых. Гранитоидные расплавы, обладающие повышенной вязкостью, по-видимому, не успевают подняться по узким каналам и затвердевают в них на больших глубинах.

Представляет интерес сравнение оценки скорости движения расплавов по трещинам со скоростью подъема магмы в вулканических каналах (табл. 28).

По данным Бло и Приама (Blot, Priam, 1963), скорость подъема магмы перед извержениями вулканов на Новых Гебридских островах колеблется от 20 до 80 м/ч. Перед извержением вулкана Амбрима в апреле 1963 г. эта величина составила около 42 м/ч (Blot, 1964). Скорость

* В краевой части потока $T < T_{ср}$.

сти движения магмы, полученные по сейсмическим данным, следует считать минимальными, поскольку они не учитывают возможных остатков во время подъема расплава.

В табл. 29 приведены оценки скорости подъема базальтовой магмы во время извержений трещинных вулканов Исландии, для которых известны продолжительность излияния, длина подводящего канала и объем вынесенных на поверхность лав и туфов. Ширина питающей трещины в интервале верхних 200 м принята равной 4 м. Эта величина обоснована многочисленными наблюдениями над базальтовыми дайками в вертикальных обнажениях (Thorarinsson, 1968). Можно полагать, что полученные оценки близки к скорости внедрения вертикальных даек.

Сопоставляя оценки скоростей движения магмы по локальным каналам, можно заключить, что в среднем эти скорости измеряются десятками—сотнями метров в час и могут отклоняться от среднего значения примерно на порядок в ту или другую сторону. Снижение скоростей лимитируется ограниченным временем существования жидкой фазы, а увеличение — размерами поперечного сечения каналов и вязкостью расплавов.

Таблица 28

Скорости подъема базальтового расплава в вулканических каналах по данным сейсмических наблюдений на Гавайских островах (Шейнманн, 1968)

Вулкан	Год извержения	Глубина, на которой замечено движение расплава, км	Скорость подъема магмы, м/ч
Мауна-Лоа	1933	55	7,5
"	1935	43—44	30,5
"	1940	58—66	10,75
"	1942	50	35,0
Килауа	1934	43	14,0

Таблица 29

Скорости подъема базальтового расплава и ряд других данных для вулканических каналов Исландии (Thorarinsson, 1968)

Характеристика вулкана	Вулкан и год извержения		
	Лакагигар, 1783	Гекла, 1947	Аскья, 1961
Длительность извержения, ч	1 200	16	8,5
Длина подводящего канала, км	10	4,5	0,4
Площадь лавового покрова, км ²	370	18	5,8
Производительность вулкана, м ³ /сек:			
средняя	2 200	1560	600
максимальная	22 000	4500	> 1000
Производительность вулкана на 100 м трещины, м ³ /сек:			
средняя	22	35	150
максимальная	220	115	250
Скорость подъема расплава при ширине канала 4 м, м/ч:			
средняя	216	288	1260
максимальная	2 160	900	2160
Содержание SiO ₂ в расплаве, %	50	57	50
Вязкость расплава, пз	10 ³ —10 ⁴	10 ⁶ —10 ⁷	10 ⁴

Верхний предел длительности внедрения можно оценить, учитывая максимально возможный прогрев вмещающих пород во время движения расплава. Температура стенки канала, по которому движется ламинарный поток нагретой жидкости, равна (Широких, Щербань, 1968)

$$T_{ст} = \frac{T_0 k + 1,12 \alpha T_1 \sqrt{at}}{k + 1,12 \alpha \sqrt{at}}, \quad (VII)$$

где T_0 — начальная температура вмещающих пород; a — коэффициент температуропроводности; t — время течения расплава через данное сечение канала. Из (VII) имеем

$$t = \frac{\left[\frac{k(T_{ст} - T_0)}{1,12\alpha(T_1 - T_{ст})} \right]^2}{a}. \quad (VIII)$$

Предельно допустимая величина $T_{ст}$ определяется характером контактового метаморфизма. Если допустить, что $T_1 = 1200^\circ\text{C}$, $T_{ст} = 900^\circ\text{C}$ и считать, что при затвердевании дайки температура контакта примерно равна $[(T_1 + T_{ст}) : 2] + 100^\circ$ (Jaeger, 1957), то $T_{ст}$ во время движения не должна превышать 400°C . При $T_{ст} = 400^\circ\text{C}$, $T_1 = 1200^\circ\text{C}$, $T_0 = 50^\circ\text{C}$, $k = 2$ ккал/м·ч·град, $\alpha = 0,5 \sqrt[3]{V_{ср}}$ ккал/м²·ч·град. Если $V_{ср} = 10$ м/ч и $a = 25 \cdot 10^{-4}$ м²/ч, то максимальное время движения составляет 210 ч, т. е. около 9 суток. За это время расплав перемещается на 2,1 км.

Зависимости (VII) и (VIII) показывают, что длительное перемещение расплава вызывает значительный разогрев пород, примыкающих к контакту. Подъем магмы из глубин, измеряемых десятками километров, может привести к возникновению вторичных расплавов. Локальное плавление боковых пород на контакте с базитовыми дайками, неоднократно описанное в литературе, также, по-видимому, является признаком относительно длительной циркуляции расплава через данное сечение канала, хотя такие явления могут быть обусловлены и другими причинами. Обычно же контактовый метаморфизм, связанный с дайками, выражен слабо. Это свидетельствует о том, что либо внедрение происходило с очень большой скоростью, либо путь, который проходит расплав по трещинам, невелик и дайки на глубине сливаются в более крупные тела (Иванкин, 1961). Не исключено, что контактовому воздействию препятствуют деформации растяжения (Вольфсон, 1955), процессы усадки и другие факторы.

Длительность затвердевания

Во многих случаях твердая фаза в виде отдельных вкрапленников и микролитов появляется еще во время движения магмы по трещинным каналам. Однако массовое затвердевание жильных тел сопровождается резким возрастанием вязкости расплава, которое приводит к быстрой остановке потока. По мере увеличения количества кристаллических зерен и развития полимеризации в затвердевающем базисе расплав приобретает все большую упругость и теряет свойства ньютоновской жидкости. Ламинарное движение переходит в структурное, т. е. центральная часть потока начинает двигаться как единое целое, а по периферии обособляется узкая зона резко убывающих скоростей (Мостков, 1959). Особенности морфологии и внутреннего строения даек позволяют полагать, что такой тип движения не сохранялся длительное время и не приводил к значительному перемещению затвердевающей магмы. Следовательно, при расчетах можно без большой погрешности допустить, что затвердевание даек происходит в неподвижной среде.

На первый взгляд кажется, что этому допущению противоречат часто наблюдаемые в дайках ориентированные структуры и текстуры. Однако эксперименты с вязкими жидкостями ($\mu = 10^3 - 10^4$ пз) свидетельствуют о том, что для возникновения линейной или плоскостной ориентировки твердых частиц, заключенных в этих жидкостях, достаточно перемещения вязкой среды всего на несколько десятков сантиметров. На таких же расстояниях могут образоваться и полосчатые текстуры. После остановки вязкой среды удлиненные твердые включения через несколько часов теряют закономерную ориентировку и располагаются хаотически (Nickel, Kock, Nungässer, 1967). Следовательно,

наблюдаемые в дайках директивные структуры и текстуры отражают самую последнюю стадию движения расплава, непосредственно предшествовавшую его затвердеванию.

Экспериментально было показано, что при наличии краевой зоны повышенной вязкости циркуляция жидкости между этой зоной и менее вязким ядром не происходит даже в том случае, когда вязкости в центре сосуда и вблизи его стенок разнятся лишь на порядок -10^3 и -10^4 пз (Nickel, Kock, Nungässer, 1967). Свободная конвекция вдоль длинной оси протяженных и маломощных трещинных каналов также не играет существенной роли (Кадик, Хитаров, 1966). Таким образом, конвективный теплообмен в процессе затвердевания даек можно исключить из рассмотрения и считать, что охлаждение магматического тела обусловлено только теплопроводностью. При этом предполагается, что затвердевание жильных тел происходит последовательно от зальбандов к осевой поверхности.

Сформулированные допущения позволяют свести расчет длительности затвердевания даек к решению традиционных задач теории теплопроводности (Loving, 1935; Казанли, 1952; Ингерсолл и др., 1959; Jaeger, 1957, 1959, 1961; Лавринг, 1959; Годлевский и др., 1962; Шарпов, Меламед, 1966). В приведенных ниже решениях не учитывается влияние кристаллизационной дифференциации, отделения летучих или концентрации их в остаточном расплаве, а также ряд других осложнений процесса, требующих специального рассмотрения (Shimazu, 1961; Золотухин, Шарпов, 1968). Во всех расчетах геометрической моделью дайки служит бесконечная плита.

Поскольку режим охлаждения жильных тел определяется главным образом кондуктивным теплообменом, оценим прежде всего длительность интервала времени, в течение которого температура дайки падает ниже точки солидуса под влиянием только одной теплопроводности. Для получения максимальных оценок продолжительности затвердевания будем рассматривать падение температуры в осевой плоскости дайки. Зависимость температуры осевой плоскости бесконечной плиты (T_{oc}) от времени при равенстве теплофизических параметров расплава и вмещающей среды может быть описана уравнением

$$T_{oc} = T_0 + (T_1 - T_0) \operatorname{erf} \frac{h}{2\sqrt{at}}. \quad (\text{IX})$$

Изменение значений T_{oc} со времени при $2h=1$ м, $T_1=1200^\circ\text{C}$, $T_0=0^\circ\text{C}$, $a=0,01$ см²/сек приведены в столбце 1 табл. 30. Полученные цифры показывают, что снижение температуры дайки мощностью 1 м, обусловленное чистой теплопроводностью, может привести к ее полному затвердеванию в течение нескольких часов или 1—2 суток (в зависимости от температурного интервала кристаллизации). Как следует из уравнения (IX), при изменении поперечного размера дайки в n раз длительность остывания меняется в n^2 раз.

Существенное влияние на распределение температур оказывает величина T_0 . Поскольку затвердеванию дайки почти на всем ее протяжении предшествует прогрев вмещающих пород, который обусловлен движением расплава, величина T_0 в момент массовой кристаллизации может быть достаточно большой. Кроме того, дайки часто внедряются непосредственно вслед за крупными интрузивными телами, создающими интенсивные и широкие температурные аномалии. В столбцах 2 и 3 табл. 30 приведены значения T_{oc} при $T_0=50$ и 400°C .

Определенное влияние на темп затвердевания оказывает соотношение теплофизических свойств расплава и вмещающих пород. Если $\sigma = k_1 \sqrt{a_0/k_0} \sqrt{a_1} > 1$ (k_0 и k_1 — коэффициенты теплопроводности вмещающих пород и расплава; a_0 , a_1 — соответственно коэффициенты температуропроводности), то температуры в расплаве падают медленнее,

Изменение температур осевой плоскости дайки (T_{oc}) во времени (t)

t	$T_{oc}, ^\circ\text{C}$				t	$T_{oc}, ^\circ\text{C}$			
	1	2	3	4		1	2	3	4
0	1200	1200	1200	1200	9 сутки	342	406	648	440
1 мин	1200	1200	1200	1200	16 "	288	326	592	344
1 ч	1200	1200	1200	1200	25 "	228	268	552	268
4 "	1197	1197	1197	1200	36 "	192	234	528	220
9 "	1140	1142	1160	1188	49 "	168	211	512	192
16 "	1030	1038	1088	1148	64 "	144	188	496	165
1 сутки	924	935	1016	1071	81 "	126	171	484	144
2 "	720	739	880	880	100 "	144	159	476	124
3 "	612	636	808	742	1 год	60	108	440	68
4 "	540	567	760	667					

чем при $\sigma=1$. Если $\sigma<1$ наблюдается обратная картина. В столбце 4 табл. 30 даны значения T_{oc} для тех же условий, что и в столбце 1, но при $\sigma=1,34$, что примерно соответствует внедрению базальтового расплава в известняки. Расчет выполнен с использованием уравнения Новикова (1957) без учета скрытой теплоты кристаллизации. Сравнение данных табл. 30 показывает, что в интервале кристаллизации различия между T_{oc} для одних и тех же моментов времени не очень велики, хотя при $T_0=400^\circ\text{C}$ и $\sigma=1,34$ высокая температура сохраняется заметно дольше, чем при $T_0=0^\circ\text{C}$ и $\sigma=1$.

Длительность затвердевания зависит не только от интенсивности кондуктивного теплообмена, но и от количественных соотношений между дополнительными источниками и стоками тепла, возникающими в процессе остывания. Среди таких источников ведущую роль играет скрытая теплота кристаллизации, которая для изверженных пород равна примерно 80—100 кал/г. Влияние этого источника тепла на скорость затвердевания можно оценить путем решения задачи Стефана. Наиболее общее аналитическое решение этой задачи получено Шварцем (Карслоу, Егер, 1964). Решение Шварца определяет положение фронта кристаллизации относительно границы раздела двух полубесконечных сред в любой момент времени

$$x = 2\lambda \sqrt{a_2 t}, \quad (X)$$

где x — расстояние фронта кристаллизации от контакта, область $x>0$ занята расплавом; λ — коэффициент, зависящий от теплофизических свойств жидкой и твердых фаз и начального распределения температур; a_2 — коэффициент теплопроводности твердой фазы.

Дж. Джейгером (Jaeger, 1957) было показано, что λ увеличивается по мере возрастания начальной разности температур расплава и вмещающей среды, а также при уменьшении температурного интервала кристаллизации. Следовательно, относительно тугоплавкие базальтовые расплавы затвердевают быстрее, чем более низкотемпературные. Геологическое значение этого вывода было впервые подчеркнуто Т. С. Лаврингом (1961). С другой стороны, затвердевание происходит тем быстрее, чем уже интервал кристаллизации. Отсюда вытекает, что увеличение интервала кристаллизации базальтовой магмы при возрастании содержания в ней воды (Йодер, Тилли, 1965) должно приводить к ее более длительному затвердеванию. Для насыщенных водой анхизвектических гранитных расплавов температуры ликвидуса и солидуса очень близки (Winkler, v. Platten, 1961) и рассматриваемый фактор не оказывает существенного влияния на их кристаллизацию.

Некоторые количественные данные, характеризующие абсолютную длительность затвердевания с учетом скрытой теплоты кристаллизации

(L), помещены в табл. 31. В столбцах 1, 2 и 3 таблицы приведены координаты фронта кристаллизации (в см) относительно контакта дайки при различных интервалах кристаллизации: 1—1200—1100°С, 2—1200—1000°С, 3—1100—800°С. Предполагается, что внедрение происходит при температуре ликвидуса ($T_{л}$), $a_0=a_1=a_2=0,01$ (коэффициенты теплопроводности вмещающих пород, расплава и затвердевшей магматической породы), $c_0=c_2=0,25$, $c_1=0,3$ (удельная теплоемкость расплава), $L=100^*$. Значения λ для этих условий соответственно равны 0,490, 0,349 и 0,182. Различия в столбцах 1—3 табл. 31 примерно соответствуют разнице процесса затвердевания сухого и «влажного» базальтового расплава (Йодер, Тилли, 1965). В столбце 4 табл. 31 приведены координаты фронта затвердевания при $T_1=T_{л}=1200^{\circ}\text{C}$, $T_0=0^{\circ}\text{C}$, $k_0=k_1=0,005$, $k_2=0,002$, $c_0=c_2=0,2$, $c_1=0,32$, $a_0=0,01$, $a_2=0,0035$, $a_1=0,0056$. Эти условия моделируют затвердевание базальтового расплава в известняках с образованием твердой корки, плохо проводящей тепло. В столбце 5 цифры отвечают тем же условиям, но $k_0=0,01$, $c_0=0,15$, $a_0=0,0142$, что примерно соответствует внедрению базальта в массивную колчеданную руду. Значения λ сняты с графиков, приведенных в работе Г. Карслоу и Д. Егера (1964, стр. 280). Для столбца 4 $\lambda=0,66$, для 5 $\lambda=0,72$. В столбцах 6 и 7 даны координаты фронта кристаллизации для условий столбцов 4 и 5 соответственно, но при равных теплофизических параметров жидкого и затвердевшего расплава, т. е. при $a_1=a_2=0,0056$, $k_1=k_2=0,005$, $c_1=c_2=0,32$. Величины λ сняты с тех же графиков. Для столбца 6 $\lambda=0,67$, для 7 $\lambda=0,78$. В столбцах 8 и 9 координаты фронта кристаллизации вычислены при допущении, что затвердевший расплав не отличается по теплофизическим параметрам от вмещающих пород, т. е. от известняка в столбце 8 и колчеданной руды в столбце 9. Для столбцов 8 и 9 λ соответственно равна 0,59 и 0,51.

Цифры, приведенные в табл. 31, показывают, что длительность полного затвердевания дайки основного состава мощностью 1 м в условиях последовательной кристаллизации измеряется несколькими сутками и возрастает с увеличением интервала кристаллизации. Подставив вычисленные Дж. Джейгером (Jaeger, 1957) значения λ в уравнение (X), можно получить абсолютные величины x , характеризующие

Таблица 31

Смещение ($x_{см}$) фронта кристаллизации относительно контакта дайки во времени (t)

t	$x_{см}$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 сек	0,098	0,07	0,036	0,078	0,085	0,10	0,12	0,12	0,12	0,068
1 мин	0,76	0,54	0,28	0,60	0,66	0,77	0,91	0,91	0,94	0,52
1 ч	5,88	4,19	2,18	4,67	5,10	6,04	7,02	7,07	7,29	4,05
4 "	11,8	8,38	4,36	9,34	10,2	12,1	14,0	14,1	14,6	8,10
9 "	17,7	12,6	6,54	14,1	15,3	18,1	21,1	21,2	21,9	12,2
16 "	23,6	16,8	8,72	18,8	20,4	24,2	28,1	28,3	29,2	16,2
1 сутки	28,8	20,6	10,7	22,9	25,0	29,6	34,4	34,7	35,7	19,9
2 "	40,7	29,1	15,1	32,3	35,3	41,7	48,5	49,0	50,5	28,1
3 "	49,8	35,6	18,5	39,6	43,2	51,2				34,4
4 "		41,2	21,4	45,8	50,0					39,8
5 "		46,2	24,0							44,6
6 "		50,4	26,2							48,8
9 "			32,1							
20 "			48,0							
25 "			53,5							

* Здесь и ниже значения всех параметров даны в системе CGS.

разницу в темпе затвердевания в зависимости от $(T_{\text{л}} - T_0) - T_c$ (T_c — температура солидуса). Так, столбец 10 отражает затвердевание дайки гранитного состава при $(T_{\text{л}} - T_0) - T_c = 800 - 700^\circ \text{C}$. По сравнению с базитовой дайкой (столбец 1) длительность кристаллизации возрастает примерно вдвое.

В последние годы опубликованы некоторые численные решения задачи Стефана при начальных и граничных условиях, специально подобранных в соответствии с ее геологическим содержанием (Шарапов, Меламед, 1966; Кудрявцев, Меламед, Шарапов, 1968). Полученные результаты несколько отличаются от решения Шварца. В частности, время кристаллизации даек в ряде случаев оказывается большим, иногда вдвое. Влияние тепловых эффектов реакций в зоне экзоконтактового метаморфизма, которые учитываются в численных решениях, вряд ли существенно для маломощных даек. Сокращение времени кристаллизации жильных тел, обусловленное влажностью вмещающих пород, также оказывается незначительным и не играет такой большой роли, как для крупных интрузивных масс (Шипулин, 1960). По данным Дж. Джейгера (Jaeger, 1959), дайка мощностью 1 м, внедрившаяся во влажные породы, полностью затвердевает примерно за двое суток.

Глубина залегания даек прямого влияния на длительность их затвердевания не оказывает, поскольку при наличии пород кровли, мощность которых больше ширины дайки, температурное поле внутри жильного тела и в его ближайших окрестностях не зависит от абсолютной величины этой мощности (Jaeger, 1957). Отличия в скорости кристаллизации жильных тел, залегающих на разных глубинах, определяются только геотермическим градиентом.

Суммируя приведенные данные, можно заключить, что дайки, ширина которых не превышает первых метров, полностью затвердевают за несколько суток, причем абсолютная длительность этого процесса прежде всего зависит от мощности жильных тел. Если дайка мощностью 1 м полностью кристаллизуется примерно за 1—7 дней, то в жильных телах мощностью 5—10 м для этого может потребоваться несколько месяцев и даже лет.

Представляет интерес сопоставление оптимальных оценок длительности затвердевания даек, полученных аналитическими методами, с абсолютными скоростями кристаллизации породообразующих минералов из расплавов. Согласно экспериментальным данным А. А. Леонтьевой (1943, 1947, 1949, 1951), линейная скорость кристаллизации магнетита из базальтового расплава в нейтральной или восстановительной среде составляет 0,1—0,3 мк/мин. Для оливина, пироксена и плагиоклаза эта скорость измеряется, как правило, 1—10 мк/мин. Если дайка полностью затвердевает примерно за двое суток (~ 50 ч), то за это время могут вырасти кристаллы магнетита размером до 0,3—0,6 мм, а силикатов до 1—10 мм*. Эти цифры подтверждают реальность полученных оценок длительности затвердевания.

Длительность остывания

При внедрении горячего магматического расплава в относительно холодные вмещающие породы внутри жильного тела и вокруг него возникает аномальное температурное поле, непрерывно меняющееся во времени и пространстве. Максимальная оценка длительности остывания может быть получена из уравнения (IX). Так как в конце охлаждения $T_{\text{ос}}$ практически не отличается от температуры нагрева других частей дайки, то выражение (IX) характеризует в это время температуру всего объема жильного тела. Решая (IX) при тех же условиях,

* Увеличение давления может привести к снижению скорости кристаллизации «сухих» расплавов в несколько раз (Воларович, Леонтьева, 1947).

которые были использованы для расчета численных данных табл. 30, получаем, например, что разность температур между осевой плоскостью дайки и вмещающей средой, равная 10°C , достигается при $T_0 = 0^{\circ}\text{C}$ через 29 лет, при $T_0 = 50^{\circ}\text{C}$ через 26 лет и при $T_0 = 400^{\circ}\text{C}$ через 12,7 лет. Сопоставление этих цифр с данными табл. 30 показывает, что около 95% времени остывания разность $T_{0c} - T_0$ не превышает нескольких десятков градусов, а значение $T_{0c} - T_0 = 100^{\circ}\text{C}$ достигается всего за несколько месяцев.

Скорость остывания бесконечной плиты в точке (x) определяется уравнением

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{T_1}{4\sqrt{\pi at^3}} \left[(h-x)e^{-\frac{(h-x)^2}{4at}} + (h+x)e^{-\frac{(h+x)^2}{4at}} \right]. \quad (\text{XI})$$

где x — расстояние от оси плиты, $2h$ — ширина плиты; вмещающие породы занимают область $>|h|$. Как видно из (XI), скорость остывания очень быстро уменьшается с увеличением t . После кратковременного периода быстрого падения температур наступает значительно более длительная стадия медленного охлаждения при низких градиентах температур, что иллюстрируется всеми цифровыми данными табл. 30, согласно которым падение температур до $0,5 T_1$ происходит всего за несколько суток.

Быстрое охлаждение даек в интервале относительно высоких температур подтверждается некоторыми прямыми наблюдениями. Так, анализ распределения аргона в экзоконтакте дайки щелочных фельзитов в одном из массивов кварцевых диоритов Тувы позволяет заключить, что эффективное тепловое воздействие жильного тела мощностью в 20 м на вмещающие породы при температуре $800-900^{\circ}\text{C}$ продолжалось в течение 10—15 ч (Брандт и др., 1967). В ряде случаев в экзоконтактных зонах жильных тел основного состава, пересекающих угольные пласты, образуется натуральный кокс (Лавринг, 1959; Годлевский, Кравцов, Сливко, 1962), что является следствием кратковременного воздействия на угли достаточно высоких температур (искусственный кокс получают при нагревании углей до $900-1100^{\circ}\text{C}$ на протяжении 14—16 ч). Интересно, что кокс на контактах с дайками чаще всего образуется вблизи их окончаний, т. е. там, где прогрев боковых пород во время движения расплава был минимальным.

Выводы

Формирование маломощных жильных тел происходит в геологическом масштабе времени почти мгновенно, причем наиболее длительной стадией является остывание в диапазоне температур $0,5 T_1 - T_0$. Предельные оценки абсолютной длительности формирования даек сведены в табл. 32.

Таблица 32

Предельные оценки абсолютной длительности формирования даек

Мощность жильных тел, м	Длительность отдельных стадий				Общая длительность формирования даек
	Внедрение	Затвердевание	Остывание до $0,5 T_1$	Остывание до T_0	
0,1	Минуты — часы	Часы	Часы — сутки	Сутки — месяцы	Сутки — месяцы
1	Минуты — недели	Часы — недели	Сутки — недели	Годы — десятки лет	Годы — десятки лет
5	Минуты — недели	Недели — годы	Недели — годы	Десятки лет — сотни лет	Десятки лет — сотни лет
10	Минуты — недели	Недели — годы	Месяцы — годы	Сотни лет — тысячи лет	Сотни лет — тысячи лет

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫХ БАЗИТОВЫХ ИНТРУЗИЙ

Дифференцированные интрузивные тела являются во всех отношениях наиболее удобными объектами исследования динамики процессов дифференциации базальтовых магм и петрогенезиса. Изучение состава и строения этих тел дает возможность получить полную информацию о параметрах процессов дифференциации. По составу закаленных при контактовых фаций можно судить о составе родоначальной магмы; используя данные о составе и строении дифференцированных тел, можно рассчитать состав твердой и жидкой фазы на любой стадии кристаллизации магмы и вычислить объемы последовательных продуктов дифференциации. Дифференцированные интрузивные тела привлекают внимание исследователей возможностью получения однозначных фундаментальных характеристик процессов кристаллизации и дифференциации базальтовых мантийных магм и фракционирования редких элементов (Wager, Brown 1968; Gottfrid a. o., 1968; McDougall 1964; McIntire, 1963; Кравченко, 1968).

Природные процессы формирования магматических пород включают как равновесную кристаллизацию, так и направленную или фракционную кристаллизацию, при которой в равновесии с расплавом находится лишь поверхностная часть твердых фаз (McIntire, 1963). Уэджемом и Брауном показано, что при внедрении крупных порций магмы фракционная кристаллизация возникает как результат равновесной кристаллизации, многократного гравитационного осаждения кристаллов и быстрого выравнивания концентраций в оставшейся порции магмы в результате конвективного перемешивания. Кристаллизация таких крупных расслоенных интрузий, как интрузия Скергаард в Гренландии, предположительно происходила по направлению снизу вверх (Wager, Brown, 1968). С другой стороны, при формировании пластовых дифференцированных тел, аналогичных тешенитовому силлу Блек Джек в Австралии, мощностью около 170 м (Wilkinson, 1959) фракционирование происходило непосредственно в результате направленной или фракционной кристаллизации от контактов к центральным частям силла (Wager, Brown, 1968).

Наличие данных об объемах дифференциатов базальтовых магм позволяет при использовании некоторых приемов исследования вычислить коэффициенты распределения микрокомпонентов между кристаллами и расплавом в ходе фракционирования (Рябчиков, 1965; McIntire 1963; Кравченко, 1968₂). Вопросы методики исследования динамики процессов фракционной кристаллизации и характера распределения редких элементов рассмотрены Науманном и др. (Neumann a. o., 1957), Мак-Интайром (McIntire, 1963), И. Д. Рябчиковым (1965) и др. Величина концентрации микрокомпонента в расплаве (C_L) при фракционной кристаллизации в закрытой системе является функцией стадии кристаллизации, определяющейся соотношением масс твердой или жидкой фазы и всей системы $M - M_S$ или $M_L : M$, и коэффициента распределения K , равного отношению концентраций микрокомпонента в твердой и жидкой фазах в данный момент. Функциональная зависимость имеет экспоненциальный характер, причем показателем степени является выражение

$$\int_0^{M_S} \frac{1-K}{M-M_S} dM_S,$$

Величина $M - M_S$, изменяющаяся в ходе кристаллизации от 1 до 0, обычно вычисляется по соотношению мощностей различных зон диффе-

ренцированных интрузий. Характер изменения K по мере изменения M_S можно определить только зная его зависимость от температуры, давления и состава фаз (Рябчиков, 1965). В общем случае K зависит от температуры, давления, состава, количественных соотношений и появления или исчезновения твердых, жидких и газообразных фаз. Поэтому в общем виде задача обычно неразрешима. Однако Науманн (Neumann a. o., 1957) и Мак-Интайр (McIntire, 1963) считают, что в некоторых случаях предположение о том, что K существенно не меняется с изменением температуры, давления и состава фаз, дает удовлетворительное приближение к реальным условиям дифференциации базальтовых магм. Это позволяет рассматривать в качестве переменной только стадию кристаллизации и уравнение для C_L резко упрощается

$$C_L = C_0 (M_L : M)^{K-1},$$

где C_0 — начальная концентрация.

Это уравнение выведено независимо многими исследователями и ниже нами условно называется уравнением Мак-Фи (Mc Fee, 1947). Оно применимо также в том случае, когда кристаллизуются несколько фаз, причем K вычисляется как средневзвешенное с использованием соотношения масс выделяющихся фаз и характеризующих их коэффициентов распределения. В последнем случае K называется объединенным, совместным (McIntire, 1963) или комбинированным (Рябчиков, 1965) коэффициентом распределения.

Как отмечает Мак-Интайр (McIntire, 1963), накопление аналитических данных по изверженным породам устанавливает, что изменение концентрации редких элементов действительно может рассматриваться как определенная функция стадии процесса кристаллизации. Используя данные Уэджера и Митчелла по Скергаардской интрузии, он показал, что распределение бария, меди, марганца, галлия, кобальта, хрома, никеля очень близко соответствует теоретическому при постоянных коэффициентах распределения. По мере кристаллизации магмы коэффициенты распределения кобальта, никеля, галлия, марганца постепенно изменялись, но весьма незначительно. В то же время коэффициенты распределения лития, циркония, стронция, скандия и ванадия существенно менялись в ходе кристаллизации, хотя в некоторых случаях, возможно, этот вывод явился следствием аналитических погрешностей. Существенно, что данные по комагматическим сериям интрузивных и эффузивных пород и зональным пегматитам показали, что установленные общие тенденции фракционирования редких элементов при формировании Скергаардской интрузии проявлялись и при формировании других серий магматических пород (McIntire, 1963).

Нами было показано, что линейная зависимость логарифмов концентраций некоторых редких элементов в породах дифференцированных серий свидетельствует о постоянстве отношения их комбинированных коэффициентов распределения, являющемся следствием постоянства самих комбинированных коэффициентов распределения или параллельных вариаций последних (Кравченко, 1968, 1969). Логарифмируя уравнение Мак-Фи, путем несложных преобразований можно показать, что

$$d \lg C_1 : d \lg C_2 = \frac{K_1 - 1}{K_2 - 2} = \operatorname{tg} a,$$

где a — угол наклона прямой на логарифмическом графике для пород дифференцированной серии.

Эти соотношения позволяют выразить в виде степенной функции взаимозависимость концентраций некоторых микрокомпонентов в породах комагматических серий (Кравченко, 1969). Линейная зависимость логарифмов концентраций микрокомпонентов от логарифмов любых ве-

Данные для расчета комбинированных коэффициентов распределения ниобия, тантала,

Глубина, футы	$\frac{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}}, \%$	$M_L : M$	$\lg(M_L : M)$	Nb		Ta	
				г/г	lg	г/г	lg
10	95,5						
50	91,4	0,0171	2,234	15,8	1,199	1,17	0,079
100	84,1	0,0566	2,753	11,7	1,069	0,86	1,935
200	83,2	0,113	1,054	12,1	1,084	0,79	1,898
300	81,2	0,170	1,231	14,0	1,042	0,99	1,996
400	74,3	0,226	1,353	7,6	0,882	0,42	1,624
500	69,2	0,283	1,452	7,2	0,858	0,79	1,898
600	63,5	0,340	1,532	6,0	0,779	0,39	1,592
700	60,5	0,396	1,598	5,6	0,749	0,45	1,654
800	55,1	0,457	1,660	5,1	0,708	0,33	1,519
1000	47,5	0,566	1,746	3,9	0,592	0,30	1,478
1200	43,0	0,679	1,833	3,5	0,545	0,20	1,302
1400	41,0	0,693	1,842	3,8	0,580	0,32	1,506
1500	41,4	0,849	1,930	4,2	0,624	0,32	1,506
1600	42,6	0,906	1,957	3,7	0,569	0,32	1,506
1735	43,0	0,983	1,993	3,9	0,592	0,34	1,532
1764	56,9	~1,0	0	5,3	0,725	0,42	1,624

личин, характеризующих стадию фракционирования, в том числе и от логарифмов концентраций других микрокомпонентов, была показана различными исследователями для урана, тория и калия в базальтах и в интрузивных базитовых сериях (Heier a. o., 1965), для урана, тория, калия и рубидия в кайнозойских базальтоидах Курильской островной дуги и Малого Кавказа (Кравченко, 1969), для урана, тория и калия в глубинных перцолитовых желваках, включенных в базальты (Green, 1959), для калия, рубидия, тория, кобальта и никеля в изверженных породах в целом (Taylor, 1963), для кобальта, хрома и никеля в кайнозойских базальтах Японии (Ivashira, Ratsura, 1966), для никеля в базитах и гипербазитах (Ньюпеннен, 1966) и пр.

Ниже предпринята попытка проанализировать характер фракционирования редких элементов при кристаллизации дифференцированных интрузивных тел, производных двух главных типов базальтовых магм — толеитовой и оливин-базальтовой, на основе сопоставления вычисленных величин комбинированных коэффициентов Cs, Rb, K, Ba, Y, Mn, Th, Cu, U, Zr, Sc, Be, Nb, Ga, Cr, Co, Ni.

Толитовые силлы сложены породами серии долерит — гранофир. Эта группа представлена силлами Грейт Лейк в Тасмании и Скергаард в Гренландии (Gottfrid, 1968; McDougall, 1964). Силлы, которые рассматриваются рядом исследователей как производные оливин-базальтовой магмы (Wilkinson, 1959; Тернер, Ферхуген, 1961; Wager, Brown, 1968), сложены породами комагматической серии тешенит — монзонит — щелочной сиенит. Они представлены силлом Блек Джек в Австралии (Wilkinson, 1959), силлом Белый Июс в Красноярском крае (Гладких, Соломинская, 1968) и силлом Каменка на Сахалине (Кравченко, 1968).

Для вычисления комбинированных коэффициентов распределения перечисленных выше элементов был использован графический метод,

циркония, тория, урана, цезия при кристаллизации силла Грейт Лейк

	Zr		Th		U		Cs	
	г/г	lg	г/г	lg	г/г	lg	г/г	lg
210	2,323		9,75	0,99	2,4	0,381	3,5	0,545
110	2,042		6,1	0,786	1,5	0,177	1,3	0,115
100	2,00		—	—	—	—	2,8	0,448
100	2,00		5,5	0,741	1,1	0,042	2,5	0,898
80	1,904		—	—	—	—	2,0	0,302
90	1,955		4,1	0,614	0,91	1,960	1,1	0,042
60	1,779		—	—	—	—	0,94	1,974
60	1,779		3,4	0,532	0,8	1,904	0,95	1,978
60	1,779		—	—	—	—	1,1	0,042
50	1,700		2,1	0,323	0,53	1,725	0,55	1,741
50	1,700		2,1	0,323	0,48	1,682	0,42	1,624
50	1,700		—	—	—	—	0,75	1,876
50	1,700		1,9	0,280	0,40	1,603	0,60	1,779
—	—		—	—	—	—	0,45	1,654
50	1,700		—	—	—	—	0,56	1,749
50	1,700		3,2	0,506	0,8	1,904	3,0	0,478

основанный на том, что уравнение Мак-Фи, описывающее изменение содержания микрокомпонента в твердой фазе (C_s) в закрытой системе и при постоянном коэффициенте распределения, в логарифмической форме представляет собой линейное уравнение:

$$C_s = KC_0(M_L : M)^{K-1},$$

$$\lg C_s = (K - 1) \lg(M_L : M) + \lg K + \lg C_0.$$

Так как C_s и $M_L : M$ известны для каждого образца, привязанного к разрезу, то $K-1$ и $\lg K + \lg C_0$ могут быть найдены как параметры линейной зависимости $\lg C_s$ от $\lg(M_L : M)$.

Аналогичный прием был использован И. Д. Рябчиковым для вычисления коэффициентов сокристаллизации Rb—K, Cs—K в зональных кристаллах мусковита пегматитов Карелии и Кольского полуострова (Рябчиков, 1965), Боуэном (Bowen, 1915) и Боуэном и Шерером (Bowen, Schairer, 1935) для вычисления теплот и энтропий плавления чистых компонентов систем анортит — альбит и форстерит — фаялит.

Силл Грейт Лейк мощностью более 575 м, как предполагается, образовался в результате фракционной кристаллизации оливиновых долеритов (зона закалки), «нижних долеритов», долеритов центральной зоны и гранофиров (Gottfrid, 1968; McDougall, 1964).

В 17 образцах пород по разрезу Готфридом определены ниобий, тантал, цирконий, гафний (методом рентгеновской флуоресценции), уран, торий (химическим методом) и цезий (методом пламенной фотометрии). Исходные данные для расчета K приведены в табл. 33. Как видно из рис. 24, большая часть точек, отвечающая содержанию в породах циркония в координатах $\lg(M_L : M)$ и $\lg C_{Zr}$, ложится на прямую линию, наклон которой зависит от величины комбинированного коэффициента распределения. Однако точка, соответствующая среднему со-

держанию циркония в гранофирах, расположена ниже аппроксимирующей прямой. Характерно, что наибольший разброс точек наблюдается для гафния, тантала и цезия, определение содержаний которых, по-видимому, сопряжено с наибольшими трудностями. На логарифмическом графике отмечается четкая линейная зависимость логарифмов концентраций урана от тория, циркония от ниобия (рис. 25) и весьма слабая для гафния и ниобия от тантала, характеризующихся весьма близкими геохимическими особенностями, что, по-видимому, можно рассматривать как подтверждение предположения о наличии аналитических погрешностей в определении гафния и тантала. Наклон прямых $\lg \text{Zr} - \lg \text{Nb}$, $\lg \text{U} - \lg \text{Th}$, $\lg \text{Zr} - \lg \text{K}$ откорректирован по вычисленным значениям комбинированных коэффициентов распределения. Как видно

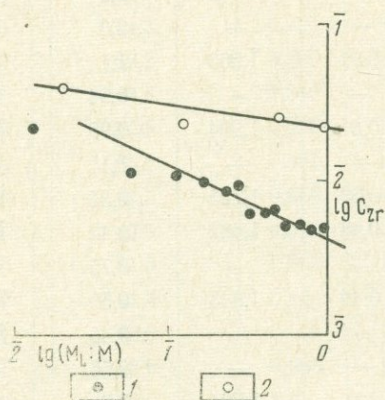


Рис. 24. Графическое вычисление комбинированного коэффициента распределения.

1 — породы толентового силла Грейт Лейк (Gottfrid a. o., 1965). 2 — породы толентового силла Блек Джек (Wilkinson, 1959)

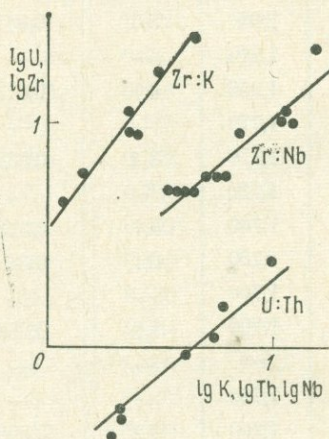


Рис. 25. Соотношение логарифмов концентраций Zr ($10^{-3}\%$) и K (%) в породах силла Белый Июс (Гладких и Солюменская, 1968); Zr ($10^{-3}\%$), Nb ($10^{-4}\%$), U ($10^{-4}\%$), Th ($10^{-4}\%$) в породах силла Грейт-Лейк (Gottfrid a. o., 1965)

на рис. 25, точка, соответствующая гранофирам, так же как и на рис. 24, сравнительно далеко отстоит от аппроксимирующей прямой.

Комбинированные коэффициенты распределения редких элементов при кристаллизации силла Грейт Лейк обнаруживают тенденцию увеличения с ростом электроотрицательности элементов (рис. 26).

Эоценовый лополит Скергаард является одним из наиболее детально изученных геологических объектов (Wager, 1968; McIntire, 1963; Тернер, Ферхуген, 1961). Выделяется особый скергаардский тип фракционирования базальтовых магм, особенности которого часть исследователей объясняет понижением парциального давления кислорода в ходе кристаллизации, вызывающим увеличение железистости пироксенов и оливинов по мере кристаллизации и накопление железа в остаточном расплаве.

Лополит образовался в результате последовательной фракционной кристаллизации снизу вверх: оливинового габбро (зона закалки), оливинового норита, габбро, гортонолитового феррогаббро, фоялитового феррогаббро, гиперстенового гранофира и кислого гранофира.

Комбинированные коэффициенты распределения редких элементов при кристаллизации скергаардской интрузии, показанные на рис. 26, по данным Мак-Интайра (McIntire, 1963), также обнаруживают тенден-

цию к возрастанию по мере увеличения электроотрицательности и соответственно уменьшения основности элементов.

Тешенитовый силл Блек Джек в Австралии сложен (снизу вверх) тешенитом зоны закалки, меланократовым тешенитом, мезократовым тешенитом и прожилками щелочного сиенита. Содержание альбитового компонента в плагиоклазе постепенно возрастает снизу вверх (Wilkinson, 1959).

Содержание ряда микрокомпонентов в породах и минералах силла определены Уилкинсоном количественно-спектральным методом (табл. 34). Комбинированные коэффициенты распределения калия, рубидия,

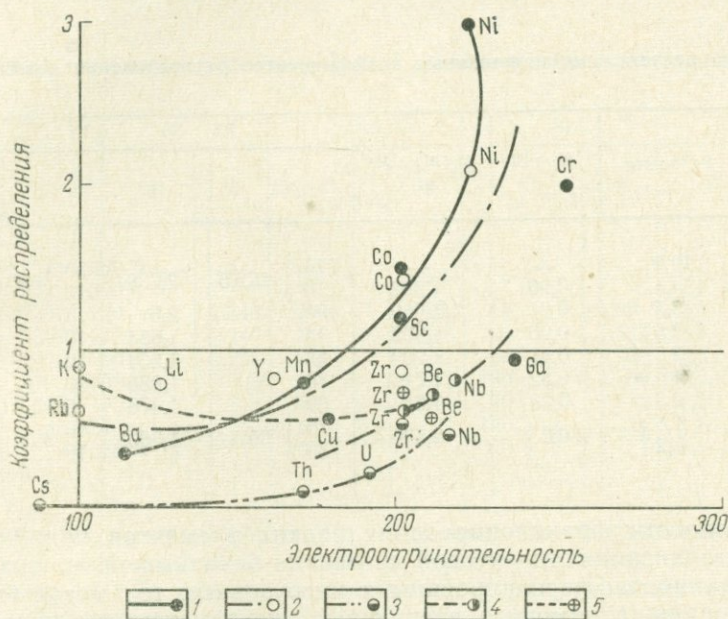


Рис. 26. Зависимость комбинированных коэффициентов распределения микрокомпонентов, фракционирующихся при их постоянных значениях, от электроотрицательности (Green, 1959) при формировании дифференцированных интрузивных тел:

1 — Скергаард, 2 — Блек Джек, 3 — Грейт Лейк, 4 — Каменка, 5 — Белый Июс

лития, иттрия, циркония, кобальта и никеля определены описанным выше графическим методом (см. рис. 24).

Для комбинированных коэффициентов распределения редких элементов, характеризующих процесс кристаллизации тешенитового силла Блек Джек, наблюдается отмеченная ранее для долеритовых силлов тенденция возрастания их значений по мере роста электроотрицательных элементов (см. рис. 26).

Тешенитовый нижнедевонский силл р. Белый Июс сложен тешенитами, нефелин-анальцимовыми сиенито-тешенитами и прожилками нефелин-анальцимовых сиенитов. Тешенито-пироксениты, слагающие шпильры, по-видимому, формировались в результате осаждения кристаллов. Содержание некоторых микрокомпонентов в породах силла определены В. С. Гладких и Н. А. Соломинской (1968) (табл. 35). Графическим методом нами определены комбинированные коэффициенты распределения циркония, бериллия и калия (см. рис. 26), причем количественные соотношения тешенитов, сиенито-тешенитов и сиенитов были приняты близкими к таковым для тешенитов, монзонитов и сиенитов силла Каменка (Кравченко, 1968). На рис. 25 наблюдается четкая ли-

нейная корреляция $\lg Zr - \lg K$ в породах силла, что свидетельствует о фракционировании этих элементов при постоянном соотношении комбинированных коэффициентов распределения.

Тешенитовый верхнемиоценовый силл Каменка на Южном Сахалине (мощность 100 м) сложен тешенитами, мондонитами и щелочными сиенитами, соотношение объемов которых соответственно равно 36:6:1 (Кравченко, 1968). В породах силла нами определены цирконий, ниобий (гравиметрическим методом) и бериллий (количественно-спектральным методом). Комбинированные коэффициенты распределения циркония, ниобия, бериллия (см. рис. 26) определены методом графических построений (см. табл. 34).

Данные для расчета комбинированных коэффициентов распределения калия, рубидия, Блек

Высота над контактом, футы	Fe ⁺² : Mg	M _L : M	lg (M _L : M)	Rb		Li		
				г/т	lg	г/т	lg	
—	19,2	—	—	275	172,5	30	20	1,302
500	4,1	0,96	1,992	70		2,238		10
450—500	3,5	0,91	1,960	100	2,0	14		1,0
500	2,5	0,96	1,992	45	1,654	10		1,0
420	2,3	0,81	1,909	45	1,654	10		1,0
270	1,6	0,52	1,716	70	1,836	20		1,302
120	2,5	0,23	1,363	30	1,478	5		0,7
20	1,5	0,038	2,580	70	1,700	10	10	1,0
20	1,2			30		50		

Особенности фракционирования редких элементов при фракционной кристаллизации толеитовой и оливин-базальтовой магмы в ходе формирования дифференцированных интрузивных тел могут быть проанализированы с помощью следующей диаграммы: комбинированный коэффициент распределения — кислотно-основные свойства элементов, выраженные при помощи электроотрицательности по Грину (Green, 1959). Как отмечалось, при кристаллизации всех силлов ослаблению основных свойств элементов соответствовала тенденция возрастания величин комбинированных коэффициентов распределения, которая может быть приближенно охарактеризована кривыми линиями. Последние для каждого силла имеют различный наклон и кривизну и в различных точках пересекают прямую линию, соответствующую $K=1$ и отделяющую элементы, накапливающиеся в остаточных расплавах ($K<1$) от элементов, концентрация которых в ходе фракционирования уменьшается ($K>1$).

Существенно, что комбинированные коэффициенты распределения элементов, обогащающих остаточные фракции, при фракционировании толеитовой магмы меньше, чем при фракционировании оливин-базальтовой магмы. Коэффициенты распределения микрокомпонентов пропорциональны их активностям (Рябчиков, 1965). А последние, в соответствии с концепцией Д. С. Коржинского, должны возрастать с увеличением щелочности расплава тем больше, чем резче выражены их основные свойства (Кравченко, 1968). И. Д. Рябчиковым экспериментально было установлено, что увеличение щелочности среды при прочих равных условиях приводит к возрастанию коэффициентов распределения микрокомпонентов в соответствии с их основностью. Как было показано выше, сравнение особенностей фракционирования редких элементов при фракционной кристаллизации толеитовой и оливин-базальтовой магмы в процессе формирования дифференцированных интрузий

позволяет констатировать проявление кислотно-основного взаимодействия компонентов в природных процессах магматической кристаллизации.

Следует подчеркнуть, что при анализе характера фракционирования редких элементов в ходе фракционной кристаллизации базальтовых магм различной щелочности с помощью комбинированных коэффициентов распределения мы оперируем с интегральными характеристиками, которые отражают влияние целого ряда факторов: кристаллохимического, выделения различных фаз, изменения их количественных отношений, изменения окислительного потенциала и пр. Однако при мерное постоянство комбинированных коэффициентов распределения

Таблица 34

лития, иттрия, циркония, стронция, кобальта и никеля при кристаллизации силла Джек

Y		Zr		Co		Ni		K		
г/т	lg	г/т	lg	г/т	lg	г/т	lg	%	lg	
30	1,478	450	375	25	1,398	6	0,779	5,1	3,6	0,557
30 } 30		300		220		20		10		
20	1,302	220	2,343	20	1,302	10	1,00	2,2		0,344
20	1,302	275	2,440	35	1,545	35	1,544	1,6		0,205
20	1,302	250	2,398	35	1,545	50	1,700	1,6		0,205
20	1,302	250	2,398	60	1,778	180	2,256	1,6		0,205
20	1,302	175	2,398	40	1,602	70	1,845	1,5		0,177
15	1,177	200	225	45	1,861	150	2,399	1,7	1,6	0,205
15		250		100		72,5		350		

перечисленных выше существенно различных по геохимическим характеристикам литофильных (большая часть которых, по Т. Грину и А. Рингвуду, 1967, может быть отнесена к так называемым «некогерентным» элементам, почти не входящим в кристаллическую решетку минералов базальтов), халькофильных и сидерофильных элементов свидетельствует о том, что влияние вариаций указанных факторов является второстепенным. Поскольку поведение редких элементов при фракционировании базальтовых магм в закрытой системе в конечном счете определяется термодинамическими величинами, характеризующими соотношения твердых фаз и магмы, выводы, сделанные на основании изучения дифференцированных интрузивных тел, могут быть рас-

Таблица 35

Данные для расчета комбинированных коэффициентов распределения циркония, ниобия, бериллия при кристаллизации силла Каменка; циркония и калия при кристаллизации силла Белый Июс

Породы	M ₁ : M	lg (M ₁ : M)	Каменка						Белый Июс			
			Zr		Nb		Be		Zr		K	
			г/т	lg	г/т	lg	г/т	lg	г/т	lg	г/т	lg
Щелочные сиениты	0,0129	2,076	340 (2)	2,532	30 (4)	1,478	3,6 (2)	0,557	237	2,375	4,69	0,670
Мондониты (и тешенит-сиениты)	0,095	2,978	150 (3)	2,177	40 (3)	1,603	1,9 (3)	0,28	1,70	2,23	3,13	0,496
Тешениты	0,596	1,776	60 (4)	1,779	30 (2)	1,478	1,3 (3)	0,115	89	1,95	2,30	0,362

Примечание. В скобках — число анализов.

пространены на любые процессы фракционирования базальтовых магм в условиях, приближающихся к условиям закрытых систем, и при соответствующих давлениях.

Возможность количественных расчетов концентраций редких элементов в остаточных фракциях по комбинированным коэффициентам распределения, а также возможность прогнозирования характера фракционирования редких элементов при изменении щелочности магмы может быть использована при металлогенических исследованиях.

Общепринятое представление о корреляции интенсивности обогащения остаточных (или иных) фракций при дифференциации магмы рудными компонентами и вероятности формирования магматических и постмагматических месторождений (в результате отложения рудных компонентов из растворов и флюидов) в последние годы подтверждается целым рядом новых данных. Так, Л. Н. Овчинниковым (1968) для ряда элементов установлена линейная зависимость логарифмов кларков в гранитах и логарифмов их суммарных запасов в земной коре в виде месторождений. Специфика состава и направленность дифференциации родоначальных магм указываются в качестве основных факторов, определяющих характер соответствующей эпимагматической минерализации (Апельцин, Гинзбург, 1964), отмечается корреляция между интенсивностью дифференциации гипабиссальных комплексов и наличием в связи с ними оруденения (Котляр, 1960).

В некоторых случаях удается непосредственно проследить связь между интенсивностью обогащения различных фракций в ходе фракционирования и образованием магматических месторождений. Так, Мак-Интайр (1963) показал, что перелом на кривой содержания меди в породах Скергаарда на диаграмме «относительная концентрация — степень фракционирования» на последних этапах кристаллизации связан с ликвацией и обособлением жидкой сульфидной фазы. Г. Ньюпеннен (1966) установил усредненные параметры линейной зависимости логарифмов концентраций никеля в базитах и ультрабазитах от логарифмов концентраций кремния и показал, что отклонения от нее в сторону обогащения никеля соответствуют никеленосным интрузиям.

Как показано выше, увеличение щелочности базальтовой магмы уменьшает интенсивность концентрирования многих редких элементов в остаточных фракциях. В то же время увеличение щелочности «родоначальных» базальтовых магм сопровождается увеличением концентраций ряда редких элементов (Tatsumota *а. о.*, 1968). Оценка возможного влияния этих противоположных тенденций на металлогенические особенности базальтоидных формаций может быть сделана путем количественных расчетов и анализа данных о характере минерализации различных по щелочности базальтоидных формаций (Смирнов, 1969; Шипулин, 1969).

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЭНДОГЕННЫХ МЕТАОСАДОЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В настоящее время в советской и зарубежной литературе имеются многочисленные сведения, убедительно свидетельствующие о том, что поступление в осадочно-метаморфическую (сналическую) зону материков отдельных (дифференцированных) химических элементов и их концентрация происходили за счет: а) первичной, догеологической атмосферы земли; б) кор выветривания, многократно развивавшихся, особенно в длительный докембрийский период; в) живого вещества и органических остатков; г) ювенильных магматических (интрузивных и вулканических) внедрений, эманаций и гидротерм, связанных, по-видимому, с верхней мантией.

Мощные коры выветривания развивались в континентальных условиях уже более 3 млрд. лет назад, и продукты размыва этого, уже сильно дифференцированного материала отлагались в пониженных частях рельефа. Образовывались как остаточные, так и аккумулятивные месторождения. В дальнейшем в зонах метаморфизма, ультраметаморфизма и палингенеза шло формирование гнездовых или пластообразных, метаморфизованных на разных ступенях месторождений различных полезных ископаемых; происходила их частичная гидротермальная переработка и перемещение рудогенных компонентов с образованием жильно-гидротермальных (метаморфогенных) месторождений; местами или широко, почти регионально, генерировались не только палингенные и ассимиляционные силикатные (в частности, гранитоидные и щелочные) магмы, но и парагенетически сопряженные с ними железные, фосфатные, карбонатные и другие «магмы» и флюидные расплавы-растворы. Естественно, что в ряде случаев продукты такой метаморфической глубинной переработки в силу явлений конвергенции не только по ряду деталей, но и в своем общем облике и свойствах, в механизме внедрения и взаимодействия с боковыми породами напоминали продукты, процессы и сопутствующие им контактно-метаморфические явления, известные и характерные для ювенильно-магматических пород и процессов. Состав гидротермальных минеральных жил и сам механизм гидротермального рудообразования неизбежно обнаруживает весьма сходные черты и трудно распознаваемые отличия между деятельностью активных вод ювенильного происхождения и нагретых поверхностных вод глубинной циркуляции. Тем не менее широко и целеустремленные геологические (литолого-стратиграфические, палеонтологические и палеоботанические, структурно-тектонические, геохимические) исследования осадочно-метаморфических комплексов и закономерно построенных формаций почти всегда помогают внести в этот генетический вопрос необходимую ясность (Сидоренко, Лунева, 1961; Сидоренко, Ожогин, 1968; Сердюченко, 1935; Сердюченко и др., 1960, 1963).

Первичная рудообразующая роль интрузивно-эффузивных процессов, крупная или значительная главным образом на архейском этапе геологического развития земной коры и в зонах глубинных разломов в последокембрийские периоды, ослабевает и затухает как ювенильный источник рудного вещества уже в протерозое и тем более в последующие периоды, когда вулканические процессы и породы становятся переносчиком и концентратором того рудного материала, который был рассеян или сконцентрирован во вмещающих вулканические аппараты осадочных отложениях, главным образом морских. В связи с этим существенный интерес представляют выводы о том, что жильные гидротермальные месторождения полезных ископаемых, широко распространенные в позднем протерозое, палеозое и мезо-кайнозое, почти отсутствуют в более древних толщах, т. е. в условиях, когда распространение и объем морских осадочных пород был еще ограничен (П. С. Саакян, 1968 г.).

Процессы выветривания на поверхности материков протекали в условиях теплого и влажного климата уже со времени нижнего архея (катархея), когда добиогеогенный этап развития Земли с богатой CO_2 , H, F, Cl, B и почти бескислородной атмосферой перешел (постепенно) в этап биогеогенный и развитием сначала морской, а потом и наземной жизни и с формированием в связи с этим бедной CO_2 и обогащенной кислородом атмосферы.

Таким образом, помимо мощной дифференцирующей и рудопродуцирующей роли кор выветривания, почти синхронно с формированием последних стало быстро развиваться и накапливаться (с раннего архея) органическое вещество — живое и костное. Оно обусловило формирование биосферы, в пределах которой (в результате жизнедеятель-

ности, создания восстановительных сред и условий для энергичного сорбирования) возникли месторождения графита, железа и многих других полезных ископаемых (Laitakari, 1925; Сердюченко, 1927, 1935, 1969).

Особенно следует отметить месторождения сульфидного типа, генетически связанные с органическими илами, переходящими потом (в результате эпигенеза и метаморфизма) в так называемые «черные сланцы», в графитизированные гнейсы и т. д.

Для примера отметим, что сульфидоносные слюдисто-амфиболо- и кремнисто-графитистые (метасапропелитовые) тонкополосчатые сланцы Оуттокумпу в Восточной Финляндии (Borchert, 1955) обнаруживают отчетливую положительную корреляцию содержания углерода и сульфидов (пирита и пирротина), что указывает на резко восстановительные (морские) условия седиментации. Это подтверждается и относительно высокими концентрациями в сланцах типичных биофильных элементов — бора, ванадия, а также изотопным составом углерода (C^{13}/C^{12}) (Peltola, 1968).

Известковистые черные сланцы среднего ордовика юго-восточных штатов США (Carpenter, Fagan, 1969) преимущественно в карбонатных участках и слоях содержат баритовые конкреции, по форме и составу сходные с современными конкрециями дна Тихого океана. В черной же углеродистой массе этих сланцев вместе с пиритом рассеяны многочисленные отдельные баритовые кристаллы.

В толще докембрийских парасланцев Гвианского щита (серия Амапа) в Бразилии среди кварц-биотит-графит-гранатовых пачек имеются линзы мраморов с родохрозитом; марганцеворудные тела приурочены только к графитовой фации и отсутствуют в кварцевой и биотитовой фациях этих сланцев (Scarpelli, 1966).

С образованием и последующим размывом и переотложением древнейших кор выветривания (в частности, на основных и ультраосновных изверженных породах) в области древних платформ и щитов (Балтийского, Украинского, Сибирского, Канадского, Южно-Африканского, Индо-Австрало-Мадагаскарского) генетически связаны многочисленные месторождения железных, марганцевых, алюминиевых и колчеданно-сульфидных руд, в ряде случаев крупные вкрапленные или пластообразные скопления сернокислого бария, а местами значительные концентрации фосфатных минералов.

Сопровождаясь отложением растворенных и тонковзвешенных продуктов кор выветривания (алюминий, железо, фосфор, марганец и др.) в фаціальном профиле прибрежно-морских отложений, гипергенные процессы привели к более или менее полному обособлению этих элементов. В одних случаях эти фации перекрывали друг друга и создавали смешанные продукты; в других — идеальная последовательность прибрежных отложений нарушалась появлением участков и зон (в зависимости от палеогеографической и геолого-геохимической обстановки) с сильно восстановительными условиями и даже сероводородным заражением — возникла мельниковит-пирротин-пиритовая и другая (медь, свинец, цинк) сульфидная минерализация. Наконец, местами в прибрежно-лагунных условиях развивались хемогенно-соленосные отложения, в частности с минералами бора и др.

Вот почему в одних случаях (на Алдане, в Польше, в северо-восточных штатах Америки и др.) возникли почти чистые (свободные от фосфора) магнетитовые руды, в других (Центральная Швеция) образовались магнетит-апатитовые руды с тонковкрапленным или прерывистопослойным распределением мелкозернистого апатита в магнетитовой массе. Геохимически это аналогично более молодым и неметаморфизованным, явно осадочным рудам (третичным на Керченском полуострове, каменноугольным на Британских островах и др.).

На территории Центральной Швеции магнетит-апатитовые руды в виде пластов и гнезд конформно залегают среди вмещающих флишеподобных силикатно-карбонатных сланцев и гнейсов. В одних случаях они согласно и многократно переслаиваются с боратовыми (ашарит-людвигитовыми) породами, а в других — с колчеданно-медистыми сланцами. Все три типа рудных пород — магнетитовый с апатитом, боратовый и колчеданный — участвуют в построении одних и тех же складчатых структур, претерпевая различные разрывные нарушения и смещения. Почти постоянная сульфидная (пирит, пирротин, халькопирит) сингенетическая минерализация вкрапленно-послойного типа сопутствует и пластообразным осадочно-метаморфическим железным рудам в докембрии (более 3 млрд. лет) Алдана, где местами с магнетитовыми переслаиваются и магнетит-боратовые (людвигит-ашаритовые) слои. Автор с самого начала (Сердюченко, 1952, 1955, 1959, 1960) рассматривал весь этот рудоносный комплекс как осадочно-метаморфический, несмотря на многократные выступления сторонников «контактово-метасоматической» (магматогенной) концепции, настаивавших на пневмато-гидротермальном выносе железа и бора в осадочную (с доломитами) толщу со стороны внедрившихся лейкократовых гранитов. Дополнительно к имеющимся у нас аргументам (согласное залегание и переслаивание руд с типичными парагнейсами и кальцифирами, приуроченность их к определенному стратиграфическому горизонту, качественная однотипность минерального состава рудных и боковых метаосадочных пород и др.) недавно получены (Чухров и др., 1968) результаты изотопного анализа серы сульфидов из рудной толщи. Эти анализы показали, что сера первоначально имела сульфатный характер, т. е. имел, очевидно, место мелководно-прибрежный и лагунный режим, где шло образование пород доломит-ангидритовой бороносной формации в соседстве с биогенными илами (впоследствии графитовыми сланцами) и первоначально оолитовыми железняками. Потом все эти отложения были метаморфизованы. При этом происходило местное перераспределение минерального вещества, восстановление сульфатов, магнетитизация первоначальных железистых гидроокислов, карбонатов и хлоритов с исчезновением их оолитовой текстуры (сохранившейся частично в генетически подобных докембрийских ковары-герликовицких рудах Польши и Чехословакии) и т. д.

Большой общий генетический (металлогенический) интерес представляют последующие преобразования этих руд.

В среднем — верхнем архее на Алданских парагнейсах и железных рудах с прерывистыми прослоями и вкрапленностью кобальтсодержащего пирротина, медистого пирита и халькопирита образовались коры выветривания. Последние были размывы и с плато перенесены на юго-запад, в Удоканскую котловину, где образовались медистые сланцы и песчаники, которые потом в нижнем протерозое были метаморфизованы с перераспределением рудного материала и собирательно обогащены минералами меди на контактах с послерудными лампрофировыми дайками и малыми гранитоидными интрузиями (Сердюченко, 1960; Бакун и др., 1964; Богданов, 1963; Г. А. Юргенсон, 1968 г.).

Пироксен-амфибол-магнетитовые осадочно-метаморфические руды Алдана в архее местами (Сивагли, Неричи и др.) подверглись местному скарнированию (андрадит, эпидот, актинолит) под влиянием пострудных гранитоидных внедрений. В непосредственной близости от согласных пластовых рудных тел в зонах трещиноватости и дробления вмещающих пород образовались прямолинейные или извилистоартериальные метасоматические жилы, состоящие из зонально расположенных полос, сложенных (от зальбандов к центру) диопсидом, роговой обманкой и магнетитом (Сердюченко, 1960).

Дальнейшие преобразования и перемещения железорудного материала из южноякутских архейских руд связаны с внедрением в верхнеюрское время кварц-порфировых и сиенит-порфировых малых интрузий в районе Центрального Алдана. Рассекая архейские рудоносные толщи и покрывающие их (несогласно) теригенно-доломитовые осадки нижнего кембрия, молодые интрузии вызвали мобилизацию рудного вещества и его гидротермально-метасоматическое перетолжение в экзоконтактах с карбонатными породами верхнего структурного яруса. За счет осадочного накопления магнетитовых руд в архее, таким образом, в кембрии возникли скарново-метасоматические (регенерированные), но уже магнезио-ферритовые месторождения, не имеющие никакой связи с первичным привносом из магмы.

Большой интерес представляют докембрийские осадочно-метаморфические марганцевые руды. Их геолого-минералогическая и геохимическая специфика особенно наглядно может быть прослежена при сопоставлении лонгбанских (Центральная Швеция) и франклинских (США) руд. Они отличаются по степени гидротермально-метаморфической переработки, но явно представляют собой первоначально осадочные и отчасти вулканогенно-осадочные образования, генетически связанные в основном с продуктами древнейших кор выветривания.

Марганцевые руды Лонгбана залегают в сильно складчатом комплексе повторно метаморфизованных и переслаивающихся кремнисто-глинистых пород (лептитов), известняков и доломитов. Кроме регионального метаморфизма они испытали воздействие синорогенных древних гранитоидов и более молодых гранитов, диоритов и габбро. На регионально-метаморфическом этапе образовались пластовые и гнездовидные залежи магнетита с гранатом, пироксеном и актинолитом, а в непосредственной близости и в тесной связи с доломитами — согласные гнездовидные тела браунита и гаусманнита с якобитом, марганецсодержащими силикатами (оливин, пироксены, амфиболы, слюды, хлориты и др.), родонитом, бустамитом. Здесь встречается манганозит (MnO), обнаружены самородные Cu , Pb , Bi , As , а также сульфиды меди, свинца, цинка, мышьяка, молибдена, висмута и др., известны манганолюдвигит (пинакиолит), ашарит, мышьяковистые минералы (свабит, саркинит, арсеноклазит, тилазит); бериллиевые минералы (барилит, аминовит, гиалотекит, тримерит, фенакит, бромелит и др.), кентролит, много барита и кальцита. Всего здесь установлено около 400 минералов.

Очень сходные минералого-геохимические черты с Лонгбаном имеет находящееся в толще осадочно-метаморфических пород месторождение Франклин (штат Нью-Джерси, США), где между докембрийскими мраморами с плитообразной цинк-марганцеворудной залежью и гнейсами находятся согласные пластовые тела магнетита. Скорее всего, как считал и Г. Шнейдерхен (1958), это было первоначально гипергенное (генетически связанное с древними корами выветривания) железо-марганцевое месторождение с цинком, потом повторно подвергшееся глубокому метаморфизму, внедрению пегматитовых жил и пневмато-гидротермальной перегруппировке элементов и перекристаллизации.

Изотопный анализ серы из сульфидов меди и свинца, рассеянных в франклинитовой руде, показал, что источником этой серы были первично-осадочные сульфиды (Kulr а. о., 1956).

Руда на 94% состоит из франклинита, виллемита и кальцита, остальные 6% представлены цинкитом, цинковыми и марганцевыми роговыми обманками и флогопитами, аксинитом, апатитом, скаполитом, флюоритом, галенитом, арсенопиритом и др. Здесь встречено около 150 минералов, в том числе редкие минералы бериллия, бария, цинка, мышьяка, бора и фосфора, много сульфидов и самородных элементов.

С этими древними месторождениями генетически и геохимически хорошо сопоставляются месторождения железа, марганца и полиметаллов в девонских отложениях Атасу в Казахстане, где пластовые руды имеют параллельно-зональное расположение, а метаморфизация их находится в пределах зеленокаменной фации, локально поднимаясь до низших ступеней амфиболитовой фации. Однако и в этих условиях здесь образовались (известные в двух предыдущих месторождениях) такие минералы, как магнетит, гематит, якобит, бустамит, Мп-филлит, рихтерит, Мп-аксинит, арсенопирит, кентролит, пеннантит, фриделит и многие другие минералы с Мп, В, Zn, As, P, Cl (Каюпова, 1963).

Подобно месторождениям Лонгбан и Франклин, цинк в атасуьских месторождениях также является характерным элементом; он входит в состав Zn-якобсита или в виде тонкорассеянного сфалерита образует сингенетическую примесь главным образом в железо-марганцевых и марганцевых рудах (Каюпова и др., 1969).

В Лонгбане и Франклине развиты, в частности, бериллиевые, бариевые и бериллиево-бариевые минералы, которые генетически могут быть связаны с древним материалом кор выветривания. Барий здесь, как и в других формациях кор выветривания (в Южной Африке, на Алдане; Д. П. Сердюченко, 1963 г.), является продуктом гипергенного разложения полевошпатового и слюдистого материала коренных пород. Бериллий тоже связан с высвобождением из собственных минералов но главным образом чужих решеток при формировании кор выветривания; в зоне гипергенеза его энергичным осадителем является фосфор, а в условиях седиментации — органическое вещество (Данчев, Лапинская, 1968), карбонатный марганец и сидерит. Цинк, известный во многих корах выветривания в виде Zn-монтмориллонита (соконита), очень энергично сорбируется даже из слабых его растворов тонкодисперсными окислами и гидроокислами железа и марганца, органическим веществом сланцев и каустобиолитов (Гуляева и др., 1965), а также фосфатами кальция в известковых осадках (Блисковский и др., 1969).

Принимая во внимание явления конвергенции, следует отметить, что наряду с «типичными» карбонатитами, которые многими геологами считаются (часто необоснованно) первичными продуктами ювенильных магматических и гидротермальных процессов, обособлениями от ультраосновных щелочных магм, безусловно имеются многочисленные и очень сходные с ними, часто трудно отличимые от них карбонатитоподобные образования осадочно-метаморфического происхождения. Они нередко имеют интрузивный характер, но это связано с пластическими деформациями и выжиманием осадочных известняков и доломитов, подвергшихся термальному и динамическому воздействию с образованием будинаж-структур и гидротермальных жильных (карбонатитоподобных) тел, часто сохраняющих, однако, пространственную связь с карбонатными осадочными сериями (Сердюченко и др., 1963; Ильенко, 1964; Евзикова и др., 1964; Bailey, 1961_{1,2} и др.). Углекислые метаморфогенные гидротермы вызвали при этом не только мобилизацию и переотложение редкометалльных (редкоземельных, тантало-ниобиевых, титано-ванадиевых, циркониевых, борных и др.), но и сульфидных и сульфатных (бариевых и стронциевых), а также фосфатных (апатитовых), титанистых (титаномагнетит, ильменит) и железистых (магнетит) минералов. Соответствующие компоненты извлекались при этом из самих карбонатных толщ и из вмещающих их гнейсов и сланцев. Знаменитые «карбонатные магмы» в зоне великих меридиональных африканских разломов (Кения и др.) образовались скорее всего в результате плавления распадаемых этими разломами древних карбонатных толщ (под влиянием давления и нагрева).

Очень интересны в генетическом отношении апатитоносные карбонатиты на Чадобецком поднятии в Сибири, где рифейские отложения,

состоящие из глинистых сланцев, песчаников, различных алевролитов, глинистых известняков, битуминозных и водорослевых доломитов, содержат отдельные слои и пачки фосфатизированных (до 10% P_2O_5) глинистых сидеритов, песчаники с фосфатным цементом, линзочки магнетита и конкреции песчанистого фосфорита с довольно обильной примесью глауконита и пирита. Секущие эту осадочную толщу слюдистые перидотиты и пикритовые порфириды (из серии кимберлитоподобных пород) в зальбандах обычно содержат апатит-флогопит-пироксеновые оторочки. Последние явно заимствовали фосфор из прорванных ультраосновной магмой фосфатизированных осадочных боковых пород. Ассимиляция же материала из карбонатных пластов привела на последних этапах магматического и постмагматического процесса к аутометасоматической карбонатизации секущих жильных ультрабазитов и к образованию (на их продолжении) гидротермальных жил типа карбонатов, состоящих из кальцита, доломита, анкерита, альбита, кварца, апатита, флогопита и аксессуарных редкометалльных минералов (Сердюченко, Чайка, 1967). Эти жилы, таким образом, метаосадочного происхождения, а не ювенильно-магматического. Этот вывод был впоследствии подтвержден (Багдасаров и др. 1969) изотопным анализом углерода, который показал, что карбонатный материал в «карбонатных телах» был заимствован из осадочных известняково-доломитовых слоев.

Очень часто пластовые осадочно-метаморфические и гидротермальные жильные рудные образования пространственно и генетически связаны с карбонатными, преимущественно доломитовыми породами, к которым первоначально, еще в осадочном цикле, были приурочены сингенетические выделения фтор-apatита и флюорита. В платформенных и геосинклинальных зонах проявляется принадлежащая фтору высокая химическая активность, обуславливающая образование легкоподвижных фторсодержащих комплексов с такими, например, элементами, как редкие земли, олово, бериллий и др. С ним скорее всего можно генетически связать пневмато-гидротермально-метасоматические месторождения редких земель района Бастнез в Центральной Швеции. В период складкообразования и внедрения в породы лептитовой формации наиболее ранней группы свеко-фенианских гранитов фтор был, по-видимому, переносчиком редких земель, извлекая их из окружающих метаосадочных толщ, где они находились в рассеянии на обширной территории в виде ортита или монацита. Их вторичная метасоматическая концентрация в зоне Бастнез — Риддархитан минералогически представлена главным образом в виде Mg-ортита или фторкарбонатов редких земель.

В цериевых рудах Бастнез и других месторождений этой зоны установлено, что церит, бастнезит, торнебомит, Mg-ортит, а также линнеит и гипергенный лантанит явно замещают доломит, слои которого нередко залегают рядом и даже согласно переслаиваются с пачками кремнисто-железистой (магнетито-кварцовой) руды (Geijer, 1961). Сопровождающие их «амфиболовые скарны» являются «реакционными» (перекристаллизация осадочного материала без привноса со стороны гранитов). В амфиболах содержание фтора колеблется от 0,5 до 2,5%, а в магнезиальных метасоматических ортитах достигает местами (Норберг) 3,3% (Geijer, 1960).

При высокой растворимости в поверхностных и грунтовых водах фтор в то же время очень быстро фиксируется в новых условиях осадкообразования, т. е. проявляет своеобразную геохимическую оседлость. Циклы миграции не уводят фтор далеко от мест его начальной концентрации. Территории и геологические формации (Анды, Дальний Восток, Калифорния и др.) могли быть фтороносными еще задолго до развития в них гидротермальной (Sn, Be и др.) минерализации. «Региональная ассоциация флюорита со специфическими металлогеническими областями могла быть функцией предыдущих осадочных циклов, сопровождав-

шихся метаморфической и магматической дифференциацией! (Peters, 1958).

Большое значение в качестве агента-минерализатора (переносчика и концентратора осадочного рудного материала) имеет также хлор, связанный с накоплениями соленосных толщ и циркуляцией подземных вод хлоридного типа, имеющих океаническое происхождение. Некоторые месторождения железных руд в докембрии и палеозое — Алдан, Польша (Ковары), особенно Кустанайская группа (Кавчарско-Давыдовский район), Анзас в Западных Саянах, Дашкесан в Закавказье и др. — пространственно и генетически приурочены к породам, подвергшимся региональной метаморфизации или скарнированию с образованием различных кристаллических сланцев, роговиков и скарнов, содержащих сингенетичные богатые хлором минералы (скаполиты, амфиболы типа дашкесанита, биотиты). В ряде случаев хлорный метасоматоз сопровождался обширной альбитизацией осадочно-метаморфических и изверженных (в том числе вулканогенных) комплексов. Процессы эти можно хорошо объяснить геохимической переработкой древних соленосных формаций.

На Анзасском магнетитовом месторождении в Хакасии (по данным Л. И. Каныгина и Д. И. Павлова, 1964 г.) рудные тела представлены несколькими крупными крутопадающими (вдоль тектонических нарушений) линзами, залегающими среди альбитизированных, главным образом сланцево-метаморфических, отчасти вулканогенных пород (с сохранением их структурных реликтов). Это кварц-альбитовые (с актинолитом или с биотитом, иногда с андалузитом), альбитовые (с эпидотом, хлоритом, актинолитом) сланцы, амфиболиты, кварциты. В тесном контакте со сланцами находятся мраморизованные известняки, содержащие постоянную вкрапленность сингенетичного (регионально-метаморфического) скаполита (45% Me) подобно тому, как это имеет место в архейских толщах Алдана (Сердюченко, 1956) или Южной Австралии (White, 1959). Более поздние (посткаледонские) внедрения габброидов и хорошо дифференцированных натриевых сиенитов и альбит-порфиоров, по особенностям состава (пересыщенность кремнеземом и богатство щелочами, с преобладанием натрия над калием) характеризуются как необычные и скорее всего являются гибридными, ассимилировавшими кремнисто-щелочной (натриевый) материал вмещающих осадочно-метаморфических толщ. С гибридно-ассимиляционной концепцией согласуется и связанный с внедрением этих пород исключительно интенсивный и широкий по масштабам проявления щелочной (хлор-натриевый) метасоматоз, который привел к образованию альбитовых и скаполитовых метасоматитов, а также железных руд, собирательное формирование которых подтверждается и экспериментальными исследованиями Н. И. Хитарова (1957 г.), Н. Ю. Икорниковой (1962). Имеются серьезные основания считать, что хлор переносил натрий и железо в виде устойчивых хлорацидокомплексов в нагретых растворах. При этом извлекалось железо, рассеянное во вмещающих силикатных породах, или (наиболее вероятно) происходило извлечение и переотложение железа из обнаруженных в этих же районах и вскрытых скважинами древних железистых кварцитов, как это считает И. К. Баженов (1963).

Связанные с концентрацией и перераспределением (осадочного) железа скаполитизация и альбитизация на Кустанайских месторождениях — тоже проявление хлор-натриевого метасоматоза, но осадочная природа хлора и натрия проявляется еще более отчетливо. Соленосные толщи были там, по нашему мнению, членом карбонатно-сульфатной осадочной формации. Об этом говорит наличие вкрапленных скаполит-магнетитовых, альбит-магнетитовых и чисто магнетитовых руд, причем последние метасоматически развиваются не только на месте известняков

(доломитов), но в значительных масштабах (на Качарском месторождении, по данным Н. М. Беляшова, 1963 г.) на месте ангидрита, с образованием в низах толщи (при повышенных температурах) крупнозернистых руд с реликтами CaSO_4 .

Большой научный и практический интерес представляют исследования (особенно последних двух десятилетий) сингенетических, стратиформных месторождений полиметаллических руд. Часто с ними (в изгибах и замках складок, в трещинных зонах) непосредственно связаны эпигенетические (линзовидно-пластовые и жильные) месторождения, не имеющие никакой генетической связи с гидротермально-магматическим привносом.

Борная (аксинитовая) и свинцово-цинковая с мышьяком, медью и флюоритом минерализация, например, в осадочно-метаморфических породах докембрия и палеозоя в Забайкалье генетически и пространственно связана с двумя этапами седиментации, на заключительных стадиях связанных значительной вулканической деятельностью. Однако распределение рудных элементов подчинено явному литолого-стратиграфическому контролю. В отложениях первого этапа свинец, цинк, мышьяк, а также бор приурочены к пачкам переслаивающихся графитистых и кремнистых известняков, графитистых и серицит-хлоритовых аксинитосодержащих сланцев. Полоса этих пород (быркинская свита) прослежена на 150 км (Д. Н. Алексеев, 1967 г., Сердюченко, 1956). Она содержит несколько рудных линз мощностью 100—300 м и протяженностью до 5—8 км. В отложениях второго этапа повышенные концентрации тех же элементов (в нижних частях каданской и алтачинской свит) тесно связаны с пачками переслаивающихся доломитов, известняков, углистых сланцев и пестроцветов. В основании каждого цикла отложений залегают пестроцветные (мелководные) алевролиты, аргиллиты и мергели, сменяющиеся углистыми сланцами и карбонатами; рудная минерализация нигде не распространена за их пределы. Многоярусное распределение оруденения связано с повторными регрессивно-трансгрессивными движениями.

Подобные же стратифицированные осадочные свинцово-цинковые рудопоявления и месторождения изучены и описаны в девонских отложениях Тянь-Шаня (Абрамович, 1968; М. Д. Троянов, 1969 г.; У. Асаналиев, 1968 г. и др.). Все эти данные полностью подтверждают первичноосадочное происхождение руд этого типа, т. е. генетическую концепцию, развитую в специальных исследованиях и обобщениях М. М. Константинова (1963), В. М. Попова (1962), В. С. Домарева (1959) и др.

Выводы

Таким образом, из сказанного выше следует, что подавляющее большинство месторождений, образовавшихся в континентальной земной коре, видимо, генетически нужно связывать с трансформацией осадочного материала, без всякого или без сколько-нибудь значительного ювенильного привноса. На долю магмы приходится наиболее древние образования очень ограниченного числа типов (платиноиды, титаномагнетиты, некоторые медно-никелевые сульфидные концентрации и т. д.). Ювенильное происхождение более молодых месторождений может быть доказано и для отдельных районов в зоне глубинных разломов, например, в связи с трапповыми излияниями, частично с трубками взрыва и т. д. Однако часть их, тем более палеозойские и мезо-кайнозойские интрузивно-вулканические формации, хотя и представляют собой большой металлогенический интерес и нередко крупную практическую ценность, но в генетическом отношении не связаны с ювенильным привносом рудных компонентов, а только концентрируют в себе рудное ве-

щество, заимствованное из прорванных изверженными породами осадочных, главным образом морских толщ.

Подавляющее большинство гранитоидов имеет палингенное происхождение, и их металлогеническая специализация связана с минералого-геохимическими особенностями вмещающих пород. Главная масса жильных и штокверковых месторождений, многие контактово-метасоматические месторождения образовались в результате перераспределения и перемещения различных химических элементов из осадочных или осадочно-метаморфических толщ. Даже агенты-минерализаторы (F, Cl, B, CO₂, P и др.) имеют своим источником в очень многих случаях осадочные формации, в частности формации, подвергшиеся метаморфизму и ультраметаморфизму.

МИКРОКЛИНИЗИРОВАННЫЕ ГРАНИТ-АПЛИТЫ МАССИВА БУРПАЛА (МИНЕРАЛОГИЯ И ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА)

Бурпалинский массив расположен в Северном Прибайкалье и сложен на 70% трахитоидными щелочными сиенитами — пуласкитами, местами содержащими нефелин. Массив прорывает осадочную толщу кембрия, представленную в основном филлитовидными сланцами. Контактное взаимодействие массива с вмещающими породами проявляется в мощном ороговиковании и незначительной фенитизации сланцев, а также в образовании эндоконтактовой фации массивных кварцевых сиенитов.

Редкометальная минерализация связана с позднемагматическими и постмагматическими образованиями типа щелочных пегматитов и альбититов, приуроченными к северной, в основном периферической части массива. Минералогия этих образований изучалась рядом исследователей (А. Я. Жидков, Г. А. Андреев, А. М. Портнов, Е. И. Семенов, А. П. Хомяков) и наиболее полно описана в работах А. М. Портнова (1963, 1964, 1966).

В процессе наших работ на массиве Бурпала был обнаружен новый для Северо-Байкальской щелочной провинции тип редкометальной минерализации — аксессуарная ниобий-циркониевая минерализация в микроклинизированных гранит-аплитах. Это явилось причиной более детального изучения дайковой серии массива.

Геологическое положение, петрографический состав дайковой серии массива и возможная схема ее формирования

Дайки гранит- и сиенит-аплитов в бурпалинском щелочном комплексе пользуются чрезвычайно широким распространением. При незначительной мощности, не превышающей 3—5 м, они составляют не менее 10% всего объема пород массива. Несмотря на большое сходство внешнего облика дайковых пород, для них характерны широкие вариации минерального состава, причем наблюдается довольно четкая зависимость состава от положения даек в массиве. В южной части массива, где процессы постмагматического замещения практически не развиты, дайки соответствуют по своему составу биотитовым аляскит-аплитам. В северной его части состав даек варьирует в очень широких пределах — от кварцевых до содалитовых сиенит-аплитов.

Биотитовые аляскит-аплиты представляют породу с гипидноморфной структурой, общий облик которой определяется идиоморфными кристаллами плаггиоклаза (олигоклаз № 20) и калиевого полевого шпата на фоне интерстиционного ксеноморфного кварца. Наблюдается значительное преобладание плаггиоклаза над калиевым полевым шпатом. В отличие от вмещающих пуласкитов, для пород даек характерно про-

явление поздних процессов замещения — мусковитизации и хлоритизации биотита, мусковитизации и эпидотизации плагиоклаза, пелитизации калиевого полевого шпата. Калиевый полевой шпат характеризуется очень слабо выраженной микроклиновой решеткой и не содержит пертитовых вростков.

В южной части массива встречено также несколько даек, характеризующихся более высокой щелочностью. В них калиевый полевой шпат количественно преобладает над плагиоклазом; биотит сменяется амфиболом, близким к магнезиогастингситу ($2V_{Np}=59^\circ$; $cNg=21^\circ$); в небольших количествах появляется альбит. Для этих даек характерно постоянное присутствие микрогранофировых сростаний калиевого полевого шпата с кварцем.

Дайки северной части массива принципиально отличны по своему составу от даек южной части. Основная их масса имеет эгирин-калишпатовый состав с широко варьирующим количеством кварца, вплоть до бескварцевых сиенит-аплитов. Для кварцевых разностей характерно присутствие реликтов биотита и гастингсита, сохраняющихся в ядрах кристаллов диопсид-эгирина ($2V_{Ng}=73^\circ$; $cNp=34^\circ$). Плагиоклаз (олигоклаз), как правило, в дайках этого типа отсутствует. Калиевый полевой шпат характеризуется лейстовым габитусом, «изопертитовым» шахматным двойникованием и содержит пертитовые вростки альбита, т. е. по своим морфологическим особенностям полностью аналогичен калиевому полевому шпату вмещающих трахитоидных пуласкитов.

В центре массива, вблизи зоны площадного развития эгирин-содалит-полевошпатовых метасоматитов, наблюдается несколько даек аплитов того же эгирин-содалит-полевошпатового состава. В поле развития зон интенсивной альбитизации и поздней микроклинизации встречен ряд нацело замещенных даек, превращенных либо в практически мономинеральные альбититы с небольшим количеством реликтового кварца, несущие ту же минерализацию, что и альбититы, развивающиеся по пуласкитам, либо в микроклин-кварцевые метасоматиты с альбитом, рибекитом и эгирином, несущие минерализацию нового для массива Бурпала и всей Северо-Байкальской щелочной провинции типа.

Разнообразие пород дайкового комплекса массива Бурпала могло быть обусловлено различными причинами. Рассмотрим несколько возможных вариантов образования этих пород.

1. Дайки различного состава являются разновременными дифференциатами магматического очага.

2. Дайки различного состава формируются из гранит-аплитов в результате диффузионного обогащения их компонентами вмещающих пуласкитов на магматической стадии внедрения по мере продвижения к центру массива.

3. Дайки различного состава сформировались в результате многостадийного процесса метасоматического постмагматического преобразования гранит-аплитовых даек.

Первое предположение противоречит следующим фактам: а) закономерному пространственному размещению даек по площади массива; б) закономерной приуроченности даек более щелочного состава к площадным зонам щелочного метасоматоза; в) присутствию псевдоморфных соотношений минералов в шлифах; г) приуроченности даек в основном к одной системе трещин северо-восточного простирания и отсутствию пересечений даек различного состава; д) наличие даек, состава которых варьирует в пределах одного тела.

Второе предположение не согласуется с наличием даек щелочного состава в периферической части массива и даже за его пределами и даек исходных гранит-аплитов в центральных частях южного участка.

Третье предположение, как нам кажется, наиболее удовлетворительно объясняет большинство наблюдаемых фактов. В пользу этого

предположения говорят: а) приуроченность щелочных аплитов к зонам площадного щелочного метасоматоза; б) сопоставимость по составу площадных метасоматитов и даек, расположенных в тех же зонах, что касается не только общего валового состава, но и морфологических особенностей калиевых полевых шпатов, а также характера редкометальной минерализации.

Исходя из вышеизложенного, предполагается следующий способ формирования аплитовых даек.

1. Магматическое внедрение даек биотитовых гранит-аплитов, являющихся, судя по общности геохимической специализации, закономерным членом дифференциации исходного для Бурпалинского массива магматического расплава.

2. Высокотемпературная калишпатизация даек, при которой происходит замещение плагиоклаза (при более интенсивном развитии процесса замещение — также и кварца) ортоклаз-пертитом, биотита гастинситом, а затем диопсид-эгирином. На конечной стадии процесса появляется и содалит. Эта стадия может быть сопоставлена с формированием эгирин-содалит-ортоклазовых площадных метасоматитов центральной части массива, развивающихся по пуласкитам.

3. Альбитизация даек. Альбититы и альбит-эгириновые метасоматиты, развивающиеся по трахитоидным сиенитам и аплитам, полностью аналогичны по составу и характеру редкометальной минерализации, и последние могут быть опознаны лишь в случае наличия реликтового кварца.

4. Низкотемпературная микроклинизация, параллелизующаяся с прожилковой микроклинизацией и трахитоидных сиенитах и несущая специфическую минерализацию нового для массива Бурпала типа.

Минералогия микроклинизированных гранит-аплитов

Как видно из табл. 36, аксессуарная редкометальная минерализация незамещенных аплитов чрезвычайно скудна и представлена лишь цирконом, сфеном и ортитом. Редкометальная минерализация содалит-ортоклазовых и альбит-эгириновых апоаплитовых метасоматитов полностью аналогична минерализации соответствующих апопуласкитовых метасоматитов, описанной в работах А. М. Портнова (1963, 1964, 1966), и поэтому здесь не рассматривается. Дальнейшее изложение касается только минерализации микроклинизированных гранит-аплитов.

Микроклинизированные гранит-аплиты макроскопически представляют собой светлую, почти белую, весьма неравномернозернистую породу, в которой на фоне мелкозернистой (до 1 мм) равномернозернистой кварц-микроклиновой массы рассеяны крупные (15×3 мм) черные призматические кристаллы эгирина, а также изометричные, часто округлые выделения аксессуарных редкометальных минералов — циртолита, торита, нептунита и бетафита и др. — размером до 5 мм в поперечнике. Количество темноцветных не превышает 10%. Неравномерная зернистость породы подчеркивается присутствием перекристаллизованных участков с пегматоидной структурой. Эти участки состоят в основном из микроклина и кварца, причем микроклин образует идиоморфные кристаллы размером до 5×3×2 см, а кварц выполняет интерстиции между ними. В пегматоидных участках наблюдаются крупные (до 2×1,5 см) округлые выделения светло-розового эльпидита, бледно-фиолетового криолита и галлуазита, которые обнаруживают отчетливый ксеноморфизм по отношению к кристаллам калиевого полевого шпата. Другие редкометальные минералы пегматоидных участков чаще всего приурочены к выделениям эльпидита и встречаются в виде отдельных изометричных зерен в массе последнего.

Генетические типы редкометальной минерализации в породах массива Бурпала

Стадия минерализации	Контактный роговик	Трахитоидный сиенит	Шлировидный сиенит-пегматит	Жильный щелочной пегматит	Гранит-аплит
Первичный незамещенный парагенезис	Кварц, биотит, плагиоклаз, кордиерит	Ортоклаз, эгиридинопсид, сфен, апатит, циркон, ильменит	Ортоклаз, эгиридинопсид, сфен, брिटолит, апатит, циркон	Микроклин, эгирин, рибекит-арфведсонит, астрофиллит, ильменит, катаплеит, ловенит, рамзаит I	Микроклин, олигоклаз, кварц, биотит, сфен, циркон, ортит
Парагенезис ранней калишпатизации	Микроклин, нефелин, ловенит	Микроклин, эгирин I, арфведсонит, содалит, эвдиалит			Микроклин, эгиридинопсид, арфведсонит, содалит, эвдиалит
Парагенезис альбитизации и эгиринизации	Альбит, эгирин II, астрофиллит, лопарит, циркон, меланоцерит, чевкинит, катаплеит, розенбушит	Альбит, эгирин II, лопарит, пироклор, эвдиалит, перрьерит, циркон, лейкофан, ринколит	Альбит, ринколит, бастнезит	Альбит эгирин II, лопарит, пироклор, торит, астрофиллит, рамзаит II, сейдозерит, гамбергит лейкофан	
Парагенезис поздней калишпатизации	Микроклин	Микроклин, эгирин I, катаплеит, нептунит, гентгельвин, циркон, лейкосфенит, рамзаит, перрьерит, эльпидит, сфен, полилитионит			Микроклин, кварц, рибекит, эгирин I, альбит, циркон, циртолит, нептунит, эльпидит, Рb-бетафит, марганцевый бафертисит, астрофиллит, ильменит, гагаринит, криолит, галенит, полилитионит
Парагенезис поздних фторидных гидротермальных прожилков	Апатит, флюорит, магнетит, биотит, лейкофан, эвдиалит				Томсенолит, геаркустит, ральстонит

Калиевые полевые шпаты мелкозернистой массы и пегматоидных участков микроскопически полностью сходны и представлены очень четкой полисинтетически сдвойникованными по типу микроклиновой решетки выделениями. Диффрактометрические кривые их также идентичны и полностью сопоставимы с эталонными кривыми для предельно упорядоченных микроклинов.

Эгирин представлен тонкоигольчатыми (1×10 мм) темно-зелеными, почти черными кристаллами. Оптические константы соответствуют чистому эгирину. Химический состав (вес. %): SiO_2 — 51,80; TiO_2 — 0,50; Al_2O_3 — 0,54; Fe_2O_3 — 31,92; FeO — 1,12; MnO — 0,35; MgO — не обн.; CaO — 0,50; Na_2O — 11,34; K_2O — 1,80; H_2O^- — 0,30; H_2O^+ — 0,11; Σ — 100,28. Формула химического состава: $\text{Na}_{0,93}\text{Ca}_{0,07}\text{Fe}^{2+}_{0,5}\text{Fe}^{3+}_{0,95}\text{Si}_{2,02}\text{O}_{6,00}$, что подтверждает близость изученного пироксена к чистым эгиринам.

Рибекит является основным темноцветным минералом данных образований. Он равномерно вкраплен среди сахаровидной кварц-микроклиновой массы в виде черных призматических кристаллов. Местами по нему развивается светло-серый амфибол-асбест. Оптические свойства рибекита: $n_g=1,692$; $n_p=1,686$; $cNg=3^\circ$; $2V_{Np}=80^\circ$; плеохроизм; по Ng — светлый, желтовато-зеленый, по Np — ярко-синий. Высокий удельный вес (3,35), характерный для высокожелезистых амфиболов, находится в соответствии с оптическими свойствами.

Химический состав рибекита (вес. %): SiO_2 — 51,60; TiO_2 — 2,20; Al_2O_3 — 2,07; Fe_2O_3 — 13,78; FeO — 12,80; MnO — 0,35; MgO — 3,05; Li_2O — 1,45; CaO — 0,62; Na_2O — 7,87; K_2O — 1,55; H_2O^+ — 0,65; F — 3,75; Σ — 101,11; $-0=\text{F}_2$ — 1,55; $\Sigma=99,56$. Пересчет результатов химического анализа по методу И. Д. Борнеман (на 13 атомов катионов) приводит к формуле $(\text{Na}, \text{K})_{2,68}(\text{Fe}^{2+}, \text{Li}, \text{Mg})_{3,23}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_{1,75}\text{Si}_{8,02}\text{O}_{22}(\text{F}, \text{OH})_{2,13}$.

Оптические свойства замещающего амфибола, высокие интерференционные цвета при отсутствии собственной окраски и плеохроизма — позволяют отнести его с достаточной степенью достоверности к тремолит-асбесту.

Минералы циркония в микроклинизированных аплитах представлены цирконом и эльпидитом. В породе присутствуют три морфологических типа циркона: 1) темно-бурый, почти черный, образующий округлые выделения до 2 мм в поперечнике в мелкокристаллической кварц-микроклиновой массе; 2) светло-зеленый, обнаруженный лишь в протолочках породы в виде мелких (0,1 мм) прозрачных обломков зерен неправильной формы с раковистым изломом; 3) светло-бурый, встречающийся исключительно в виде мелких (0,1—0,5 мм) идеально образованных кристаллов дипирамидального габитуса, редко с очень узкой гранью призмы. Характерной особенностью этих кристаллов является постоянное присутствие грани (001).

Цирконы первых двух типов оптически почти изотропны, причем бурый циркон обычно характеризуется очень низким (0,002) двупреломлением; зеленый — вообще не двупреломляет, будучи идеально прозрачным и изотропным. Циркон третьего типа всегда полностью анизотропен. Очень характерна вторичная анизотропия цирконов первых двух типов. Анизотропный циркон образует периферические зоны вокруг изотропных ядер, а также развивается в виде тонких прожилков вдоль трещин в изотропном цирконе. Макроскопически анизотропные участки для бурого циркона проявлены в виде осветленных зон светло-желтого цвета, для зеленого — в виде замутненных участков бурого цвета.

Рентгенограммы порошка бурого, слабо анизотропного циркона без прокаливании обнаруживают слабую дифракционную картину (несколько размытых линий), соответствующую обычным рентгенограммам цирконов. Полностью изотропные зеленые цирконы не обнаружи-

вают дифракционной картины без прокаливания, а после прокаливания при температуре 1200° дают суммарную дифракционную картину бадделеита и циркона с примерно равным участием этих двух фаз.

Несмотря на ничтожное количество материала (30 мг) в ИМГРЭ (Н. Г. Шумкова) был выполнен анализ зеленого метамиктного циркона. Химический состав (вес. %): SiO₂ — 31,80; Fe₂O₃ — 1,46; MnO — 0,10; MgO — следы; CaO — 0,70; ZrO₂ — 64,35; TR₂O₃ — 0,86; п. п. п. — 0,63; Σ — 99,85. Пересчет результатов химического анализа показал, вопреки ожиданию, идеальное для цирконов стехиометрическое соотношение компонентов. Таким образом, вопрос о причине столь глубокой метамиктизации циркона этого типа остается пока открытым.

Эльпидит чаще всего встречается в пегматоидных участках микроклинизированных аплитов, значительно реже он образует мелкую вкрапленность в тонкозернистом кварц-микроклиновом агрегате. Выделения минерала размером до 2×3 см характеризуются неправильной формой и всегда резко ксеноморфны по отношению к микроклину, а иногда и к кварцу.

Эльпидит имеет светло-розовую окраску, стеклянный, иногда матовый блеск, совершенную спайность по двум направлениям и характеризуется обычной для этого минерала способностью раскалываться на игольчатые обломки. Удельный вес минерала 2,61. Оптические свойства: $N_g = 1,564$; $N_p = 1,550$; $2V_{Ng} = 72^\circ$.

Рентгенограммы порошка, физические свойства и химический состав эльпидитов из различных районов чрезвычайно постоянны (табл. 37), что, вероятно, свидетельствует о нехарактерности изоморфных замещений элементов для структуры эльпидита.

Минералы ниобия и титана представлены в микроклиновых метасоматитах пятью видами: бетафитом, астрофиллитом, бифертиситом, нептунитом и ильменитом.

Таблица 37

Химический состав эльпидитов различных регионов (вес. %)

Компоненты	Казахстан	Кольский полуостров, Ловозеро	Гренландия, Нарсарсук	Северное Прибайкалье, массив Бурпала
SiO ₂	57,22	57,13	59,44	58,45
TiO ₂	—	0,05	Сл.	0,04
ZrO ₂	20,28	20,38	20,48	19,30*
Nb ₂ O ₅	—	1,43	—	—
TR ₂ O ₃	0,30	—	—	0,15
Al ₂ O ₃	0,24	—	—	2,09
Fe ₂ O ₃	0,37	0,14	—	0,49
FeO	0,41	—	0,14	—
MnO	—	—	—	0,01
MgO	0,38	—	—	0,08
CaO	1,68	0,43	0,17	0,48
K ₂ O	0,20	0,19	0,13	0,68
Na ₂ O	7,70	9,89	10,41	8,99
F	0,20	0,12	—	—
H ₂ O ⁻	3,70	—	—	3,41
H ₂ O ⁺	4,70	9,94	9,61	5,69
П. п. п.	1,28	0,18	0,15	—
Сумма	98,66	99,88	100,53	99,86
Удельный вес	—	2,615	—	2,61

* В том числе 4,7% HfO₂.

Рb-бетафит — единственный существенно ниобиевый минерал микроклинизированных аплитов. Его описание уже опубликовано (Ганзеев и др., 1969) и поэтому здесь ограничиваемся лишь очень краткой характеристикой. Мелкие округлые выделения его (до 2 мм) чаще всего вкраплены в мелкозернистую кварц-микроклиновую массу, реже встречаются в пегматоидных участках, как правило, в сростании с эльпидитом. Цвет минерала желтый, иногда в центре выделения наблюдается ядро буро-черного цвета. Минерал непрозрачен и обладает алмазным блеском. Удельный вес 4,64. Бетафит оптически изотропен и рентгеновски метамиктен; после прокаливания при 800° на рентгенограмме порошка появляются линии, характерные для пирохлора: $a_0 = 10,33 \pm \pm 0,01$ (и для ядра и для периферических частей зерен). На кривой нагревания отмечается эндотермический эффект в области 300° и два экзотермических эффекта при 625 и 710°.

Результаты химического анализа приведены в табл. 38. Состав РЗЭ минерала (%): La — 20,6; Ce — 61,0; Pr — 4,4; Nd — 10,5; Sm — 1,0; Gd — 0,5; Dy — 0,5; Y — 1,5. Кроме того, спектральным анализом обнаружены цирконий, бериллий, висмут и олово в количестве сотых и тысячных долей процента.

Таблица 38

Химический состав свинецсодержащих минералов группы пирохлора

Компоненты	Рb-бетафит, Сев. Прибайкалье		Рb-пиро- хлор, Казахстан	Рb-пиро- хлор, Урал	Рb-микро- лит, Африка	Самире- сит, Мада- гаскар
	вес. %	атом. кол.	вес. %	вес. %	вес. %	вес. %
Na ₂ O	0,83	274	1,55	—	—	—
K ₂ O	0,14	30	—	—	—	0,30
CaO	2,11	385	4,39	1,17	—	—
PbO	20,70	951	11,26	38,68	27,78	7,35
MnO	0,34	49	0,62	—	0,02	—
ThO ₂	0,15	6	1,49	—	—	—
UO ₂	1,70	64	—	—	—	—
UO ₃	13,73	492	2,24	1,82	—	21,20
TR ₂ O ₃	4,63	261	11,74	4,87	—	0,20
Nb ₂ O ₅	30,96	2442	49,73	40,68	11,85	45,80
Ta ₂ O ₅	1,64	76	1,77	3,58	53,84	3,70
TiO ₂	13,30	1707	7,14	0,81	0,23	6,70
SiO ₂	2,15	—	1,92	2,82	—	—
Fe ₂ O ₃	1,14	146	1,33	2,87	1,43	1,06
SO ₃	0,55	69	—	—	—	—
B ₂ O ₃	0,23	34	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	2,62	4840	3,28	1,00	1,29	—
П.п.п.	1,75	—	—	—	—	12,45
F	1,51	811	2,59	—	0,01	—
Сумма	100,24	—	101,05	98,30	96,45	98,76
—O=F ₂	—0,63	—	—1,08	—	—	—
Сумма	99,61	—	99,97	98,30*	96,45**	98,76***

* Включая 0,61% SnO₂; 0,64% Al₂O₃.

** Включая 1,71% Cs₂O; 0,85% Sb₂O₃; 0,04% Bi₂O₃; 0,22% BaO.

*** Включая 0,10% SnO₂; 0,74% Al₂O₃.

Пересчет анализа после исключения кремнезема приводит к формуле (Pb, U, Ca, Na, TR)_{1,17}(Nb, Ti)₂[OH_{0,58}(F, SO₄, B₂O₃)_{0,42}]₂. Химический анализ показал, что в данном случае мы имеем дело с неопи-
санным минералом.

ным ранее соотношением катионов, поскольку ведущими катионами минерала являются свинец, ниобий и титан. В соответствии с классификацией Э. М. Бонштедт-Куплетской (1966), к бетафиту следует относить минералы с отношением $\frac{\text{Ti}}{\text{Nb}+\text{Ta}+\text{Ti}} = 0,3-0,7$. Для нашего минерала это отношение равно 0,4. Это позволяет выделить новую минеральную разновидность в серии свинецсодержащих пироксенов — Рb-бетафит.

Марганцевый бафертисит в небольших количествах в виде мелких (0,1—0,2 мм) обломков пластинчатых кристаллов встречается во всех пробах микроклинизированных аплитов. Макроскопически видимый несовершенный кристалл бафертисита размером 7×2 мм обнаружен лишь в одном образце пегматоидного метасоматита. Обломки минерала, как правило, в той или иной степени замещены агрегатом белого лейкоксеноподобного материала, что чрезвычайно затрудняет получение чистого материала для исследования.

Минерал интенсивно окрашен в оранжевый цвет, обладает стекляннным блеском и характеризуется совершенной спайностью по 001. При микроскопическом излучении установлен сильный плеохроизм по схеме: Ng — зеленовато-желтый, Nm — желтый, Np — красновато-бурый; $Ng = 1,852$; $Np = 1,813$; $2V_{Np} = 80^\circ$.

Химический анализ минерала был произведен Г. В. Любомиловой из навески в 35 мг (табл. 39). Пересчет результатов анализа приводит к формуле $\text{Ba}(\text{Fe}^{2+}_{0,75}\text{Fe}^{3+}_{0,33}\text{Mn}_{0,90})_{1,98}\text{Ti}_{0,91}[\text{Si}_{2,10}\text{O}_7](\text{F}_{0,92}\text{OH}_{1,08})$, которая соответствует теоретической формуле минералов структурного типа бафертисита.

Таблица 39

Химический состав бафертиситов различных регионов

Компоненты	Массив Бурпала (микроклин-аплит)		КНР		Казахстан (щелочные граниты)
	вес. %	атом. кол.	вес. %	атом. кол.	вес. %
SiO ₂	25,18	4192	23,68	3940	24,40
TiO ₂	14,27	1781	15,39	1920	14,06
Nb ₂ O ₅	0,32	25	0,84	60	0,81
Al ₂ O ₃	1,00	196	0,29	60	1,43
Fe ₂ O ₃	3,67	459	1,08	140	3,43
FeO	10,82	1506	22,56	3140	20,94
MnO	12,77	1800	1,62	230	2,82
MgO	Не обн.	—	0,50	120	0,10
CaO	0,30	53	0,37	70	0,16
BaO	26,59	1734	29,98	1950	26,61
K ₂ O	0,33	70	0,12	30	0,50
Na ₂ O	0,38	133	0,49	160	0,42
H ₂ O ⁺	2,16	—	1,65	217	1,71
H ₂ O ⁻	—	—	1,14	—	—
Cl	—	—	0,63	—	—
F	3,50	1842	—	—	3,46
—O=F ₂	1,47	—	0,14	—	—
С у м м а	102,76		100,48		100,85

Во впервые обнаруженном бафертисите из Байюнь-Обо, КНР (Семенов, 1959), основным компонентом в группе В является закисное железо. Отношение Fe : Mn = 15. Бафертисит из Казахстана (Минеев, 1968) также характеризуется резким преобладанием закисного железа над марганцем (Fe : Mn ≈ 10).

Бафертисит из массива Бурпала отличается от ранее обнаруженных значительным содержанием марганца, количественно преобладающего над закисным железом, что позволяет констатировать для минералов этой группы возможность неограниченного изоморфизма $Mn \rightarrow Fe$ по аналогии с рядами: астрофиллит — куплетскит, нептунит — Mn -нептунит и т. д. Обнаруженный минерал является новой минеральной разновидностью в структурном типе бафертисита.

Находки бафертисита в парагенезисе с астрофиллитом в щелочных гранитах различных районов Союза (Прибайкалье, Казахстан, Средняя Азия) позволяют считать его широко распространенным минералом апогранитных щелочных метасоматитов (щелочных гранитов).

Астрофиллит встречается только в пегматоидных участках. Его выделения золотисто-оливкового цвета размером до 1×1 см, как правило, лишены четких кристаллографических очертаний и представляют собой пачки изогнутых чешуек с совершенной спайностью. Минерал оптически двусный положительный: $Ng = 1,735$; $Nm = 1,702$. Рентгенограммы порошка полностью идентичны эталонным порошкограммам астрофиллитов.

Незначительное количество материала и замещение зерен астрофиллита белым мучнистым агрегатом лейкоксена не позволили провести детальное изучение минерала. Из микроанализов З. Т. Катаевой были выполнены лишь отдельные определения химического состава (вес. %): TiO_2 — 11,72; Fe_2O_3 — 4,61; FeO — 15,29; Mn — 12,02.

Выполненные определения в соответствии с оптикой минерала свидетельствуют о том, что он является промежуточным членом ряда астрофиллит — куплетскит и может быть назван марганцевым астрофиллитом. Достаточно высокое содержание титана исключает возможность присутствия значительных количеств изоморфного ниобия и циркония.

Сравнение содержаний основных компонентов в астрофиллите из микроклинизированных гранит-аплитов и из альбитизированных нефелинсодержащих контактных роговиков массива (TiO_2 — 9,44%; Fe_2O_3 — 1,84%; FeO — 27,58%; MnO — 5,52%) позволяет констатировать, что астрофиллит из микроклинизированных аплитов содержит марганец и окисное железо в значительно больших количествах, чем астрофиллит из альбитизированного роговика.

Анализ литературных данных по составам астрофиллитов свидетельствует об обогащении марганцем астрофиллитов поздних, наиболее низкотемпературных парагенезисов, что подтверждается и на примере астрофиллитов массива Бурпала.

Обогащение астрофиллита из кварцсодержащих микроклинизированных аплитов окисным железом по сравнению с нефелинсодержащими альбитизированными роговиками подтверждает и схему изоморфизма для астрофиллитов из различных типов щелочных пород, выведенную Л. Л. Перчуком (Перчук, Зырянов, 1965).

А. М. Портнов (Ставроп, Портнов, 1965) впервые обратил внимание на обогащение астрофиллитов массива Бурпала цезием: 1,32% цезия в астрофиллите из щелочного пегматита и 0,6% — из альбитизированного роговика. Наши определения по содержанию цезия в астрофиллите из альбитизированных роговиков (0,52%) подтвердили эти данные и позволили установить еще более значительное обогащение цезием астрофиллита из микроклинизированных аплитов (2,4%).

Нептунит очень редок и встречается в виде обособленных округлых выделений размером до 3×3 мм, вкрапленных в мелкозернистую кварц-микроклиновую массу. Цвет черный, в обломках темно-вишневый. В шлифах интенсивно преохроирует от темно-красновато-бурого по Ng до светло-желто-бурого по Np ; $Ng = 1,710$, $Np = 1,680$. Судя по показателям преломления, минерал относится к предельно марганцевым членам ряда нептунит — Mn -нептунит.

По нептуниту развивается мелкочешуйчатый агрегат виноградовита (?) с низкими желто-серыми интерференционными окрасками и мозаичным погасанием ($n < 1,692$).

Ильменит встречается очень редко и лишь в протолочках; представлен обломками пластинчатых кристаллов черного цвета с сильным металлическим блеском. В тонких обломках минерал просвечивает и имеет бурую окраску. Судя по спектральному анализу, ильменит характеризуется высоким содержанием марганца и является промежуточным членом в ряду ильменит — пирофанит.

Минералы тория представлены торитом, который наряду с цирконом и бетафитом является наиболее характерным аксессуарным минералом микроклинизированных гранит-аплитов. Установлены две разновидности минерала — темно-вишневая и светло-желтая.

Светло-желтый торит образует очень мелкие (до 1 мм) округлые выделения в мелкозернистой кварц-микроклиновой массе, окруженные черными плеохроичными ореолами. Блеск минерала стеклянный, иногда жирный. Выделения часто зональные. Наружная зона имеет белую окраску и более матовый блеск.

Темно-вишневый торит встречается в виде выделений неправильной, чаще округлой формы размером до 0,5 см с сильным алмазным блеском в мелкозернистой кварц-альбитовой массе и в пегматоидных участках, где он тесно ассоциирует с эльпидитом и бетафитом. Плеохроичные ореолы достигают 1 см в поперечнике. Выделения минерала, как правило, зональные, в центральных частях представленные темно-вишневым торитом, который окружен периферической каймой матового коричневого минерала. Для вишневого торита $n \leq 1,692$, а для коричневых оторочек $n \geq 1,692$. Рентгенограмма порошка коричневого минерала из внешней зоны выделений вишневого торита, полученная после прокаливания, идентична рентгенограммам ториянита. Химический анализ, выполненный Т. А. Капитоновой, показал следующий состав коричневого минерала (вес. %): SiO_2 — 11,70; TiO_2 — 0,48; Nb_2O_5 — 1,29; Ta_2O_5 — 0,03; ZrO_2 — 3,58; ThO_2 — 50,65; TR_2O_3 — 0,90; Fe_2O_3 — 13,60; FeO не обн.; MnO — 1,83; Mg — 0,28; CaO — 1,35; Na_2O — 0,43; K_2O — 0,24; P_2O_5 — 2,09; H_2O^- — 1,57; H_2O^+ — 10,12. Состав псевдоморфозы показывает, что при данном замещении из торита выносятся большая часть кремнезема и образуется соединение, близкое к торияниту, что согласуется с рентгеновскими данными.

Прочие аксессуарные минералы — криолит, томсенолит, ральстонит, галенит, галлуазит, светлая слюда — не изучались детально, ниже дается лишь их краткое описание и указываются характерные особенности некоторых из них.

Криолит макроскопически отмечается лишь в пегматоидных участках в ассоциации с эльпидитом, галенитом и Pb-бетафитом. Он образует агрегатные выделения неправильной формы размером до 5×3 см светло-розового цвета со стеклянным блеском. Спайность совершенная в двух направлениях. Монокристаллические выделения криолита представлены округлыми зернами размером $1 \times 1,5$ см, отделенными друг от друга черными каемками неизвестного состава толщиной 0,1 мм. Химический состав криолита (вес. %): Al_2O_3 — 24,62; Fe_2O_3 — 0,04; MgO — 0,40; Na_2O — 41,80; K_2O — 0,12; H_2O^+ — 0,67; F — 56,47; Σ — 124,12; $-0 = \text{F}_2 = 23,72$. Сумма 100,40 пересчитывается на обычную формулу минерала $\text{Na}_{2,81}\text{AlF}_{6,22}$.

По криолиту развивается белый ячеистый агрегат ральстонита и белый порошокатый агрегат томсенолита, диагностированные рентгенограммами порошка.

Слюда в виде столбчатых светло-золотистых кристаллов размером $0,2 \times 1$ см встречается только в пегматоидных участках, тесно ассоциирует с кварцем.

Галлуазит отмечается спорадически в виде резко ксеноморфных выделений светло-желтого цвета с матовым блеском в интерстициях пегматоидных участков.

Галенит в пегматоидных участках образует иногда крупные выделения (до 2×2 см) округлой формы. Состав микропримесей в нем (вес. %), определенный на спектроквантometре, характерен для галенитов из щелочных пород: Ag — 0,075; Tl — 0,0025; Bi — 1,05.

Сопоставление минерализации микроклинизированных гранит-аплитов с минерализацией других генетических типов массива Бурпала и с минерализацией щелочных гранитов других щелочных массивов позволяет наметить некоторые общие закономерности.

1. Для кварцсодержащих щелочных пород массива, отвечающих по составу щелочным гранитам, характерен вполне определенный набор аксессуарных минералов: эльпидит, криолит, нептунит, бафертисит, астрофиллит, пирохлор, гагаринит (?).

Меланократовые щелочные пегматиты приконтактной части массива существенно отличаются от кварцсодержащих щелочных пород по набору аксессуарных и прежде всего редкометалльных минералов. Здесь присутствуют ловенит, катаплеит, лопарит, сфен, апатит, бритоцит.

При сопоставлении этих двух минеральных ассоциаций выясняется, что для первой из них характерны редкометалльные минералы с низким отношением суммы катионов к кремнию, т. е. кремнекислотность редкометалльных минералов находится в соответствии с общей кремнекислотностью породы.

2. В минералах, характеризующихся изоморфными соотношениями марганца и двухвалентного железа (астрофиллит, бафертисит, ильменит, нептунит), намечается четкая тенденция увеличения содержания марганца от высокотемпературных образований к низкотемпературным (от фенитов, через пегматиты, к поздним гидротермальным ассоциациям минералов, заполняющих интерстиции в пегматитовых жилах). При сравнении составов одних и тех же минералов из близких по температурности ассоциаций, но содержащих в одном случае нефелин, а в другом кварц, оказывается, что марганец преимущественно накапливается в минералах нефелинсодержащих ассоциаций (пирофанит — марганцевый ильменит). В сосуществующей ассоциации минералов микроклинизированных аплитов (нептунит, астрофиллит, бафертисит) марганец накапливается преимущественно в нептуните, уровень же его содержания в бафертисите и астрофиллите остается одинаковым.

3. Сопоставление на одном массиве минеральных ассоциаций, содержащих, с одной стороны, пирохлоры, а с другой — лопариты, позволило наметить закономерности образования этих минералов, имеющих близкие грунто-формулы.

Ограниченный изоморфизм ниобия и титана в пирохлорах, доказанный экспериментально, делает невозможным образование этого минерала в условиях резкого преобладания титана над ниобием. Для массива Бурпала характерно резкое преобладание титана над ниобием и, как следствие этого, широко проявленная лопаритовая минерализация. На заключительных этапах становления массива в лейкократовых породах типа микроклинизированных гранит-аплитов происходит относительное обогащение пород ниобием (в 3—10 раз) и образуется пирохлор, хотя и обогащенный титаном (Rb-бетафит). Необходимо отметить, что большинство пирохлоров из минеральных ассоциаций типа щелочных гранитов содержат значительное количество свинца.

4. Косвенным доказательством комагматичности гранит-аплитовых даек с пуласкитами основной фазы массива является сходство геохимической специфики данных пород (обогащение титаном, редкими землями, цезием и марганцем, обеднение ниобием), проявляющейся в появлении сходных минералов.

**СОСТАВЫ ЛАНТАНОИДОВ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ
КАК ИНДИКАТОРЫ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ
МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ**

Определенное поведение переменных составов пар сосуществующих минералов применяющихся физических и химических условиях минералообразования, структурные взаимоотношения этих минералов и систематическое применение правила фаз свидетельствуют о том, что в метаморфических, магматических и метасоматических породах часто достигается состояние равновесия. В ряде случаев это доказано специальными методическими исследованиями (Коржинский, 1957; Kretz, 1959; Zep, 1960 и др.). Не представляет в этом отношении исключения и распределение редкоземельных элементов между сосуществующими минералами (Минеев, 1965; Хомяков, 1967, 1968; Расс, 1969).

В пределах термодинамического поля устойчивости минералов их состав представляет собой функцию физических условий (t, p), щелочности среды минералообразования, валового состава породы и часто состава сосуществующих фаз. Поэтому суждение об условиях минералообразования по составу минералов (в частности, по составу РЗЭ в минералах) представляет непростую задачу. К ее решению можно подойти графически и аналитическим путем.

Вслед за М. П. Атертоном (1967) мы можем графически рассмотреть два принципиально различных типа распределения линий, связывающих фигуративные точки составов двух сосуществующих фаз в трехкомпонентной системе. На рис. 27, а распределение обусловлено изменением условий минералообразования (температуры, давления, щелочности растворов и т. д.) при одинаковом среднем составе лантаноидов в растворах (или в горных породах) в случае перераспределения РЗЭ. На рис. 27, б отражено влияние валового состава растворов (породы) при одинаковых внешних условиях. Естественно, что в природе при достаточно большом числе наблюдений мы часто обнаруживаем совместное влияние обоих факторов.

Примерами влияния валового состава системы можно считать распределение лантаноидов между сосуществующими монацитом и ксенотимом в однотипных ультраметаморфогенных слюдоносных пегматитах Карелии (Минеев, 1965; Минеев и Салье, 1971) (рис. 28) или распределение лантаноидов между сосуществующими церопирохлором, гагаринитом и цирконом в изофациальных рибекит-альбитовых редкометалльных метасоматитах Казахстана и Сибири (Минеев, 1963, 1968; Залашкова, Минеев, 1969) (рис. 29). В последнем случае отчетливо видна прямая связь между составами породы (метасоматитов) и минералов.

Случай синхронного сдвига составов лантаноидов в породе и ее минералах в одну и ту же сторону может быть интерпретирован двояко. В случае закрытой системы — как свидетельство зависимости составов лантаноидов в минералах от состава породы; в случае открытой системы, наоборот, как зависимость состава породы от состава слагающих ее минералов, состав которых при этом определяется внешними усло-

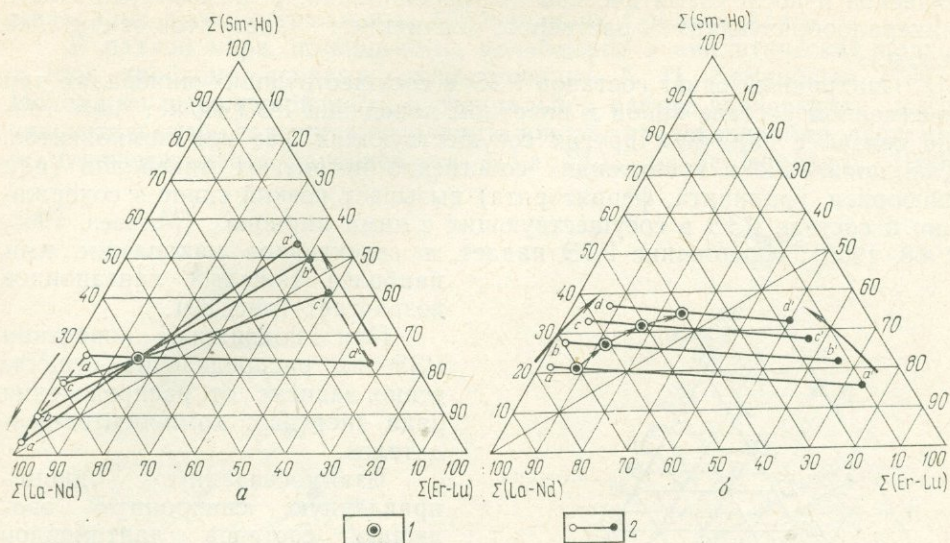


Рис. 27. Распределение линий, связующих фигуративные точки составов двух сосуществующих фаз в трехкомпонентной системе.

1 — состав породы, содержащей пары, 2 — состав сосуществующих пар минералов.
 а — влияние изменения физических условий (t , p) при постоянном химическом составе, б — влияние изменения химического состава породы при одинаковых t и p

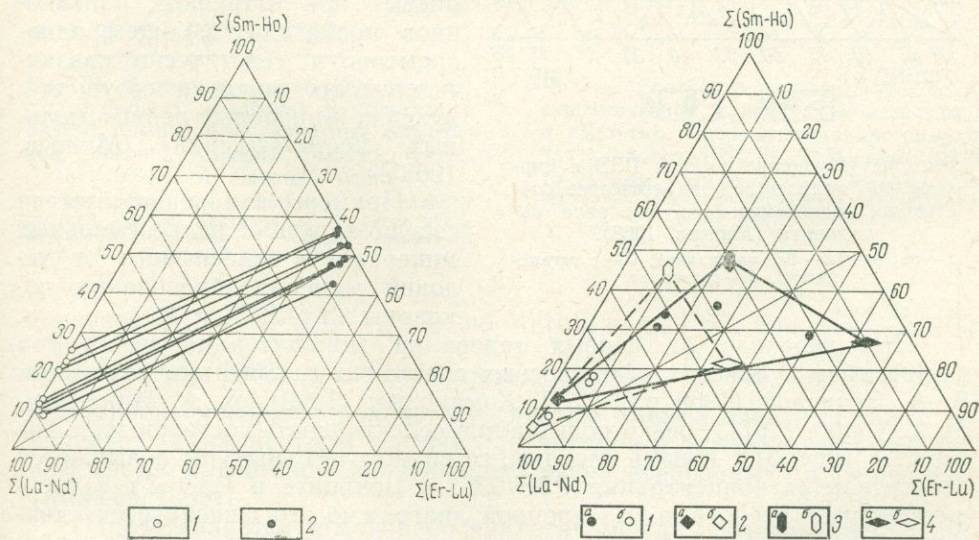


Рис. 28. Диаграмма составов сосуществующих пар редкоземельных фосфатов монацита (1) и ксенотима (2) в ультраметаморфогенных слюдоносных пегматитах Северной Карелии.

Рис. 29. Диаграмма составов сосуществующих минералов-концентраторов РЗЭ в изофациальных рибекит-альбитовых редкометалльных метасоматитах Казахстана (а) и Сибири (б) (Минеев, 1963, 1968; Залашкова, Минеев, 1969).

1 — метасоматиты, 2 — церопирохлор, 3 — гагаринит, 4 — циркон

виями (например, разным исходным составом лантаноидов расплаво-растворов, эволюцией составов лантаноидов во флюидах в ходе магматической и послемагматической дифференциации, режимом щелочности минералообразующих растворов, влиянием элементов-осадителей и т. п.).

Синхронный сдвиг составов РЗЭ в сосуществующих минералах при неизменном составе пород и инертном поведении РЗЭ может быть также связан с наличием других сосуществующих фаз или компонентов. Так, появление в гранитоидах собственно иттриевых минералов (или флюорита, уранинита, ферриторита) вызывает резкий сдвиг в содержании и составе РЗЭ в сосуществующих с ними цирконах (Минеев, 1965, 1968, 1969): содержание РЗЭ падает, а селективное накопление ими наиболее тяжелых лантаноидов возрастает (рис. 30).

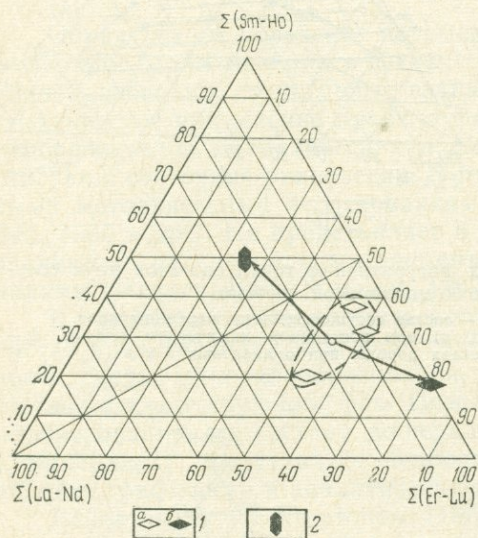


Рис. 30. Изменение состава РЗЭ в цирконе при появлении в парагенезисе собственно редкоземельного минерала гагаринита (Минеев, 1968).

1 — циркон (а — без гагаринита, б — с гагаринитом), 2 — гагаринит

При переходе от первых генераций монацитов и ксенотимов к третьим в чупинских слюдоносных гранитных пегматитах, изученных В. А. Леоновой (1969 г.), А. П. Хомяковым (1969), Д. А. Минеевым, М. Е. Салье (1971), резко повышается селективность составов этих минералов (рис. 31). Иными словами, со спадом температуры повышается относительная концентрация РЗЭ ΣLa в монаците и РЗЭ ΣY в сосуществующем ксенотиме. На тройной диаграмме это фиксируется сдвигом точек составов сосуществующих минералов против часовой стрелки вокруг точки состава породы в целом и пересечением соединительных линий.

Аналогичная картина наблюдается на рис. 32, где сопоставлены также составы монацита и ксенотима в гранитах и связанных с гранитами гидротермалитах. Переход к гидротермальным условиям сопровождается тем же эффектом смещения составов лантаноидов в сосуществующих монацитах и ксенотимах в сторону более селективного накопления РЗЭ ΣLa и ΣY соответственно.

Если бы удалось показать, что температурные условия в данных случаях были определяющими, можно было бы, судя по субпараллель-

При подвижном поведении РЗЭ их распределение существенно зависит от распределения ряда инертных компонентов-осадителей.

Взаимосвязанную однонаправленную синхронную эволюцию составов лантаноидов пород, руд и сосуществующих минералов в процессах рудообразования следует признать преобладающей в процессах редкоземельного рудообразования. Относительное накопление цериевых или иттриевых лантаноидов происходит в общем одновременно в генетически связанных сериях пород и сосуществующих минералах редкоземельных месторождений (Минеев, 1968).

Примеры изменения состава сосуществующих редкоземельных минералов в зависимости от условий минералообразования показаны на рис. 31 и 32.

ности соединительных линий на рис. 32, говорить о близости температур образования древних пегматитов Карелии и гранитоидов Урала или позднейших генераций монацита и ксенотима в пегматитах и тех же минералов в гидротермальных образованиях Средней Азии.

В равной мере, по-видимому, правомерен в аналитический подход к этой проблеме, впервые осуществленный А. П. Хомяковым (1967). Исходя из выявленной нами в специальной работе зависимости между относительными содержаниями лантаноидов, представляются достаточно показательными лантановость ($\Sigma La : \Sigma Ln$, %; по Бородину, 1960),

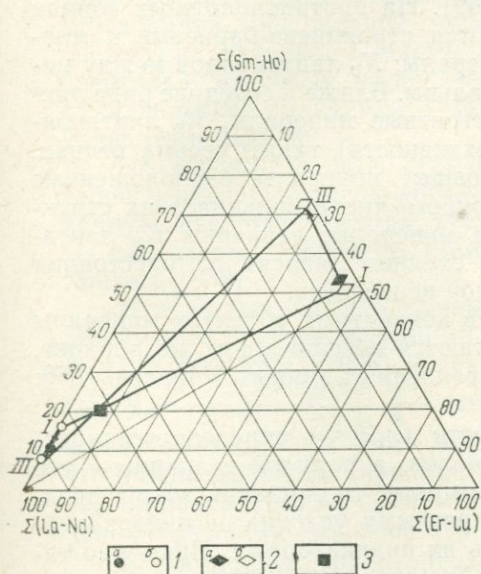


Рис. 31. Соотношение лантаноидов в сосуществующих монацитах и ксенотимах разных генераций из гранитных пегматитов Северной Карелии (Минеев, Салье, 1969; В. А. Леонова, 1969).

1 — монациты, 2 — ксенотимы, 3 — валовый средний состав лантаноидов в пегматитах; а — средние составы, б — составы первой и третьей генераций

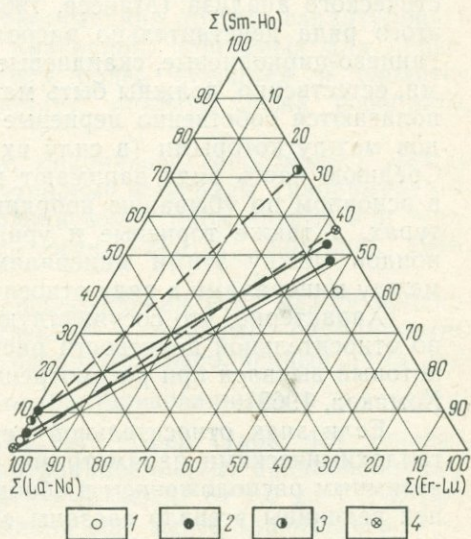


Рис. 32. Соотношение лантаноидов в сосуществующих монацитах и ксенотимах в гранитах и гранитных гидротермалитах (Ляхович, 1961; В. А. Леонова, 1969). 1 — граниты, 2 — докембрийские пегматиты, 3 — последняя генерация пегматитов, 4 — гидротермальные месторождения

цериевость ($\Sigma = \frac{La+Ce+Pr}{\Sigma Ln}$, %; по Murata a. o., 1957, или $\frac{La+Ce}{\Sigma La}$, %;

по Хомякову, 1968) и иттербиевость ($\frac{Yb+Lu}{\Sigma Ln}$, %; по Минееву, 1963) природной смеси. Эти показатели связаны прямой зависимостью с барцентрическим центром состава лантаноидов в рамках всей естественной системы составов лантаноидов, распространенных в минералах (Минеев, 1969).

Представляется заманчивой аналогия между исследованием цериевости и железистости сосуществующих минералов (Перчук, 1964; Маракушев, 1965 и др.). В этом случае правильнее рассматривать не коэффициент разделения $K_D = \frac{x_1(1-x_1)}{x_2(1-x_2)}$, как это предлагает А. П. Хомяков (1968), а коэффициент распределения $K_p = \frac{x_1}{x_2}$, где x_1 и x_2 — цериевость ($\frac{La+Ce}{\Sigma Ln}$) двух сосуществующих минералов.

Сравнительно постоянный K_p должен соответствовать первому случаю — однонаправленному синхронному изменению составов. Изменение K_p отвечает второму случаю — противоположному изменению со-

ставов. При $K_p=1$ цериевость минералов одинакова. Чем больше K_p отличается от 1, тем больше различие в их цериевости и тем ниже температура фиксации равновесия при прочих равных условиях.

В связи с тем, что различие в цериевости прежде всего связано с кристаллохимическим различием РЗЭ-содержащих минералов (Семенов, Баринский, 1957; Хомяков, 1967) — величиной ионов элементов-хозяев, структурной позицией РЗЭ в минерале ($Sr, Ba > Ce > Ca > Y > Mn, Zr > Sc$) и их координацией ($12 > 10 > 9 > 8 > 7 > 6$), — все минералы располагаются в закономерный, кристаллохимически обусловленный ряд возрастающей цериевости минералов, выявленный в результате статистического анализа (Минеев, 1968, 1969). На противоположных концах этого ряда действительно располагаются стронциево-бариевые и марганцево-циркониевые, скандиевые минералы; K_p лантаноидов между ними, естественно, должны быть максимальны. Ближе к середине ряда располагаются собственно цериевые и иттриевые минералы, K_p лантаноидов между которыми (в силу их селективности) также весьма велики. Среднюю часть ряда занимают кальциевые минералы, расположенные в основном по убыванию координационного числа кальция в их структурах, а также ториевые и урановые минералы: величины K_p лантаноидов между этими минералами в среднем зависят от расстояния между минералами в ряду относительной цериевости.

Характерно, что сосуществующие в конкретных объектах минералы по относительной цериевости располагаются обычно в том же порядке, который выявлен при рассмотрении усредненных данных (Минеев, 1968; Хомяков, 1968).

Если знак относительной цериевости ($x_1 \geq x_2$) определяется кристаллохимическими параметрами минералов, а порядок величины — его взаимным расположением в обобщенном ряду, то вариации вокруг средней величины всецело связаны с конкретными условиями минералообразования, т. е. в принципе могут быть их индикаторами. Примерно такие соотношения были найдены А. П. Хомяковым (1971) при сопоставлении K_p лантаноидов между парами многих сосуществующих минералов. Однако абсолютные величины K_p , находящиеся к тому же в прямой зависимости от K_p , оказались весьма громоздкими и менее стабильными, чем предлагаемые нами K_p . Пересчет данных, сведенных А. П. Хомяковым, показал, что величина K_p :

а) близка к единице при сопоставлении пар собственно редкоземельных цериевых минералов (монацит — ортит, монацит — паризит, бастнезит — ортит и т. п.), часто замещающих (или заменяющих) друг друга;

б) колеблется от 1 до 2 у пар сосуществующих кальциевых минералов (сфен — апатит, сфен — эвдиалит, апатит — флюорит, лопарит — эвдиалит, перовскит — сфен, пирохлор — апатит, перовскит — апатит, лампрофиллит — эвдиалит);

в) превышает 2—3, а иногда и 5 при сопоставлении селективных цериевых и комплексных кальциевых минералов (ортит — сфен, бастнезит — флюорит, паризит — флюорит, апатит — гранат, сфен — гранат и т. п.);

г) достигает наибольших величин (5—20) при сопоставлении цериевых или кальциевых минералов с минералами иттрия, циркония, марганца, пирохлор — циркон, монацит-ксенотим, пирохлор — гагаринит, сфен — Мп-гранат и т. п.).

Понятно, что требование наибольшей стабильности и сопоставимости достигается при сопоставлении минералов, наиболее сходных по содержанию РЗЭ, ведущему катиону группы А, типу химического соединения и парагенезису.

Если вспомнить, что за исключением ортита, монацита и редко ксенотима, собственно редкоземельных минералов в наиболее распростра-

ненных горных породах нормального ряда в ощутимых количествах не бывает (что связано прежде всего с чрезвычайно низкими кларками РЗЭ), так же как не бывает стронциевых, бариевых и скандиевых минералов, то чаще всего исследователи имеют дело с распределением основной массы лантаноидов между сосуществующими порообразующими и акцессорными кальциевыми и циркониевыми, а также железистыми минералами. Наиболее распространены сфен, апатит, гранат, циркон, магнетит и ильменит, а также флюорит и кальцит.

Породообразующие, а также окисно-железистые минералы содержат очень мало РЗЭ ($0,00n-0,0n\%$), их исследование представляет значительные аналитические трудности. К тому же из-за практически неотделимой минеральной примеси чрезвычайно трудно гарантировать чистоту их отборки. Поэтому круг минералов, пригодных для первоочередных массовых исследований, еще более сужается и сводится к кальциевым силикатам (сфен, гранат), апатиту, реже флюориту, кальциту и циркону.

Из вышесказанного следует, что правильнее сопоставлять между собой редкоземельные цериевые и иттриевые минералы (например, монацит — ксенотим; Минеев, 1965), кальциевые и циркониевые или только кальциевые минералы (например, сфен — апатит; Хомяков, 1968; Минеев, 1969).

Интересные сводные данные о распределении РЗЭ между предположительно сосуществующими апатитами и сфенами опубликованы А. П. Хомяковым (1968) и другими авторами. Выполненный нами расчет $K_p = \frac{\Sigma (La + Ce)Ap, \%}{\Sigma (La + Ce)Cф, \%}$ между охарактеризованными в литературе и исследовавшимися нами парами апатит — сфен (табл. 40) показал, что общий диапазон вариации K_p лантаноидов между предположительно сосуществующими сфенами и апатитами лежит от 1,0 до 1,7. В пределах отдельных массивов эти колебания еще менее значительны.

В биотитовых гранитоидах Тургойского массива на Урале отчетливо наблюдаются две генерации сфена. Причем во второй менее цериевой генерации K_p со спадом температуры возрастает от 1,1 до 1,3. Эволюция многофазного Мегринского плутона, в соответствии с наблюдением А. П. Хомякова (1968), сопровождается закономерным, но крайне незначительным ($1,06-1,10$) возрастанием K_p .

Калиевые щелочные комплексы Сынныр и Бурпала отличаются стабильной цериевостью сфена; незначительное изменение K_p определяется изменением цериевости апатита. Это, вопреки мнению А. П. Хомякова (1968), не позволяет говорить об обменной реакции между сфеном и апатитом, тем более, что на Бурпале при этом апатит обогащается ΣTR (более 6%). Вероятнее предположить влияние действительно имеющих там дополнительных фаз, концентрирующих более тяжелые лантаноиды (эвдиалит, гранат, флюорит и др.).

K_p лантаноидов между сфенами и апатитами из флогопитоносных диопсидовых метасоматитов двух различных алданских месторождений одинаковы, что может отражать весьма сходные условия минералообразования.

Наиболее разнообразны сведения о распределении лантаноидов в минералах гранитных пегматитов разных районов (см. табл. 36): K_p варьирует от 0,3 до 1,7. Столь высокие и столь низкие значения K_p вообще установлены только в гранитных пегматитах. Они могут быть связаны с разновременностью образования сфенов и апатитов или неравновесностью. В противном случае $K_p=0,34$ указывает на экстремальное состояние в равновесии сфен — апатит при минимальной активности легких лантаноидов. Это вполне реальное предположение, так как в подобных условиях наиболее вероятно вхождение РЗЭ в апатит на место кальция с координационным числом 6, а не 9, как в остальных случаях.

Цериевость сосуществующих апатитов и сфенов (по данным количественных анализов)

Порода	Место-нахождение, массив	Цериевость $\Sigma(La+Ce)$, %		$K_p = \frac{\Sigma(La+Ce) Ap}{\Sigma(La+Ce) Cф}$	Литературный источник
		апатита	сфена		
Биотитовый гранодиорит	Тургояк	55,6	49,6 (I) 41,8 (II)	1,1	Гранов и Минеев (1960)
Биотитовый гранит	"	57,7	50,1 (I) 43,5 (II)	1,15 1,3	
Биотитовый гранодиорит	"	59,9	49,4 (I)	1,2	" "
То же	"	58,8	48,2 (II)	1,23	" "
Гранодиорит роговообманково-биотитовый	"	59,8	46,3 (II)	1,3	Минеев (1968)
Хрусталеносный гранитный пегматит	Акжайляу	62,0	61,0	1,02	Тот же
Монцонит (I фаза)	Мегри	62,7	59,1	1,06	Меликсетян (1963)
Граносиенит (II фаза)	"	67,4	61,9	1,09	Тот же
Щелочный сиенит (II фаза)	"	69,0	63,9	1,08	" "
Гранит (III фаза)	"	68,3	62,0	1,10	" "
Массивный нефелиновый сиенит	Сынныр	69,7	61,7	1,13	Тихоненкова и др. (1969)
Псевдолейцитовый сиенит	"	71,6	61,4	1,17	Тот же
Трахитоидный сиенит (центральная зона)	"	72,1	60,7	1,19	Тихоненкова и др. (1969)
Трахитоидный сиенит (приконтактная зона)	"	77,7	61,7	1,26	Тот же
Ийолитовый пегматит	Сангилен	70,0	61,0	1,15	Семенов (1967)
Пойкилитовый нефелиновый сиенит	Томтор	83,5	70,1	1,19	Хомяков (1969)
Трахитоидный нефелиновый сиенит	"	82,9	67,6	1,22	Тот же
Трахитоидный сиенит	Бурпала	84,6	68,8	1,23	Ганзеев (1968)
Массивный сиенит	"	84,1	68,7	1,22	Тот же
Эгириновый метасоматит	"	82,1	68,8	1,19	Хомяков (1968)
То же	"	80,0	69,3	1,15	" "
Ювит	Хибины	76,3	59,3	1,29	" "
Массивный уртит	"	77,2	58,3	1,32	Дудкин, Померанцева (1965)
Мелкозернистый ийолит	"	74,8	53,3	1,40	Тот же
Апатит-нефелиновые породы	"	72,0	65,0	1,11	Семенов, Баринский (1958)
Ийолит апатитизированный	Ковдор	63,5	54,8	1,16	Лапин (1968)
Фенит	"	66,0	57,0	1,16	Тот же
Карбонатит ранний (I этап)	"	68,0	62,0	1,10	Капустин (1966)
То же	Вуориярви	66,0	62,0	1,06	Тот же
Тоналит	Соб	60,2	51,7	1,16	Соболев (1965)
Диоксидовые метасоматиты	Эмельджак	75,4	64,1	1,19	Минеев и Михайлов (1969)
	Б. Ыллымах	66,9	56,5	1,19	" "

Порода	Место-нахождение, массив	Цериевость $\Sigma(La+Ce)$, %		$K_p = \frac{\Sigma(La+Ce) Ap}{\Sigma(La+Ce) Cф}$	Литературный источник
		апатита	сфена		
Гранит	Горный Алтай	34,8		1,7	Ляхович, Баринский (1961)
		30,8	21,0	1,5	
Гранитный пегматит	Кристалл-Лоуд	69,7	50,1	1,39	Юнд, Мунсон (1966)
То же	Саввушкин	50,9	29,7	1,71	Семенов (1969)
То же альбитизированный	Средний Урал	4,9	14,4	0,34	Минеев (1959)
Биотит-плагиоклазовый микроклинизированный гнейс	Бовнинг	8,4	5,5	1,5	Орса и др. (1967)

В то же время координационное число кальция в сфене, равное 7, единственно и неизменно.

Как показали Л. Н. Овчинников и Н. Ф. Челищев (1967), при отсутствии данных по непосредственно сосуществующим минералам коэффициент распределения может быть найден как отношение средних содержаний элементов-примесей в соответствующих минералах из разных, но однотипных проб. Действительно, соотношения средней цериевости апатитов и сфенов из гранитоидов (1,03) и щелочных пород (1,15), вычисленные по разрозненным данным, приведенным в работе Е. И. Семенова (1963), правдоподобны и подтверждают намечающуюся (Хомяков, 1968) слабую тенденцию к возрастанию K_p в щелочных породах, что совпадает с установленным некоторым снижением температуры формирования щелочных пород по сравнению с гранитами.

Более сложно однозначно интерпретировать средние коэффициенты распределения РЗЭ в сосуществующих сфенах и апатитах из пород разного генезиса, которые легко вычислить по данным В. В. Ляховича и Т. Т. Балановой (1970): гнейсы и магматиты 1,6; щелочные породы 1,2; основные породы 1,0; граниты интрузивные 1,0; граниты метасоматические 0,8.

Видимо, необходим более строгий учет всего комплекса условий минералообразования, способных влиять на коэффициенты распределения РЗЭ между сфенами и апатитами. Статистический подход к оценке коэффициентов распределения РЗЭ в сосуществующих минералах, по видимому, действительно дает возможность использовать имеющиеся разрозненные данные для выявления наиболее вероятных физико-химических условий образования устойчивых ассоциаций определенных генетических типов, однако однозначная интерпретация имеющихся данных требует специальных дополнительных исследований.

Можно согласиться с заключением Л. А. Хаскина и др. (1968: использование фракционирования РЗЭ в качестве индикатора геологических и геохимических процессов представляется очень перспективным, но оно находится пока в самой начальной стадии разработки. Необходимо дальнейшее накопление сведений о распределении лантаноидов в различных сериях пород и парагенетических ассоциациях, охарактеризованных парагенетическим анализом. Не менее важно начать широкий комплекс соответствующих экспериментальных исследований. Чрезвычайный интерес представляет всякая попытка «проградуировать» редкоземельные геотермометры, геобарометры и «гео-рН-метры» с помощью более проверенных методов.

О СПЕЦИФИКЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Целью настоящей работы является анализ наиболее общих закономерностей, которым подчиняются парагенетически близкие элементы (Zr, Hf, Nb и Ta) в кристаллических структурах минералов. Особое внимание уделено специфическим особенностям кристаллохимических функций атомов указанных элементов.

Цирконий — гафний

Первой и очень характерной чертой рассматриваемых элементов можно считать удивительно близкое структурное родство между ионами Zr^{4+} и Hf^{4+} . Эта пара представляет собой уникальный пример кристаллохимических близнецов. Достаточно известно, что указанное родство определяется эффектом «лантанидного сжатия» (Гольдшмидт, 1937): кроме подобия в строении внешних электронных оболочек атомы циркония и гафния имеют очень близкими также и другие свойства, суммируемые в кристаллохимии понятием о ионных радиусах. Однако предположение о кристаллохимической аналогии атомов циркония и гафния до последнего времени почти не имело экспериментальных доказательств. Действительно, хотя в минералах гафний всегда сопутствует цирконию вследствие изоморфизма, он неизменно играет сугубо подчиненную роль. Поэтому минералогического материала еще не достаточно, чтобы судить о степени структурного родства атомов рассматриваемых элементов. Теперь же на помощь приходят искусственные гафниево-циркониевые соединения, изученные рентгенографически.

Хотя к настоящему времени в структурном отношении исследовано весьма ограниченное число Hf-соединений, можно не сомневаться, что все выводы о большой кристаллохимической близости циркония и гафния будут полностью подтверждаться и в дальнейшем. Конечно, не исключено, что с развитием кристаллохимии и ее экспериментальных методов будут подмечены некоторые различия структурной роли Zr и Hf. Однако на современном этапе исследования мы имеем все основания ставить знак равенства между характером поведения разбираемых элементов в кристаллических постройках. Сейчас не известно ни одного примера, когда бы два кристалла — циркониевые и гафниево-циркониевые аналоги — не оказались изоструктурными. Более того для атомов циркония и гафния в кристаллических структурах неизменно фиксируется неограниченная изоморфная взаимозамещаемость, причем (изо)структурные аналоги рассматриваемых элементов обычно имеют практически равные параметры решетки (Bode, Teufer, 1956; Harris, 1959). Все это представляет собой доказательство беспрецедентного кристаллохимического родства циркония и гафния; сходства, превышающего даже ту структурную близость, которой обладают соседние элементы из группы редкоземельных*. Поэтому приводимые ниже рассуждения о кристаллохимическом поведении циркония в равной мере относятся и к гафнию.

Важная особенность кристаллохимии циркония состоит в том, что структурные типы большинства циркониевых соединений являются уникальными, не воспроизводящими при кристаллизации аналогичных соединений других четырехвалентных элементов и в первую очередь титана. В настоящее время можно назвать лишь единственный «минералогический» ряд изоструктурных соединений: циркон $Zr[SiO_4]$, торит $Th[SiO_4]$, коффинит $U[SiO_4]$. Поэтому можно заключить, что атомы Zr^{4+} с радиусом $\sim 0,8\text{\AA}$ обнаруживают большее структурное родство с круп-

* В любом изоструктурном ряду TR всегда наблюдается заметное изменение параметров решетки при переходе от одного его члена к другому.

ными и менее электроотрицательными катионами Th^{4+} и U^{4+} ($r \sim 1,0 \text{ \AA}$), чем с атомами Ti^{4+} и Sn^{4+} ($r \sim 0,7 \text{ \AA}$).

Из рассмотренного следует, что поскольку циркониевые минералы почти не имеют изоструктурных аналогов, вероятность неограниченного изоморфизма Zr^{4+} с другими катионами очень низка.

Известно, что «эффективная» электроотрицательность атомов кислорода возрастает в ряду силикатов от ортосиликатов к каркасным (Ramberg, 1952). При этом характер возникающей между атомами химической связи определяется не самими величинами электроотрицательности атомов, а разностью этих величин (Паулинг, 1947). Будем условно считать, что (суммарная) электроотрицательность атомов кислорода в структуре является постоянной величиной, а изменяется электроотрицательность катионов. Далее можно предполагать, что в каждой устойчивой кристаллической постройке «спрос» на электроны со стороны анионного остова должен полностью удовлетворяться (и удовлетворяется) катионами. Однако в зависимости от химической природы катионов, их относительного числа и особенностей конкретного структурного мотива каждый раз происходит перераспределение электронов, отдаваемых катионами, т. е. эффективная электроотрицательность последних изменяется. В итоге при переходе от структуры к структуре между одной и той же парой катион — анион в известной степени изменяется характер химической связи, что особенно важно в отношении тех кристаллических структур, которые формируются с участием катионов нескольких химических элементов («разносортных» катионов).

Если кристаллическую постройку образуют катионы, различающиеся по размерам, то именно на средних (по радиусу) катионах наиболее удобно проследить изменение их эффективной электроотрицательности, поскольку это часто сопровождается одновременным изменением координационного числа (к. ч.) рассматриваемых атомов. Как известно, увеличение к. ч. катиона связано с уменьшением его эффективной электроотрицательности.

Кристаллохимическая амфотерность катионов обычно может быть предсказана по значению классического соотношения величин радиусов катион — анион. Особенно наглядны в этом отношении атомы алюминия, понижающие свое координационное число с 6 до 4 при переходе от силикатов алюминия к алюмосиликатам. Поскольку в алюмосиликатах ведущую структурную роль играют крупные катионы щелочных металлов (Na и K), имеющие очень низкие значения электроотрицательности, «спрос» на электроны со стороны атомов кислорода в значительной степени удовлетворяется названными катионами и атомы алюминия обнаруживают четкую тенденцию к выполнению своей альтернативной «анионной» функции.

Для атомов циркония, как и для алюминия, также очень характерна кристаллохимическая амфотерность. Последнюю можно уже предполагать из отношения $r(\text{Zr}) : r(\text{O}) \approx 0,6$, формально приводящего к к. ч. 7 (Белов, 1960). В реальных структурах для катионов Zr^{4+} кроме к. ч. 7 не менее обычны также координационные числа 8 и 6.

Рассмотренное представление о структурной роли средних по размеру атомов существенно дополняется также чисто геометрическими особенностями. Так, в кристаллических постройках силикатов координационные октаэдры атомов циркония, титана, ниобия, тантала, железа часто выполняют структурные функции Si-тетраэдров. В итоге формируются «гетерогенные» группировки, близкие по своей роли к той функции, которую несут чисто кремнекислородные радикалы (Белов, 1963; Бакакин, 1964).

Среди указанных выше пяти элементов разбираемое представление об анионной роли имеет наиболее глубокий смысл по отношению к Zr^{4+} . Действительно, все рассматриваемые катионы, за исключением Zr^{4+} ,

как правило, имеют октаэдрическую (или 5+1) координацию вне зависимости от кристаллической структуры. Поэтому, если мы хотим, например, противопоставить «катионную» функцию атомов Ti^{4+} в структуре рутила TiO_2 «анионной» роли тех же атомов в кристаллических постройках сфена $CaTiO[SiO_4]$ или нарсарсукита $Na_2TiO[Si_4O_{10}]$, в первую очередь необходимо сослаться на геометрические особенности конкретных структурных мотивов. В случае же катионов Zr^{4+} положение несколько иное. Поскольку для структур циркониевых солей наиболее характерно к. ч. 8 (иногда 7), для структур окислов — 7 (иногда 6), а для структур силикатов — почти исключительно 6, можно, например, уверенно говорить об изменении (увеличении) эффективной электроотрицательности атомов циркония при переходе от $Zr[SO_4]_2 \cdot 4H_2O$ (к. ч. 8) через ZrO_2 , бадделит, к. ч. 7) к $Na_2Zr[Si_4O_{11}]$ (власовит, к. ч. 6). Поэтому разбираемое представление об анионной роли циркония в силикатах приобретает большую наглядность.

Структура циркона представляет собой уникальный пример восьмерной координации и, следовательно, наиболее четко выраженной «катионной» роли атомов циркония в силикатах. По существу циркон является пока единственным природным силикатом циркония. Все же остальные природные соединения с участием циркония и кремния оказываются цирконосиликатами, у которых в структурах атомы циркония неизменно имеют октаэдрическую координацию. В структурах искусственных неорганических соединений имеется значительное число примеров восьмерной координации циркония. В этих соединениях атомы Zr, так же как и в цирконе, выполняют четко выраженную катионную функцию. Называя одно из таких соединений — $Zr[SO_4]_2 \cdot 4H_2O$ (Singer, Cromer, 1959), нельзя не отметить, что оно представляет собой искусственный структурный аналог недавно открытого минерала циркосульфата (Капустин, 1965). Таким образом, если говорить о собственно циркониевых минералах, то из общего их числа около 30 два (циркон и циркосульфат) характеризуются восьмерной координацией атомов циркония. Для окислов (простых и сложных) наиболее характерно, к. ч. 7 и, наконец, в кристаллических постройках цирконосиликатов атомы циркония имеют октаэдрическое окружение атомами кислорода (к. ч. 6).

В тех структурах, в которых атомы циркония выполняют катионную функцию и характеризуются координационными числами 8 или 7, их кристаллохимическое поведение очень сходно со структурной ролью «настоящих» крупных катионов Na^+ , Ca^{2+} и др. Так, в структуре циркона (Krstanović, 1958) полинговские Zr-восьмивершинники не только имеют общие элементы друг с другом, но даже делят общие ребра с Si-тетраэдрами — эффект, при котором устойчивость структуры сохраняется лишь в случае крупных катионов*. Заметим, что характерное для циркона чередование соединенных по ребрам «крупных» и «мелких» полиэдров свойственно также структурам монацита $Ce[PO_4]$, гипса $Ca[SO_4] \cdot 2H_2O$, стилвеллита $CeBO[SiO_4]$ и ряда других минералов.

Как указывалось выше, октаэдрическая координация атомов Zr представляет собой обязательный атрибут структур всех цирконосиликатов. В связи с этим следует отметить, что для соединений других классов шестерная координация циркония совершенно не характерна: редкое исключение составляют, к примеру, искусственные соединения типа $TR_2Zr_2O_7$ (где TR—La или Ce), имеющие структуру пирохлора. Таким образом, в силикатах (кроме циркона) структурная роль атомов циркония и титана формально сближается: и те и другие имеют к. ч. 6, и те и другие выполняют в кристаллических структурах существенно ани-

* В связи с последним утверждением следует вспомнить 3-е и 4-е правила Полинга и редкое исключение оливина, в структуре которого Si-тетраэдры имеют общие ребра с Mg-октаэдрами.

онную функцию. Однако по существу эти элементы остаются далекими друг другу. За очень небольшим исключением, изоструктурные циркониевые и титановые аналоги отсутствуют, и поэтому изоморфизм рассматриваемых атомов в большинстве случаев резко ограничен. Здесь мы уделяем столь большое внимание сходству и различию в кристаллохимическом поведении циркония и титана по той причине, что именно эта пара элементов может претендовать на относительно наибольшее сходство в силикатах. Действительно, изовалентные цирконию атомы Sn^{4+} характеризуются значительно более высокой электроотрицательностью ($Zr \sim 1,4$, $\text{Sn} \sim 1,8$, по шкале Полинга) и, представляя IV б подгруппу Периодической системы, имеют существенно выраженные халькофильные свойства. Можно было сравнить далее Zr^{4+} с Nb^{5+} и Ta^{5+} , однако, как будет специально подчеркнуто в дальнейшем, кристаллохимические свойства последних и особенно ниобия очень близки к свойствам титана. Из этого следует, что «родство» между $Zr-Nb$ должно быть меньшим по сравнению с $Zr-Ti$, поскольку различные валентности, которыми характеризуются в природных условиях атомы циркония и ниобия, осложняют возникновение у них изоструктурных и изоморфных отношений.

Существенное различие в структурной роли атомов Zr и Ti в силикатах наглядно иллюстрируется кристаллическими постройками нарсарсукита и власовита — структурами минералов с аналогичными бруттоформулами: $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$ и $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$. В структуре нарсарсукита (Пятенко, Пудовкина, 1961) Ti -октаэдры соединены (конденсированы) по вершинам в бесконечную цепочку $[\text{TiO}_5]^{6-\infty}$, а в кристаллической постройке власовита (Пятенко, Воронков, 1961) Zr -октаэдры изолированы и «равномерно» окружены кремнекислородными тетраэдрами. Пример нарсарсукит — власовит привлек в свое время внимание исследователей. Так, отсутствие изоструктурности разбираемых соединений объяснялось эффектом несоизмеримости соответствующих структурных единиц (Бакакин, 1963). С этих позиций невозможно кристаллизации соединения $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$ в структурном типе нарсарсукита объясняется в первую очередь тем, что период «нарсарсукитовой» ленты $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ оказался бы «несоизмеримым» с периодичностью гипотетической октаэдрической цепочки $[\text{ZrO}_5]^{6-\infty}$. Очевидно, что критерий «соизмеримости» играет очень большую роль при прогнозировании стабильных кристаллических структур. Однако, по мнению автора, указанный критерий является еще недостаточным для объяснения различий в кристаллохимическом поведении циркония и титана.

Из табл. 41 следует, что среднее межатомное расстояние $Zr-O$ в цирконосиликатах примерно равно $2,1 \text{ \AA}$, а соответствующее расстояние $Ti-O$ находится вблизи величины $2,0 \text{ \AA}$ (International Tables..., 1962). В структуре нарсарсукита на период $c=8,0 \text{ \AA}$ приходится 4 расстояния $Ti-O$. Если использовать приведенное выше среднее расстояние $Zr-O$ и предположить возможность существования циркониевого аналога — нарсарсукита, период c этой гипотетической структуры должен быть равен примерно $8,4 \text{ \AA}$ ($2,1 \times 4$). Если далее вспомнить известную способность кремнекислородных цепочек приспосабливаться к основным архитектурным элементам структуры, то едва ли переход от величины $8,0 \text{ \AA}$ к значению $8,4 \text{ \AA}$ следует считать «роковым» для Zr -нарсарсукита. По-видимому, необходимы дополнительные объяснения.

Очень важная особенность кристаллохимического поведения циркония состоит в том, что в структурах силикатов Zr -октаэдры всегда взаимно изолированы*; для этих полиэдров совершенно не характерно явление конденсации. Непосредственным отражением указанной особенности служит постоянно фиксируемое сравнительно низкое отношение

* На исключении — структуре сейдозерита — мы остановимся ниже.

атомных количеств Zr : O в цирконосиликатах *. При попытке уяснить причину указанной изолированности рассматриваемых октаэдров наиболее вероятны два различных толкования этого явления. Один из вариантов трактовки должен, по-видимому, состоять в том, что первопричиной существования изолированных Zr-октаэдров в цирконосиликатах состоит в недостатке циркония при кристаллизации этих минералов. Однако пример широко распространенного циркона, характеризующегося высоким соотношением Zr : O = 1 : 4, показывает, что в природе часто могут достигаться значительные концентрации рассматриваемого элемента.

Второй вариант объяснения может состоять в том, что цирконосиликаты содержат относительно низкие (атомные) количества циркония из-за отрицательной тенденции соответствующих октаэдров к конденсации.

Не трудно установить, что в случае титаносиликатов наблюдается противоположный эффект: Ti-октаэдры структуры стремятся к конденсации даже при (относительно) низком содержании титана в минерале. Здесь, по-видимому, особенно уместен пример лейкофенита $\text{Na}_4\text{BaTi}_2\text{O}_2[\text{B}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]$: несмотря на очень низкое отношение Ti : O = 1 : 15 для структуры лейкофенита характерны «острова» из двух соединенных («конденсированных») по ребру Ti-октаэдров (Шумяцкая и др., 1968).

Если обратимся к структурам типичных цирконосиликатов, в которых индивидуальность атомов циркония не затушевывается изоморфными примесями, отмечаем очередную особенность кристаллохимии циркония. Эта особенность состоит прежде всего в том, что в подавляющем большинстве рассматриваемых кристаллических построек атомы циркония имеют строго centrosимметричное кислородное окружение — находятся в центрах инверсии ($\bar{1}$) соответствующих пространственных групп. Поэтому в рамках разбираемых структурных типов принципиально невозможно ацентричное распределение окружающих цирконий атомов кислорода. Более того, катионы Zr^{4+} обычно характеризуются близкими расстояниями Zr—O (табл. 41), а иными словами — примерно равноценными связями с каждым из шести атомов кислорода координационной сферы.

Таблица 41
Межатомные расстояния Zr—O в некоторых типичных цирконосиликатах

Минерал	Расстояния в октаэдрах, Å			Отклонения от среднего значения, %
	наименьшее	наибольшее	среднее	
Вадеит $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_3\text{O}_9]$	2,07	2,07	2,07	0
Власовит $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_4\text{O}_{11}]$	2,04	2,13	2,09	2,4
Дэлиит $\text{K}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}]$	2,03	2,09	2,06	1,4
Ловозерит $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$	2,05	2,16	2,11	2,9
Эльпидит $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,06	2,11	2,08	1,4

Поведение же атомов титана противоположное: октаэдры Ti как правило, нецентросимметричны и характеризуются значительным перепадом расстояний Ti—O. Этот перепад подчас столь велик, что речь даже идет о понижении координационного числа атомов титана, при-

* Вспомним, для сравнения, пример силикатов вообще, у которых параллельно увеличению обобществленных вершин кремнекислородных тетраэдров (ортосиликаты — цепочечные — слоистые и каркасные) отношение (Si, Al) : O возрастает от значения 1 : 4 до величины 1 : 2.

мером может служить пятерная координация титана в кристаллических постройках лампрофиллита (Woodrow, 1964) и соединения $\text{Na}_2\text{TiO}[\text{SiO}_4]$ (Никитин и др., 1964). Очевидно, что неравноценность химических связей в Ti-октаэдрах означает также неравенство тех валентных «паев», которые передаются атомом Ti окружающим его атомам кислорода.

Итак, centrosимметричность Zr-октаэдров, равномерное распределение в них связей Zr—O и отрицательную тенденцию октаэдров к конденсации можно считать специфическими чертами поведения атомов циркония в силикатах.

Вероятно, что указанные особенности кристаллохимической роли циркония в известной степени обусловлены следующим. Несмотря на то, что «октаэдрические» атомы циркония выполняют в силикатах существенно анионную функцию, на них сконцентрирован значительный «эффективный» положительный заряд. Хотя абсолютную величину этого заряда указать трудно, можно предполагать, что он существенно превышает эффективный заряд атомов титана. Таким образом, в силу вступает 3-е правило Полинга, которое объясняет по крайней мере тот факт, что Zr-октаэдры, в противоположность Ti-октаэдрам, не имеют в кристаллических структурах общих ребер. Поскольку при «вершинном» соединении октаэдров расстояние катион — катион становится значительным (в $\sqrt{2}$ раз большим по сравнению со случаем их «реберной» конденсации), предполагаемая отрицательная тенденция Zr-октаэдров к объединению вершин уже не так легко объясняется исключительно эффектом кулоновского отталкивания высокозаряженных катионов циркония. Необходимо искать дополнительные причины. По-видимому, истоки этих причин кроются в тенденции атомов циркония к образованию равноценных связей Zr—O. Действительно, можно себе представить, что при «вершинной» конденсации Zr-октаэдров было бы затруднено возмещение дефицита положительных валентных усилий, который обычно возникает на стыке двух октаэдров — «мостиковых» атомов кислорода.

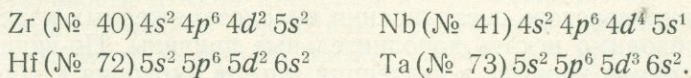
Рассмотренный материал, по мнению автора, достаточно подкрепляет приведенное выше утверждение о специфической роли атомов циркония в кристаллических структурах минералов. Так, тенденция циркония к семерной координации в окислах приводит к формированию очень своеобразных структур, производных от типа флюорита (Пятенко, 1961). Далее, весьма своеобразная роль циркония в силикатах отражается в оригинальных кристаллических постройках цирконосиликатов, образование которых становится возможным лишь в некоторых особых физико-химических условиях. Таким образом, число возможных структурных типов с «активным» участием циркония и, следовательно, количество «собственных» минералов циркония резко ограничено. Поэтому, при сравнительно высоком кларке циркония в земной коре значительная часть атомов этого элемента рассеивается на правах изоморфизма в кристаллических структурах других минералов. Из предыдущего следует, что из-за отсутствия структурного родства между изовалентными титаном и цирконием атомы последнего часто «вынуждены» использовать свои альтернативные «катионные» функции и замещать более крупные катионы — Ca^{2+} , TR^{3+} и др.

Конечно, из сказанного никоим образом не вытекает, что между катионами Zr^{4+} и Ti^{4+} не могут существовать ограниченные изоморфные отношения. По-видимому, атомы титана наиболее «охотно» замещают цирконий в структурах того типа, в которых существует потенциальная возможность формирования неравноценных связей Zr—O. Примером могут служить структуры сложных цирконосиликатов — сейдозерита, ловенита и др. (Симонов, Белов, 1959; Симонов, Белов, 1960). В структурах названных минералов создаются наиболее благоприятные

условия для разбираемой изоморфной замены: сравнительно небольшой «удельный вес» атомов циркония в общей сумме катионов и особенно допускаемое симметрией искажение Zr-октаэдров. Интересно отметить, что в структуре сейдозерита Zr-октаэдры не только лишены центра симметрии, но и сдвоены по ребру — уникальный пример конденсации Zr-октаэдров. В итоге $\frac{1}{4}$ часть атомов циркония в структуре замещена на титан. Одновременно нельзя не заметить, что в структурах разбираемых минералов, согласно точке зрения Н. В. Белова и В. И. Симонова (1959), замена $Zr^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$ играет подчиненную роль. Главное место занимает изоморфное замещение ионов Zr^{4+} не четырех-, а трехвалентным титаном, который существует в специфической обстановке, характеризующейся повышенным содержанием марганца.

Ниобий и тантал

Эти два элемента могут также рассматриваться совместно из-за большого сходства их кристаллохимического поведения. Однако если выше мы говорили о практическом тождестве структурной роли циркония и гафния, в данном случае этого делать нельзя: несмотря на их сходство, ниобий и тантал уже трудно называть кристаллохимическими близнецами. Меньшее родство ниобия и тантала можно предвидеть, особенно если обратиться к строению внешних электронных оболочек рассматриваемых атомов:



Хотя в результате лантанидного сжатия атомы ниобия и тантала, подобно цирконию и гафнию, имеют очень близкие радиусы ($r_{Nb} = 0,69 \text{ \AA}$; $r_{Ta} = 0,68 \text{ \AA}$), разность электроотрицательностей, соответствующая ниобию и танталу (по Полингу), вдвое превышает аналогичную величину для циркония и гафния. По сравнению с ниобием атомы тантала должны обнаруживать существенно большие «металлические» свойства.

Несмотря на относительно меньшее родство ниобия и тантала по сравнению с парой цирконий — гафний, в природных процессах рассматриваемые элементы, как известно, постоянно сопутствуют друг другу и заметно разделяются лишь в специфических условиях — в итоге тонких природных реакций. Химические соединения — производные низших валентных состояний ниобия и тантала — устойчивы лишь в резко восстановительной обстановке, и поэтому для природных условий эти соединения можно считать нехарактерными. В минералах атомы ниобия и тантала пятивалентны, что соответствует положению разбираемых элементов в Va подгруппе Периодической системы.

В кристаллических структурах минералов атомы ниобия и тантала неизменно находятся в отношениях изоморфизма, причем (практически) чисто ниобиевые или чисто танталовые аналоги встречаются крайне редко. Поэтому минералы оказываются неподходящими объектами для выяснения и иллюстрации кристаллохимической индивидуальности атомов каждого из рассматриваемых элементов. С этой целью необходимо обратиться к искусственным соединениям. К сожалению, приходится констатировать, что к настоящему времени расшифровано очень мало атомных структур ниобиевых и особенно танталовых соединений, поэтому сейчас трудно еще говорить о «кристаллохимии ниобия» и «кристаллохимии тантала» — обобщениях, в которых разбираются все тонкости сходства и различия роли атомов рассматриваемых элементов. Однако имеющийся на сегодня материал все же позволяет говорить о некоторых наиболее общих чертах и специфике кристаллохимического поведения Nb^{5+} и Ta^{5+} .

В предыдущем разделе специально подчеркивалось, что сейчас не известно ни одной пары соответствующих формульных циркониевых и гафниевых аналогов, которые бы не были изоструктурны. В отношении ниобия и тантала дело обстоит иначе: примерно в 50% случаев ниобиевых и танталовых аналоги представляют различные структурные типы. Именно этот момент служит одним из наглядных доказательств отсутствия полной эквивалентности кристаллохимического поведения ниобия и тантала в минералах и других неорганических соединениях. С другой стороны, в каждом из этих соединений всегда наблюдаются весьма широкие изоморфные замещения ниобия на тантал, и наоборот. Сказанное можно резюмировать следующим образом: атомы тантала и ниобия далеко не всегда* способны к неограниченным изоморфным взаимозамещениям. В табл. 42 и 43 приведены примеры изоструктурных и неизоструктурных ниобиевых и танталовых формульных аналогов.

Выше было отмечено, что в структурах минералов атомы ниобия и тантала постоянно изоморфны. По-видимому, эта особенность представляет собой одну из характерных черт кристаллохимии рассматриваемых элементов вообще. Только в каких-то сугубо специфических условиях можно ожидать образование кристаллографической упорядоченности атомов ниобия и тантала. Поскольку соответствующие формульные аналоги часто неизоструктурны, постепенное изменение отношения Nb : Ta в некоторой кристаллической постройке может привести к разрыву непрерывности — морфотропному переходу к новому структурному типу. Однако в огромном большинстве случаев как «старая», так и «новая» структура, по-видимому, будет характеризоваться неупорядоченным распределением атомов ниобия и тантала — их изоморфизмом. В связи со сказанным большой интерес представляет искусственное соединение $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5 = \text{Nb}_4\text{Ta}_2\text{O}_{15}$ (Mohanty а. о. 1962). К сожалению, структура последнего пока не расшифрована, и будущее покажет, сможем ли мы назвать примеры упорядоченности атомов ниобия и тантала в некоторой кристаллической постройке. Обращаясь к минералогическим объектам, можно, например, предположить, что ниобиевые аналоги минералов симпсонита $\text{Al}_4\text{Ta}_3\text{O}_{13}(\text{OH}, \text{F})$ и торолита SnTa_2O_7 будут относиться соответственно к другим структурным типам. Основанием для такого предположения служит постоянное очень высокое отношение атомных количеств Ta : Nb в природных образцах названных минералов.

Следующий пример весьма показателен. Он является одним из результатов исследования титано-танталониобатов состава AB_2X_6 (Александров, 1963). Соединения $\text{TR}(\text{NbTi})\text{O}_6$ и $\text{TR}(\text{TaTi})\text{O}_6$ относятся к одному из структурных типов — ферсмита (эвксенита) или эшинита. Так, например, оба соединения $\text{La}(\text{NbTi})\text{O}_6$ и $\text{La}(\text{TaTi})\text{O}_6$ представляют тип эшинита, а другая пара соединений $\text{Yb}(\text{NbTi})\text{O}_6$ и $\text{Yb}(\text{TaTi})\text{O}_6$ — тип эвксенита. Очевидно, что в названных соединениях «ведущими» оказываются атомы TR, поскольку именно их смена, а не замена ниобия на сравнительно мало отличающийся от него по «свойствам» тантал, приводит к изменению структурного типа. Одноименные (по TR) ниобиевые и танталовые аналоги в этом случае изоструктурны. Однако если перейти к соединениям того же типа, в которых участвуют атомы гадолиния, тербия или диспрозия, характеризующиеся промежуточными (в ряду TR) значениями радиусов, то в этом случае мы окажемся вблизи точек морфотропного перехода между эвксенитовой и эшинитовой фазами. Поэтому здесь даже небольшой «толчок» мог уже оказаться решающим, что в действительности и наблюдалось: танталовые аналоги гадолиния, тербия и диспрозия имели структуру типа эшинита, а ниобиевые — эвксенита. Было установлено далее, что, например, в системе

* Т. е. не в каждой кристаллической структуре.

Примеры пар соединений ниобия и тантала, принадлежащих к одному структурному типу

Соединение	Структурный тип	Литературный источник
$Cd_2Nb_2O_7$ — $Cd_2Ta_2O_7$ NbO_2F — TaO_2F $TRNbO_4$ — $TRTaO_4$ ($TR=Y, Nd-Er$)	Пирохлора ReO_3 Фергюсонита	Byström (1945) Frevel, Rinn (1956) Keller (1962)
($NaCa$) Nb_2O_6F —($NaCa$) Ta_2O_6F $MnNb_2O_6$ — $MnTa_2O_6$	Пирохлора Колумбита	Brandenberger (1931) Brandt (1943)

Таблица 43

Примеры ниобиевых и танталовых аналогов, относящихся к различным структурным типам

Соединение	Структурный тип	Литературный источник
$KNbO_3$ $KTaO_3$	Перовскита (искаженный) Перовскита (идеальный)	Vousden (1951)
$Ca_2Nb_2O_7$ $Ca_2Ta_2O_7$	Неизвестен* Производный от флюорита	Rowland и др. (1958) Пятенко (1968)
$TRNbO_4$; $TR=La, Ce, Pr$ $TRTaO_4$; $TR=La, Ce, Pr$	Фергюсонита (монокл) Неизвестен*	Keller (1962)
$GaNbO_4$ $GaTaO_4$	Неизвестен* Неизвестен*	Keller (1962)
$AlNbO_4$ $AlTaO_4$	$AlNbO_4$ Неизвестен*	Keller (1962), Pedersen (1962) Keller (1962)
$CaNb_2O_6$ $CaTa_2O_6$	Ферсмита Эшинита	Александров (1960) Александров (1962), Jahnberg (1963)
$FeNb_2O_6$ $FeTa_2O_6$	Колумбита Тапиолита	Brandt (1943)

* Хотя в данном случае структура не расшифрована, принадлежность ниобиевых и танталовых аналогов к различным структурным типам установлена надежно (например, в результате анализа соответствующих дебаеграмм).

$Gd(TaTi)O_6$ — $Gd(NbTi)O_6$ существует область несмесимости, заключенная в примерном интервале от 10 до 30 атом. % Ta. При переходе к диспрозию эта область смещается в сторону больших содержаний тантала. Она представляет собой интервал от 65 до 85 атом. % Ta.

Во всех типах кислородных соединений атомы ниобия и тантала, как правило, имеют координационное число 6 и характеризуются координационным полиэдром— полинговским октаэдром. Только что рассмотренные соединения типа $TR(NbTi)O_6$ и $TR(TaTi)O_6$ могут служить иллюстрацией еще одной очень важной особенности кристаллохимического поведения атомов ниобия и тантала—их постоянным изоморфизмом с атомами титана* даже при стехиометрических соотношениях.

* В том случае, когда кристалл характеризуется постоянным соотношением изоморфных атомов, в соответствующей (кристалло-)химической формуле мы не ставим ни разделительных запятых между символами химических элементов, ни цифрового индекса при круглой скобке, указывающей на изоморфные отношения.

Очередными примерами изоморфных отношений атомов ниобия и тантала могут служить кристаллические структуры стехиометрических соединений $(\text{TiNb}_2)\text{O}_7$ (Wadsley, 1961₁), $(\text{Ti}_2\text{Nb}_{10})\text{O}_{29}$ (Wadsley, 1961), $\text{K}(\text{TiNb})\text{O}_5$, $\text{K}(\text{Ti}_3\text{Nb})\text{O}_9$ (Wadsley, 1964) и $\text{Ba}_3(\text{TiNb}_4)\text{O}_{15}$ (Stephenson, 1965). В противоположность Zr-октаэдрам координационное окружение атомов ниобия и тантала в подавляющем большинстве структур нецентросимметрично, и в этой особенности можно увидеть очередное сходство рассматриваемых элементов с титаном. С другой стороны, хотя число расшифрованных структур чисто танталовых соединений сейчас еще очень невелико, можно обоснованно предполагать, что расстояния Ta—O в октаэдрах должны обнаруживать в среднем меньшие колебания по сравнению с расстояниями Nb—O. В этом отношении более «электроотрицательный» ниобий, по-видимому, стоит ближе к титану и так же, как последний, формирует существенно неравноценные связи с различным соотношением ионной и ковалентной составляющих. Для «вещественной» характеристики более металлических свойств тантала немаловажное значение имеет необычная, восьмерная, координация его атомов, установленная в минерале бейэрите Ta $[\text{VO}_4]$, относящемся к структурному типу циркона (Mrose, Rose, 1961). Можно предполагать, что аналогичная структура с ниобием маловероятна.

Подобно титановым, октаэдры ниобия и тантала обнаруживают четкую тенденцию к полимеризации, причем в структурах с участием крупных катионов нередко возникают трехмерные октаэдрические каркасы, выполняющие «анионную» функцию. Примером могут служить структуры NaNbO_3 (лушит), $(\text{CaNa})\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ (пирохлор) и другие, в которых все вершины Nb-октаэдров оказываются обобществленными. Несмотря на высокую (+5) валентность ниобия и тантала, фактический электростатический заряд, сконцентрированный на катионах Nb^{5+} и Ta^{5+} , по-видимому, невелик. Косвенным указанием на это служит способность соответствующих октаэдров к обобществлению не только вершин, но и ребер, как правило, одного $(\text{CaTa}_2\text{O}_6, \xi = \text{Nb}_2\text{O}_5)$ или двух (тапиолит, колумбит). В итоге октаэдры (и особенно ниобиевые) характеризуются не только резким перепадом в величинах длин связей катион — анион, но и значительным разбросом расстояний O—O (октаэдры, как правило, сильно искажены).

Большое кристаллохимическое родство ниобия и тантала с титаном отчетливо проявляется в процессе минералообразования: в случае совместной концентрации эти элементы всегда одновременно участвуют в формировании кристаллических структур минералов. Единственное серьезное препятствие, противодействующее изоморфизму Nb^{5+} , Ta^{5+} и Ti^{4+} , состоит в иной валентности последнего. Правда, это противоречие обычно легко преодолевается в природе: возникающий при замещении $\text{Nb} \rightleftharpoons \text{Ti}$ перепад валентностей компенсируется соответствующей изоморфной заменой, например $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ или $\text{Ca} \rightleftharpoons \text{TR}$ (структуры перовскита, пирохлора, ферсмита, эшинита и др.). Заметим, что в указанных только что случаях компенсация валентностей осуществляется в рамках по крайней мере двух правильных систем (комплексов) точек, занятых атомами. Однако для минералов ниобия и тантала чрезвычайно характерен еще один тип изоморфных замещений, а именно по схеме $2\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Nb}(\text{Ta}) + \text{Fe}^{3+}$. Это замещение затрагивает лишь одну систему атомов и поэтому осуществляется особенно легко.

Таким образом, отмечен еще один очень близкий кристаллохимический родственник ниобия и тантала — трехвалентное железо. Пределы соответствующих изоморфных замещений обычно весьма широки, в этом можно убедиться, в частности, на примере минералов кальцитита, цирконолита и их синтетических аналогов (Пятенко, 1968). Структурная близость Nb^{5+} и Fe^{3+} настолько велика, что ее, пожалуй, можно вполне сравнивать с родством ниобия и титана; неизоморфные отно-

шения атомов ниобия (тантала) и трехвалентного железа наблюдаются очень редко. Прежде чем привести пример достаточно редкого случая упорядоченного распределения ниобия и железа, заметим, что взаимная кристаллохимическая близость ниобия (тантала), титана и железа позволяет железо-ниобиевым соединениям «избирать» в качестве своих структурных прототипов кристаллические постройки различных модификаций TiO_2 , основанные на плотнейшей упаковке атомов кислорода. Иллюстрацией сказанному могут служить полиморфные модификации соединения $FeNbO_4$ (Laves и др., 1963). Первая из них представляет собой фазу, относящуюся к структурному типу рутила и характеризующуюся неупорядоченным распределением атомов железа и ниобия ($2Ti \rightleftharpoons Nb + Fe$). Вторая модификация также неупорядоченная ($FeNb$) O_4 , но она принадлежит уже к структурному типу TiO_2 (II) (α - PbO_2) (Бенделиани и др., 1966). И, наконец, лишь третья модификация рассматриваемого соединения оказывается упорядоченной и относится к типу вольфрамита — производной искажения от основной структуры TiO_2 (II).

Можно далее сравнивать кристаллохимические взаимоотношения ниобия (тантала) с двухвалентными железом и марганцем. Хотя последние никоим образом не могут уже называться «родственниками» ниобия и тантала, в минерале иксиолите (структурный тип TiO_2 II) наблюдаются изоморфные отношения всех катионов (Fe, Mn, Ta, Nb, Sn) O_2 .

Однако в определенных природных условиях атомы Fe^{2+} и Mn^{2+} приобретают кристаллографическую независимость и возникают две ветви сверхструктур: колумбит — танталит AB_2O_6 и воджинит AB_3O_8 (Хвостова и др., 1966).

Дальнейшие сравнения едва ли целесообразны, поскольку речь теперь должна идти о существенно ограниченных изоморфных отношениях ниобия и тантала с атомами других химических элементов. Мы же знаем, насколько трудно в подобных случаях очертить круг («ассортимент») вероятных изоморфных заместителей (Пятенко, 1965).

В настоящее время в литературе значительное место уделяется анализу кристаллохимических факторов дифференциации элементов в процессе минералообразования. Бесспорно, что влияние этих факторов очень велико, и поэтому понятен интерес к тем вопросам, которые связаны с установлением «удельного веса» кристаллохимических факторов в общем объеме причин, приводящих к разделению (концентрации, рассеянию) элементов в земной коре. Обращаясь к малым изоморфным примесям, к атомам-«гостям» в различных кристаллических постройках, можно утверждать, что, строго говоря, никогда не существует таких двух («разносортных») конкурирующих атомов, для которых вероятность их изоморфного захвата данной структурой была бы одинаковой. Объяснение, по-видимому, должно быть связано с индивидуальным характером любой кристаллической структуры и, конечно, с уникальностью «свойств» атомов каждого химического элемента Периодической системы. Поэтому соотношение активных концентраций некоторой пары элементов в растворе-расплаве не может не искажаться в результате кристаллизации. Очевидно, что степень этого искажения тем больше, чем больше различие в «свойствах» (радиусах, электроотрицательности) конкурирующих атомов. С другой стороны, если кристаллохимические характеристики атомов близки, то соответствующие «факторы» их дифференциации следует искать в тонких особенностях той или иной структуры — таких ее специфических чертах, которые в настоящее время могут оказаться еще неизвестными. Поэтому попытки установления кристаллохимических факторов сепарации близких по свойствам элементов, как они ни заманчивы, должны осуществляться чрезвычайной осторожностью.

Выводы

1. Цирконий характеризуется специфическим поведением в атомных постройках. Это определяет кристаллохимическую индивидуальность циркониевых соединений, почти не имеющих изоструктурных аналогов. Исключение составляют гафниеые соединения. Цирконий и гафний — уникальный пример кристаллохимических «близнецов».

2. Атомы циркония — кристаллохимические амфотеры, выполняющие в структурах как существенно «катионные», так и существенно «анионные» функции. Отражением этой особенности служит изменчивость координационного числа ионов Zr^{4+} : 8 (иногда 7) в структурах неорганических солей, 7 (иногда 6) в структурах окислов и, наконец, 6 в кристаллических постройках силикатов (кроме циркона).

3. Несмотря на формально одинаковую октаэдрическую координацию атомов циркония и титана в структуре кристаллов, кристаллохимические функции Zr- и Ti-октаэдров не совпадают. Причина состоит не только в различии радиусов катионов: в противоположность титановым Zr-октаэдры не склонны к конденсации — обобществлению вершин или ребер. Этим в первую очередь объясняется обычно низкое содержание циркония в цирконосиликатах.

4. Специфика структурной роли циркониевых октаэдров может быть объяснена предполагаемым относительно высоким положительным «эффективным» зарядом, сконцентрированным на атомах циркония, а также тенденцией последних к формированию примерно равноценных связей Zr—O.

5. Изоморфное замещение сколько-нибудь значительных количеств циркония на титан, по-видимому, возможно лишь в тех структурах, где атомы циркония имеют необычное для них существенно «ацентричное» кислородное окружение.

6. Хотя в кристаллических структурах атомы ниобия и тантала постоянно изоморфны, они (в противоположность паре Zr—Hf) не являются кристаллохимическими близнецами. Примерно в 50% случаев ниобиевые и танталовые аналоги относятся к различным структурным типам. Поэтому между атомами ниобия и тантала иногда возможны только ограниченные изоморфные замещения.

7. Тонкие отличия кристаллохимического поведения ниобия и тантала объясняются в первую очередь меньшей электроотрицательностью атомов тантала, тенденцией последних к образованию более «ионных» связей. Можно предполагать, что сходство ниобия с титаном должно в известной мере сопоставляться со сходством тантала с цирконием.

8. Как и титановые, Nb-октаэдры характеризуются неравноценными связями Nb—O. Предполагается, что подобно случаю изоморфизма Ti—Zr атомы ниобия наиболее «охотно» замещают тантал в нецентросимметричных октаэдрах.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА И НИОБИЯ В КОНТИНЕНТАЛЬНОЙ ЗЕМНОЙ КОРЕ

В настоящем разделе обобщаются и систематизируются многочисленные разрозненные данные по содержанию тантала и ниобия в различных типах пород; проводится сравнительный анализ уровней их концентрации в главных генетических классах пород, слагающих земную кору; уточняются кларки тантала и ниобия для континентальной земной коры. Первый вопрос в значительной мере был освещен в недавно вышедшей работе Паркера и Флейшера (Parker, Fleischer, 1968), однако эта работа базируется на обобщении меньшего объема аналитических данных по танталу, не содержит сравнительного анализа рас-

пределения тантала и ниобия в земной коре и не касается вопросов вычисления кларков.

Очевидно, вычисление кларков химических элементов должно базироваться на представлениях о строении земной коры и фактических аналитических данных по содержанию элементов в различных типах пород. Однако до последнего времени было принято считать, что средний химический состав земной коры примерно отвечает среднему составу магматических горных пород, причем количественные соотношения последних различными авторами трактовались по-разному (табл. 44).

Таблица 44

Соотношение интрузивных пород в континентальной земной коре, %

Автор (литературный источник)	Породы					
	кислые (граниты, чарнокиты)	средние (грано- диориты, диориты, монцитоны и др.)	основные (диабазы, габбро, анорто- зиты)	ультра- основные (перидо- титы, пироксе- ниты, дуниты и др.)	сиениты	щелочные
Фогт (Vogt, 1931)	60	18	18	0,25	3	0,75
В. Энгельхард (Engelhardt, 1936)	39	39	18	0,25	3	0,75
С. П. Соловьев (1952)		94		4,5		0,8
А. Полдерварт (Poldervart, 1955)*	40,8	10,3	48,9			
К. Турекян (Turekian, Kulp, 1956)*		1 часть	2 части			
А. П. Виноградов (1962)	2 части		1 часть			
С. Тэйлор (Taylor, 1964)	1 часть		1 часть			
М. Ф. Флейшер, Эчао (1964)**	36,1	39,8	22,8	0,5	0,6	0,24
А. Б. Ронов и А. А. Ярошевский (1967)**	43	47,3	8,8	0,2		0,7

* Для земной коры в целом, включая и эффузивы.

** Для интрузивных пород гранитно-метаморфического слоя.

При этом большинством исследователей предполагалось, что химический состав эффузивных пород близок к составу их интрузивных аналогов, а средний состав метаморфических и осадочных пород близок к среднему составу интрузивных пород. Естественно, что по мере накопления аналитических данных и расширения наших знаний по строению земной коры и ее оболочек уточнялись и кларки различных химических элементов.

В последние годы в Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского группой научных сотрудников под руководством А. Б. Ронина и А. А. Ярошевского была выполнена специальная работа по вычислению количественных соотношений и химического состава различных петрохимических типов и генетических классов пород, слагающих земную кору. Эта работа базируется на современных представлениях о внутреннем строении земной коры различных типов (континентальной, субконтинентальной и океанической), основанных на результатах новейших геофизических, сейсмологических и геодезических исследований (Виноградов, 1962; Магницкий, 1965; Белоусов, 1966; Шейнман, 1968).

В результате этой работы выяснилось, что средние химические составы интрузивных, эффузивных, метаморфических и осадочных пород

Район (массив, комплекс)	Возраст	Количество определений	Содержание, $\mu \cdot 10^{-4}$		$\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$	Литературный источник
			Ta_2O_5	Nb_2O_5		
Граниты нормальные и богатые кальцием ($\text{CaO} > 2\%$)						
Финляндия (раппакиви)	Архей	9	2,1	55,7	1:27	Rankama (1944, 1948)
Украина (Коростеньский)	Нижний протерозой	7	1,3	14,3	1:11	Знаменский (1964)
Саяны	То же	5	<1	18	<1:18	Тот же
Слюдянский	"	9	<1	3	"	"
Мамско-Чуйский и Бодайбо	Верхний протерозой — нижний палеозой	11	<0,6	1,4	<1:3	"
Северное Прибайкалье (Ирельский)	Протерозой	2	3	56	1:19	Знаменский и др. (1965)
Восточные Саяны	"	1	<5	20	"	Данные М. В. Кузьменко**
Южное Прибайкалье	"	3	<5	20	"	Данные М. В. Кузьменко
КМА	"	1	10	60	1:6	Данные М. В. Кузьменко**
Среднее для докембрия		48	1,3	20	1:15	
Тува (Танцуола и Эдыгейский)	Силур	3	<5	15	"	Данные М. В. Кузьменко**
Западный Узбекистан (Актау)	Нижний палеозой	2	1,8	28,8	1:16	Азимов, Хамрабаев (1966)
Центральный Тянь-Шань (Сусамырский)	То же	3	1,3	21,4	1:16,5	Знаменский (1964)
То же	"	2	2,9	37,9	1:13	Герасимовский, Карпушина (1965)
Забайкалье (Олекминский)	"	7	0,5	6,7	1:13,4	Знаменский и др. (1968)
Западный Узбекистан	"	8	5	33	1:7	Кушмурадов (1966)
Бет-Пак-Дала (Каибский)	Верхний палеозой	2	1,3	22,9	1:17,6	Знаменский (1964)
Урал (Челябинский и Коневский)	Карбон	5	6	33	1:5,5	Данные М. В. Кузьменко**
Западный Тянь-Шань	"	66	1,4	23	1:16	Урумбаев (1965)
Среднее для палеозоя		98	1,9	23	1:12,3	
Кавказ (Эльджуртский)	Юра	2	<5	15	"	Данные М. В. Кузьменко**
Восточное Забайкалье (Кукульбейский)	"	1	<5	10	"	Данные М. В. Кузьменко**
То же	"	16	1,7	14	1:8,2	Знаменский и др. (1968)
Восточное Забайкалье (Борщевочный)	"	10	0,6	7	1:11,8	Тот же
Восточное Забайкалье (Сретенский и Голготайский)	"	92	1,2	12,6	1:10,5	"
Восточное Забайкалье (Шахтаминский)	"	14	3,2	31	1:9,7	"
Среднее для мезозоя		135	1,4	13	1:9,3	
Среднее для нормальных и богатых кальцием гранитов		281	1,5	17	1:11,3	

Район (массив, комплекс)	Возраст	Количество определений	Содержание, $\mu \cdot 10^{-4}$		$\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$	Литературный источник
			Ta_2O_5	Nb_2O_5		
Кислые, бедные кальцием граниты ($\text{CaO} < 2\%$)						
Фенноскандия	Архей	12	7,1	10	1:1,4	Rankama (1944, 1948)
Украина	Докембрий	10	3	29	1:10	Ситнин (1966)
"	"	2	35	175	1:5	Зубков (1966)
Амурская обл.	Протерозой	17	<10	12		Данные автора
Северное Прибайкалье (Ирельский)	"	3	6	56	1:9,3	Знаменский и др. (1965)
Северное Прибайкалье (Даванский)	"	1	1	11	1:11	Тот же
Нигерия	Докембрий	1	30	200	1:6,7	Данные Э. А. Северова
Юго-восточная Тува	Верхний протерозой	1	<10	10		Данные В. И. Нонешниковой
Среднее для докембрия		47	6,9	29	1:4	
Центральный Казахстан (Зерендинский)	Палеозой	5	5	35	1:7	Данные М. В. Кузьменко
Забайкалье (Шерлова гора)	"	1	<10	50		Тот же
Западная Тува (Ишкинский)	Верхний силур	1	<10	10		" "
Северо-восточная Тува	Средний палеозой	8	22	57	1:2,6	Пополитов и др. (1965)
Туркестано-Алтай	Карбон	6	4	20	1:5	Данные Т. Н. Инфантопуло
Калба	Верхний палеозой	17	2,5	24,7	1:10	Знаменский (1964)
Горный и Монгольский Алтай	То же	45	10	32	1:3	Данные А. Н. Леонтьева
Калба-Нарым	" "	55	7,4	24	1:3	Тот же
Среднее для палеозоя		138	8,2	29	1:3,5	
Восточное Забайкалье	Юра	4	9	42	1:5	Кузьменко (1963)
Забайкалье	"	1	<10	20		Данные автора
Восточное Забайкалье (Кукульбейский)	"	103	4,4	34	1:7,7	Знаменский и др. (1968)
Восточное Забайкалье (Шахтаминский и Нерчуганский)	"	36	4,7	31	1:6,6	Тот же
Восточное Забайкалье (Адун-Чолон)	Мел	6	9,8	27	1:3	Данные М. В. Кузьменко
Памир (Базар-Дара)	Мезозой	5	5	10	1:2	Тот же
Среднее для мезозоя		155	4,8	32	1:6,7	

Среднее для лейкократовых, биотитовых, двуслюдяных и аляскитовых гранитов		340	6,5	30	1:4,6	
---	--	-----	-----	----	-------	--

Аплиты жильные

Северное Прибайкалье (Ирельский)	Протерозой	1	6,5	63,6	1:9,6	Знаменский и др. (1965)
Южное Прибайкалье (хр. Заганский)	Верхний протерозой	1	<10	62		Данные М. В. Кузьменко*
Западная Тува (Алашский)	Верхний силур	1	15	80	1:5,3	Тот же
Казахстан (Зерендинский)	Девон	2	7,5	60	1:8	Данные М. В. Кузьменко
Восточное Забайкалье (Адун-Чолон)	Мел	1	<10	44		Тот же
Среднее для аплитов		6	7,8	60	1:8	

Щелочные граниты

Нигерия	Докембрий	2	7	107	1:15,3	Butler, Smith (1962)
Кольский п-ов (г. Макзабак)	Верхний протерозой	1	<1	69	—	Данные М. В. Кузьменко
Кольский п-ов (западнее Кейвы)	То же	5	4	43	1:10,7	Герасимовский и др. (1966)
То же (эндоконтакт)	"	1	11	150	1:13,6	Тот же
Центральный Казахстан	Каледонский	3	9	313	1:35,5	Подольский и др. (1965)
Восточный Саян (Огнитский)	Средний палеозой	36	3	53	1:19	Коваленко и др. (1964)
Туркестано-Алай	Пермь	4	22	240	1:11	Данные Т. Н. Инфантопуло
Северная Атлантика	—	1	5,2	214,3	1:41	Butler, Smith (1962)
Нью-Хемпшир	—	1	9,9	71,4	1:7	Тот же
Среднее для щелочных гранитов		54	5,3	70	1:13	
Среднее для гранитов*			3,2	21	1:6,6	

* Вычислено из соотношения: 2 части богатых кальцием и 1 часть бедных кальцием гранитов. Щелочные граниты и жильные аплиты в расчет не принимались, учитывая их незначительную распространенность.

** Материалы В. В. Ляховича.

принципиально отличны (Ронов, Ярошевский, 1967) и этого нельзя не учитывать при вычислении кларков химических элементов. Эта работа и была положена нами в основу для вычисления средних содержаний тантала и ниобия в различных типах пород континентальной коры в целом. Вычисление же кларков этих элементов для земной коры в целом пока не представляется возможным вследствие отсутствия достаточного количества аналитических данных по глубоководным океаническим осадкам и осадочным породам областей шельфов, а также по океаническим базальтам.

Настоящая работа базируется на обобщении большого литературного и фондового материала, а также результатов личных наблюдений, автора. В ней использовано более 1300 определений тантала и ниобия в гранитоидах и более 1500 определений этих элементов в других типах пород. При этом в процессе обобщения и систематизации аналитических данных были использованы только те работы, в которых определение тантала и ниобия производилось одновременно из одних и тех же образцов и одним и тем же методом. Такая предосторожность обусловлена возможностью неполного разделения тантала и ниобия при их раздельном определении. Это подтверждается наличием серьезных расхождений средних содержаний ниобия в различных типах пород, вычисленных из общего числа определений ниобия и из числа совместного определения обоих элементов, показанных в работе Паркера и Флейшера (Parker, Fleischer, 1968).

Вычисление средних значений содержаний тантала и ниобия для гранитоидов, нефелиновых сиенитов и щелочных ультраосновных массивов нами производилось без учета редкометалльных разностей ($>0,004\%$ Ta_2O_5 и $>0,05\%$ Nb_2O_5) соответствующих типов пород.

Содержания тантала и ниобия, как и других редких элементов, в гранитах и других магматических породах не являются величинами постоянными и зависят как от геологического периода развития земной коры, так и от геологических условий формирования конкретных интрузивных комплексов и от петрохимического состава отдельных членов интрузивных формаций, отражающего эволюцию магмы в процессе их становления (Недумов, 1965; Таусон, 1967; Бородин, 1967; Кузьменко, 1968).

Исследования по геохимии тантала и ниобия в гранитоидах, проведенные в последние годы различными авторами, показали, что содержания этих элементов в гранитах варьируют в широких пределах — от 0 до 40 г/т Ta_2O_5 и от 1 до 300 г/т Nb_2O_5 (табл. 45). Причем в редкометалльных разностях микроклин-альбитовых гранитов их содержание иногда возрастает еще на один порядок (Беус и др., 1962; Кузьменко, Еськова, 1968). Не случайно поэтому, средние содержания этих элементов, вычисленные различными авторами на основе прямых определений в гранитах различных районов, в значительной мере расходятся (табл. 46).

В 1957 г. Е. Б. Знаменским было показано, что средние содержания тантала и ниобия в гранитах, предложенные К. Ранкама, являются завышенными и не отвечают реальным содержаниям в гранитах. Поэтому на основе изучения позднегерцинских гранитов Калбы, Е. Б. Знаменским были предложены другие, более низкие значения средних содержаний обоих элементов для гранитов.

В последующие годы эти цифры Е. Б. Знаменского были использованы А. П. Виноградовым (1962) в качестве средних содержаний для кислых пород и Турекяном и Ведеполем (Turekian, Vedepohl, 1961) в качестве средних значений для гранитов, богатых кальцием. Последние авторы допустили ошибку, поскольку цифры Е. Б. Знаменского относились к гранитам, бедным кальцием.

Средние содержания (кларки) тантала и ниобия в гранитах

Автор (литературный источник)	Содержание, $\mu \cdot 10^{-4} \%$		Ta : Nb
	Ta	Nb	
К. Ранкама (Ranikama, 1948)	4,2	21	1 : 5
Е. Б. Знаменский и др. (1957)	3,6	20	1 : 5,5
Е. Б. Знаменский (1964)	1,1	14	1 : 13
Р. Паркер, М. Флейшер (гранит G-1; Parker, Fleischer, 1965)	1,6	20	1 : 12,5
А. А. Беус и др. (1968)	2,5	35	1 : 14

В 1964 г. Е. Б. Знаменским на основе большого числа прямых определений тантала и ниобия в сфен-ортитовых (богатых кальцием) гранитах были предложены новые более низкие значения средних содержаний тантала и ниобия в гранитах (см. табл. 46). Однако нам представляется, что эти цифры также не могут быть распространены на все граниты, включая и бедные кальцием.

Цифры, предложенные М. Ф. Флейшером (гранит G-1), представляют частный случай гранитов, проверенный различными аналитическими методами, и поэтому не могут быть распространены на все граниты. Цифры предложенные А. А. Беусом, основанные на прямых определениях в 180 пробах, также не могут рассматриваться в качестве средних содержаний для гранитов, поскольку в большинстве своем они относятся к интрузивным комплексам, включающим редкометалльные граниты и пегматиты и характеризующимся низким содержанием кальция. Не исключена возможность, что часть проанализированных проб в этом случае относилась к щелочным разностям гранитов, чем, вероятно, и обусловлено завышенное среднее значение для ниобия и соответственно заниженное тантало-ниобиевое отношение (см. табл. 46).

В результате исследований последних лет установлено, что богатые и бедные кальцием граниты принципиально различаются содержаниями тантала, ниобия и их соотношением. То же относится и к другим химическим элементам (Turekian, Vedepohl, 1961).

При обобщении материала нами была предпринята попытка систематизации аналитических данных по четырем петрохимическим типам гранитов: 1) нормальные и богатые кальцием; 2) лейкократовые бедные кальцием; 3) аплиты; 4) щелочные граниты. В результате выяснилось, что средние содержания тантала и ниобия в нормальных и богатых кальцием гранитах близки к средним значениям, предложенным Е. Б. Знаменским (1964), и составляют Ta_2O_5 1,5 г/т; Nb_2O_5 17 г/т; $Ta_2O_5 : Nb_2O_5 = 1 : 11,3$. Лейкократовые бедные кальцием граниты характеризуются более высокими содержаниями тантала (среднее Ta_2O_5 6,5 г/т), ниобия (среднее Nb_2O_5 30 г/т) и более высоким тантало-ниобиевым отношением ($Ta_2O_5 : Nb_2O_5 = 1 : 4,6$). Аплитам свойственны еще более высокие содержания обоих элементов при соотношении $Ta_2O_5 : Nb_2O_5 = 1 : 8$. В то время щелочные граниты характеризуются более высоким содержанием ниобия, более низким содержанием тантала и более низким тантало-ниобиевым отношением по сравнению с бедными кальцием гранитами плюмазитового ряда (см. табл. 45).

Интересно отметить, что в нормальных и богатых кальцием гранитах в последовательном возрастном ряду средние содержания тантала и ниобия от докембрийских к палеозойским интрузивным формациям возрастают, а в мезозойских уменьшаются, в то время как тантало-нио-

Содержание тантала и ниобия в ультраосновных, основных и средних интрузивных породах

Породы	Район (массив)	Количество определений	Содержание, $n \cdot 10^{-4} \%$		$\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$	Литературный источник
			Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅		
Ультраосновные породы						
Ультраосновные	Смешанная проба	Средн.	0,02	1,4	1:70	Виноградов (1962)
"	Разные районы	"	1,2	23	1:19	Rankama (1944, 1948)
Эклогит	"	"	0,9	4,3	1:4,8	Тот же
Оливинит	Кольский п-ов	1	<0,7	0,9*	—	" "
"	Кольский п-ов (Кургинский)	1	0,8	10	1:12,5	Герасимовский, Карпушина (1966)
Перидорит	Кольский п-ов (Гремяха)	1	2,0	26	1:13	Тот же
"	Кольский п-ов (Кургинский)	1	0,6	7,9	1:13	" "
Пироксенит	"	1	0,7	7,7	1:11	" "
"	—	2	0,25	3	1:12	Пачаджанов (1963)
Лабрадорит	—	1	1,6	14	1:9	Тот же
Среднее		11	0,8	9	1:11	
Основные породы						
Основные	—	Средн.	0,6	29	1:48	Виноградов (1962)
Диабаз (W-1)	Стандарт	1	0,85	14,3	1:17	Fleischer (1965)
Габбро	—	Средн.	1,3	27	1:21	Rankama (1944, 1948)
Габбро-анортозит	Кольский п-ов (Гремяха)	1	1,0	10	1:10	Герасимовский, Карпушина (1965)
Габбро	Калифорния (Сан-Маркус)	1	0,2	6,7	1:33	Parker, Fleischer (1968)
Габбро-диорит	Сибирь (Черногорский)	1	1,2	14	1:12	Пачаджанов (1963)
Среднее		6	0,86	17	1:20	

Средние породы	Средние породы		Средн.	29	1:34	Виноградов (1962)
	—	—				
Средние	Саяны, Рудный Алтай, Забайкалье	0,85	0,9	5,1	1:5,7	Рапкаша (1948)
Диорит	Юго-восточная Тува	1	1,0	19	1:19	Знаменский и др. (1962, 1964, 1965)
Гранодиорит, кварцевый диорит и диорит-сиенит	Западный Узбекистан (Актау)	2	1,0	5	1:5	Данные В. И. Нонешниковой
Кварцевый диорит	Северо-восточная Тува, Южный Казахстан	2	3,1	30	1:10	Азимов, Хамрабаев (1966)
"	Калба	1	2,5	30	1:12	Данные В. М. Кузьменко
Гранодиорит	Забайкалье (Аманатский и Шах-таминский)	>10	0,7	7,7	1:11	Знаменский и др. (1957)
Гранодиорит биотитовый	Калифорния	2	0,5	7,7	1:15,4	Знаменский и др. (1968)
Гранодиорит, диорит, монцит (сфен-оргитовый)		28	1,4	15,3	1:11	Parker, Fleischer (1968)
Кварцевый монцит						
Среднее						

биевое отношение закономерно возрастает к мезозойским формациям. В лейкократовых бедных кальцием гранитах содержание тантала и тантало-ниобиевое отношение максимальных значений достигают также в палеозойских гранитах, в то время как содержание ниобия остается примерно на одном уровне, незначительно возрастая в мезозойских гранитах. При этом для тантала характерно более резкое изменение значений в зависимости от состава гранитоидов, чем для ниобия. Другими словами, тантал более чутко реагирует на процессы магматической дифференциации, накапливаясь в конечных дифференциатах плюмазитового ряда.

В ультраосновных интрузивных породах содержание Ta_2O_5 варьирует от 0,2 до 2 г/т, в среднем составляя 0,8 г/т. Содержание Nb_2O_5 изменяется от 1 до 26 г/т, при среднем 9 г/т. В основных породах по сравнению с ультраосновными содержание тантала возрастает незначительно, в то время как содержание ниобия увеличивается почти в 2 раза, что обуславливает соответствующее уменьшение тантало-ниобиевого отношения (табл. 47). В гранодиоритах и диоритах по сравнению с основными породами содержание тантала возрастает почти в 2 раза, в то время как содержание ниобия остается примерно на том же уровне. По средним содержаниям обоих элементов гранодиориты и диориты близки к богатым кальцием гранитам (см. табл. 45 и 47).

Таким образом, установленная А. П. Виноградовым (1962) закономерность увеличения содержания тантала от ультраосновных пород к основным, средним и кислым и одинакового уровня содержаний ниобия в трех последних классах пород подтверждается и нашими исследованиями. Что касается тантало-ниобиевого отношения, то наи-

меньшее его значение ($Ta_2O_5 : Nb_2O_5 = 1 : 20$) свойственно основным породам, в то время как в ультраосновных и средних породах оно возрастает до $1 : 11$, поднимаясь в кислых до $1 : 7$. Не исключена возможность, что увеличение тантало-ниобиевого отношения в ультрабазитах по сравнению с основными породами является следствием того, что ультрабазиты зачастую могут быть производными основных магм (Бородин, 1966). Однако этот вопрос заслуживает специальных исследований, поскольку средние содержания тантала и ниобия в ультраосновных и основных породах вычислены из малого числа прямых определений.

В сиенитах и щелочных породах (щелочных сиенитах, субщелочных граносиенитах, нефелиновых сиенитах и щелочных ультрабазитах) средние содержания тантала и ниобия достигают максимальных значений — $12-18$ г/т Ta_2O_5 , $130-260$ г/т Nb_2O_5 при их соотношении от $1 : 9$ до $1 : 16$. Среди этих пород наиболее высокими содержаниями тантала и ниобия характеризуются нефелиновые сиениты, а наиболее высоким тантало-ниобиевым отношением — щелочные ультрабазиты. Порядки содержаний обоих элементов для всех щелочных пород близкие (табл. 48).

Т а б л и ц а 48

Содержание тантала и ниобия в сиенитах и щелочных породах

Район	Количество определений	Содержание, $n \cdot 10^{-4}$ %		$\frac{Ta_2O_5}{Nb_2O_5}$	Литературный источник
		Ta_2O_5	Nb_2O_5		
Сиениты и субщелочные граносиениты					
Урал	23	18	236	1:13	Еськова Е. М. (1959)
Тувинская АССР	29	7	168	1:24	Пополитов и др. (1965)
"	8	1,3	34	1:26	Данные М. В. Кузьменко
Кольский п-ов	11	27	339	1:12,6	Герасимовский и др. (1966)
Кузнецкий Ала-Тай	2	3	39	1:13	Тот же
Туркестано-Алай	7	6,4	67	1:10,5	Данные Т. Н. Ифантопуло
Среднее	80	12	186	1:15,5	.
Нефелиновые сиениты					
США, Арканзас	1	20	350	1:17,5	Fleischer (1952)
США, Техас	1	38	500	1:13	Тот же
Урал	45	25	361	1:14,4	Еськова (1959)
Тувинская АССР	9	18	443	1:24,6	Пополитов и др. (1965)
Кольский п-ов и другие провинции СССР	85	13	204	1:15,7	Герасимовский и др. (1966)
Туркестано-Алай	9	5	60	1:12	Данные Т. Н. Ифантопуло
Среднее	150	18	260	1:14	
Щелочные ультрабазиты					
Кольско-Карельский район и Маймеча-Котуй	51	13,5	130	1:9,6	Данные Б. П. Золотарева
Среднее для щелочных пород*		14	190	1:14	

* Вычислено из соотношения: 1 часть сиенитов, 1 часть нефелиновых сиенитов и 1 часть щелочных ультрабазитов.

Полученные данные в общем не противоречат ранее известным средним значениям тантало-ниобиевого отношения, вычисленным В. И. Герасимовским и Е. М. Еськиной для различных щелочных массивов. В отличие от гранитоидов, щелочные породы характеризуются большим постоянством содержания обоих элементов, более высокими их содержаниями (тантала в 4—6 раз, ниобия в 6—12 раз), но более низким отношением $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ (среднее 1 : 14 вместо 1 : 7).

Средние содержания (кларки) тантала и ниобия для интрузивных пород составляют Ta 1,8; Nb 14 г/т (табл. 49) при отношении Ta : Nb = 1 : 8. По существу эти цифры близки к средним значениям между кислыми и средними породами, что обусловлено незначительным распространением щелочных пород и низкими содержаниями тантала и ниобия в основных породах.

Сравнительный анализ средних содержаний тантала и ниобия в интрузивных породах показывает, что повышенные концентрации этих элементов, превышающие их кларки для интрузивных пород, свойственны только интрузивным формациям гранитоидов и щелочных бедных кремнеземом пород, включая карбонатиты. Этим, видимо, и обусловлена генетическая связь месторождений тантала и ниобия с гранитными и щелочными формациями.

Приведенные в настоящей работе средние значения содержаний тантала и ниобия в различных типах интрузивных пород и для интрузивных пород в целом значительно отличаются от ранее опубликованных (табл. 50) и в большинстве своем имеют промежуточные значения.

Т а б л и ц а 49

Вычисление средних содержаний (кларков) тантала и ниобия для интрузивных пород

Породы	Соотношение*, %	Содержание, $n \cdot 10^{-4}$ %		Доля данных пород, $n \cdot 10^{-4}$ %	
		Ta	Nb	Ta	Nb
Кислые (граниты)	43,0	2,6	15	1,12	6,45
Средние (гранодиориты, диориты, монцитониты и др.)	47,3	1,1	11	0,52	5,20
Щелочные (сиениты, нефелиновые сиениты, щелочные ультрабазиты и др.)	0,7	11	133	0,08	0,93
Основные (диабазы, габбро и др.)	8,8	0,7	12	0,06	1,06
Ультраосновные (дуниты, пироксениты, перидотиты и др.)	0,2	0,66	6	—	0,01
Интрузивные породы	100	—	—	1,78	13,65

* Соотношение интрузивных пород вычислено по Ронову и Ярошевскому (1967) для магматических пород гранитно-метаморфического слоя.

Проведенные в последние годы исследования по выявлению содержаний тантала и ниобия в эффузивных породах (Знаменский и др., 1965; Бурков, Подпорина, 1965; Тихоненкова, 1965; Гладких, 1967 и др.) показали, что содержания этих элементов в эффузивах часто являются более высокими (в 2—5 раз) по сравнению с их интрузивными аналогами.

Как и в интрузивных породах, в эффузивах более высокие содержания тантала и ниобия наблюдаются в кислых и щелочных разностях при наиболее высоком тантало-ниобиевом отношении в кислых эффузивах (табл. 51).

Таблица 50
Средние содержания тантала и ниобия в главных петрографических классах интрузивных пород по данным разных авторов, п. 10-4%

Породы	Ранкама (1948)			Турекин и Велеполь (1961)			Виноградов (1962)			Паркер, Флейшер (1968)			Данные М. В. Кузьменко		
	Ta	Nb	Ta:Nb	Ta	Nb	Ta:Nb	Ta	Nb	Ta:Nb	Ta	Nb	Ta:Nb	Ta	Nb	Ta:Nb
Ультраосновные Основные базальтоиды габбро	1	16	1:16	1	16	1:16	0,018 0,48	1 20	1:56 1:42	0,9	9	1:10	0,66 0,7	6 12	1:9 1:17
	1,1	19	1:17	1,1	19	1:17	0,7	20	1:29	1,3	12	1:9,2	1,1	11	1:10
Средние (диориты, гранодиориты, монцититы и др.) Кислые (граниты) богатые кальцием бедные кальцием	0,7 4,2	3,6 21	1:5 1:5	3,6 4,2	20 21	1:5,6 1:5	3,5	20	1:5,7	14	154	1:11	2,6 1,2 5,3	15 12 21	1:6 1:10 1:4
	2 0,8 1	35 315 14	1:18 1:384 1:14	2,1	35	1:17							11 10 15 11	133 130 180 90	1:12 1:13 1:12 1:8
Щелочные сиениты нефиновые сиениты щелочные ультрабазиты	2,1	24	1:14,4	2,1	24	1:14,4							1,8	14	1:8
Интрузивные породы															

Метаморфические породы в отношении тантала и ниобия изучены очень слабо. Тем не менее имеющиеся в литературе сведения показывают, что средние содержания в них тантала (2,9 г/т Ta_2O_5) и ниобия (32 г/т Nb_2O_5) являются более высокими по сравнению с интрузивными породами при более низком тантало-ниобиевом отношении (табл. 52). По содержанию тантала они близки к гранитам, в то время как содержание ниобия в них является более высоким. Среди метаморфических пород кристаллические сланцы богаче танталом и ниобием по сравнению с гнейсами и амфиболитами и характеризуются более высоким тантало-ниобиевым отношением.

В континентальных осадочных породах среднее содержание ниобия равно среднему его содержанию в интрузивных породах, в то время как содержание тантала несколько понижено (табл. 53). При этом в глинистых осадочных отложениях средние содержания обоих элементов являются более высокими по сравнению с интрузивными породами, а в песчаниках и известняках они очень низки.

Повышенные содержания тантала и ниобия в эффузивных, метаморфических и терригенных осадочных породах по сравнению с их средними содержаниями в интрузивных породах обуславливают более высокие средние значения их содержаний и для земной коры в целом. Кларки обоих элементов для континентальной земной коры составляют: Ta $2 \cdot 10^{-4}\%$; Nb $16 \cdot 10^{-4}\%$; Ta:Nb=1:8 (табл. 54).

Таким образом, вновь вычисленный кларк танта-

Содержание тантала и ниобия в эффузивных породах

Породы	Район	Количество определений	Содержание, $10^{-4}\%$		$\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$	Литературный источник
			Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅		
Щелочные эффузивы						
Ортофиры	Кольский п-ов Сибирь	10	18	400	1:22	Тихоненкова (1965) Гладких и др. (1967)
Щелочные эффузивы		6	17	109	1:6	
Среднее		16	18	291	1:16	
Средние эффузивы						
Трахиты и трахиандезиты	Сибирь	4	16	94	1:6	Гладких и др. (1967) То же
Андезито-базальты		"	2	9,1	80,7	
Среднее		6	13,7	90	1:6,6	
Основные эффузивы						
Базальты	Индия (Бомбей) Сибирская платформа	Средн.	0,6	28,6	1:48	Taylor (1964) Герасимовский, Карпушина (1965)
"		1	3,4	41,4	1:12	
"	Кольский п-ов	1	0,6	3,1	1:5	Знаменский и др. (1965) Тот же
Траппы долеритов		10	0,5	5	1:10	
Пикриты	"	8	10	160	1:16	Тихоненкова (1965) Герасимовский и др. (1966)
Авгит-и пикрит-порфириты	"	2	7	105	1:15	
Метапикриты	—	1	0,2	3,5	1:17	Пачаджанов (1963)
Среднее		24	4,3	67	1:15	
Кислые эффузивы						
Кварцевые порфиры	Забайкалье	8	10	45	1:4,5	Данные М. В. Кузьменко Данные Т. Н. Ивановой
"		1	15	70	1:5	
Кварцевые порфиры	Дальний восток	1	73	290	1:4	Данные Э. В. Жарова Данные Л. Л. Игнатьевой
Липариты		1	36	70	1:2	
Кислые туфы	Армения	5	<10	28	—	
Трахилинаритовые туфы	"	3	2,7	27	1:10	"
Среднее		19	12	53	1:4,4	
Среднее для эффузивов*			8,6	74	1:9	

* Вычислено из соотношения: 53% основных, 38% средних, 9% кислых (по Ронову и Ярошевскому, 1967).

Содержание тантала и ниобия в метаморфических породах

Породы	Район	Количество определений	Содержание, $\mu \cdot 10^{-4} \%$		$\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$	Литературный источник
			Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅		
Кварц-мусковитовые сланцы	Амурская обл.	1	10	10	<1:1	Данные М. В. Кузьменко Герасимовский и др. (1966) Данные М. В. Кузьменко Кузьменко (1963) Пачаджанов (1963)
Туфосланцы	Кольский п-ов	1	13	179	1:13,8	
Метаморфические сланцы	Забайкалье	1	<10	<10		
Кристаллические сланцы	"	1	20	70	1:3,5	
Сланцы хлорит-амфиболовые	"	1	0,4	4	1:10	
Среднее		5	9,7	52	1:5,4	
Кварциты	Амурская обл.	1	<5	5		Данные М. В. Кузьменко
Гнейсы	Кольский п-ов	1	<1	9		Герасимовский и др. (1966) Знаменский и др. (1968) Герасимовский и др. (1966) Еськова (1959)
Гранито-гнейсы	Кольский п-ов (Кейвы)	1	2	25	1:12,5	
Амфибол-биотитовые гнейсы	Восточное Забайкалье	6	<0,5	5,7	<1:11,4	
Биотитовые гнейсы	Кольский п-ов	1	2	29	1:14,5	
Гранито-гнейсы	Урал	7	<5	60		
Среднее		16	1,5	32	1:21	
Амфиболиты	—	1	0,2	3	1:15	Пачаджанов (1963) Данные М. В. Кузьменко
"	Забайкалье	3	<5	12		
Среднее для метаморфических пород*			2,9	32	1:11	—

* Вычислено из соотношения: 4 части гнейсов, 1 часть кристаллических сланцев и 1 часть амфиболитов (по Ронову, Ярошевскому, 1967).

Содержание тантала и ниобия в осадочных породах

Породы	Район	Количество определений	Содержание, $\cdot 10^{-4}$ %		$\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$	Литературный источник
			Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅		
Бокситы "Минерагенные" (песчаники, глины, сланцы) Сланцы Песчаники Глины	Фенноскандия СССР и Венгрия Разные районы	2	6,1	54,3	1:9	Rankama (1944, 1948) Пачаджанов (1964) Rankama (1944, 1948)
		30	5,5	34,1	1:6	
		17	1,7	17	1:10	
	Русская платформа	Средн.	1	16	1:16	Turekian, Wedepohl (1961) То же
		354	<0,1 2,4	<0,1 26	1:11	
Среднее для терригенных пород		405	2,6	26	1:10	
Органогенные (известняки, угли и др.) Известняки Хемогенные (железные руды, известковые конкреции)	Разные районы	18	0,2	0,9	1:4,5	Rankama (1944, 1948) Turekian, Wedepohl (1961)
		Средн. 8	<0,1 0,2	0,4 0,6	— 1:3	
	Среднее для континентальных осадочных пород*			2	20	1:10
Глубоководные (глины, илы, марганцевые конкреции) Глубоководные карбонатные Глубоководные глинистые Марганцевые конкреции " "	Дно Индийского океана Внешний шельф Индийского океана	7	1,2	57	1:47	Rankama (1944, 1948) Turekian, Wedepohl (1961) То же Пачаджанов и др. (1963) То же
		Средн.	<0,1 <1	6,6 20		
		1	2,8	11	1:4	
		1	0,2	41	1:200	

* Вычислено из соотношения: 3 части терригенных пород (глины, сланцы, песчаники) и 1 часть органогенных (известняки) (по Ронову, Ярошевскому, 1967).
Средние содержания для органогенных пород взяты по К. Ранкама.

Вычисление средних содержаний (кларков) тантала и ниобия для континентальной земной коры *

Слои земной коры	Главные классы пород	Соотношение, %	Содержание, $n \cdot 10^{-4}$ %		Доля данного класса пород, $n \cdot 10^{-4}$ %	
			Ta	Nb	Ta	Nb
Эффузивно-осадочный	Осадочные Эффузивные	6,4	1,6	14	0,10	0,90
		1,6	7,1	52	0,11	0,83
Гранитно-метаморфический	Метаморфические Интрузивные	26	2,4	22	0,62	5,72
		20	1,8	14	0,36	2,80
„Базальтовый“	50 % гранита, 50 % основных пород	46	1,7	13	0,78	5,98
Континентальная земная кора		100	—	—	2	16

* Соотношение пород в континентальной земной коре вычислено из их объемов по Ронову и Ярошевскому (1967).

Таблица 55

Средние содержания (кларки) тантала и ниобия в земной коре

Автор (литературный источник)	Содержание, $n \cdot 10^{-4}$ %		Ta:Nb
	Ta	Nb	
Ранкама (Rankama 1944, 1948)*	2,1	24	1:11,4
Месон (Mason, 1958)**	2	24	1:12
Виноградов (1962)***	2,5	20	1:8
Тэйлор (Taylor, 1964)**	2	20	1:10
М. В. Кузьменко***	2	16	1:8

* Для интрузивных пород.

** Для земной коры.

*** Для континентальной земной коры.

ла для континентальной земной коры соответствует ранее предложенному Мезоном и Тэйлором кларку этого элемента для земной коры в целом. Кларк ниобия является более низким по сравнению с данными всех предыдущих исследователей. В то же время тантало-ниобиевое отношение (1:8), теоретически рассчитанное А. П. Виноградовым для континентальной земной коры, нашими исследованиями полностью подтвердилось (табл. 55).

Выводы

Сравнительный анализ средних содержаний тантала и ниобия в различных типах пород и континентальной земной коре (табл. 56) позволяет сделать следующие выводы.

Повышенные содержания тантала и ниобия по сравнению с кларками наблюдаются в определенных типах интрузивных пород, во всех эффузивах, в метаморфических сланцах и глинах. Тем не менее промышленные месторождения тантало-ниобиевых минералов в связи с эффузивами, метаморфическими и осадочными породами не известны. Причиной этого является кристаллохимическое рассеяние обоих элементов в минералах железа, пироксенах, амфиболах, слюдах и, видимо, сорбция их глинистыми минералами. В этой связи заслуживают специальных исследований кислые эффузивные породы, характеризую-

Сводная таблица средних содержаний (кларков) тантала и ниобия в различных породах

Генетические классы	Петрохимические группы и типы	Содержание, $n \cdot 10^{-4} \%$		Ta:Nb
		Ta	Nb	
Интрузивные	Ультраосновные (дуниты, пироксениты, перидотиты)	0,66	6	1:9
	Основные (диабазы, габбро)	0,7	12	1:17
	Средние (диориты, гранодиориты)	1,1	11	1:10
	Граниты (средний состав)	2,6	15	1:6
	богатые кальцием	1,2	12	1:10
	бедные кальцием	5,3	21	1:4
	аплиты	6,4	42	1:6,6
	щелочные	4,7	49	1:10,4
Щелочные породы (сиениты, нефелиновые сиениты, щелочные ультрабазиты)	11	133	1:12	
Среднее	1,8	14	1:8	
Эффузивные	Основные (базальты, долериты и др.)	3,5	47	1:13,4
	Средние (андезиты, трахиты)	11,2	63	1:5,6
	Кислые (липариты, кварцевые порфиры)	9,8	37	1:4
	Среднее	7,1	52	1:7
Метаморфические	Кристаллические сланцы	8	36	1:4,5
	Гнейсы	1,2	22	1:18
	Амфиболиты	1,6	7	1:4,4
	Среднее	2,4	22	1:9
Осадочные	Породы осадочные континентальные	1,6	14	1:9
	Среднее для континентальной земной коры	2	16	1:8

щиеся низкими содержаниями темноцветных минералов при повышенном содержании тантала и ниобия и достаточно высоким (1:4—1:5) тантало-ниобиевом отношении.

Несмотря на то, что интрузивные породы в среднем характеризуются пониженными содержаниями тантала и ниобия по сравнению с кларками, только в связи с интрузивными формациями образуются месторождения тантало-ниобиевых минералов. Это лишнее подтверждает ранее высказанное положение (Кузьменко, 1968; Кузьменко, Еськова, 1968) о магматической дифференциации, как главном факторе концентрации тантала и ниобия.

Среди интрузивных пород только кислые бедные кальцием граниты и щелочные породы характеризуются повышенным содержанием тантала и ниобия по сравнению с кларками. И только с ними связаны промышленные месторождения тантала и ниобия.

Таким образом, концентрация тантала и ниобия и их разделение в процессах формирования интрузивных комплексов происходит главным образом на конечных этапах их становления в период отщепления кислых бедных кальцием гранитов плюмазитового ряда, в одних слу-

чаях, или щелочных гранитов, щелочных сиенитов и щелочных ультрабазитов, — в других. Причем в первом случае имеет место относительная концентрация тантала, во втором — ниобия. В процессах формирования интрузивных массивов основного и среднего состава существенного накопления этих элементов не наблюдается.

СЕЛЕН В ПОРОДАХ И РУДАХ РТУТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЧУКОТКИ

Присутствие селена в рудах отмечалось давно (Беккер, 1888), но общая характеристика распространения этого элемента в ртутных и сурьмяно-ртутных месторождениях до сих пор отсутствует из-за недостатка необходимых данных по целому ряду регионов. Еще более скудной является характеристика селеноносности пород различных типов и совершенно нет сведений об его распределении в породах, вмещающих сурьмяно-ртутное оруденение.

Ниже рассматривается распространение селена в осадочных и вулканогенных породах Чукотки, вмещающих изучавшееся ртутное (Паянское месторождение) и сурьмяно-ртутное (Пламенное) оруденение, а также в рудных минералах этих месторождений и делается попытка проследить его поведение в процессе окolorудного изменения пород.

Исследование такого рода оказалось возможным благодаря использованию нового высокочувствительного метода, разработанного И. И. Назаренко (1969). Определение селена в изучавшихся образцах пород, киновари, антимонита и пирита производилось флуориметрическим методом с 2,3-диаминонафталином, который более чувствителен и более селективен, чем обычно применяемый 3,3-диаминобензидин. Предварительно было установлено, что флуориметрическому определению селена при введении в раствор соответствующих комплексообразующих агентов не мешают $1 \cdot 10^5$ -кратный избыток ртути и сурьмы и $2 \cdot 10^5$ -кратный избыток железа и меди. Высокая чувствительность предлагаемого реактива (0,01 мкг Se в исследуемой навеске) позволила резко сократить количество анализируемого вещества до 0,1 г (при содержании селена $1 \cdot 10^{-4}$ %) и 1,0 г (при содержании селена $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-6}$ %). Метод определения селена с 2,3-диаминонафталином отмечается высокой точностью — коэффициент вариации для 0,1 мкг селена составляет 7,8%.

Прежде чем перейти к изложению полученных нами результатов, приведем сравнительные литературные данные, характеризующие селеноносность аналогичных разновидностей пород и руд.

Определений селена в породах производилось крайне мало, подавляющая их часть относится к районам с повышенной селеноносностью, причем большинство известных анализов выполнено для терригенных пород. Из табл. 57 видно, что если выделить в особую группу высокоселеноносные породы Западных штатов США, Тувы, Средней Азии, ГДР, которые, как было установлено, имеют микровключения селенсодержащих сульфидов или селенидов, то в основной массе осадочные породы содержат $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-4}$ % селена. Среднее содержание селена в осадочных породах (глинах и сланцах) $0,6 \cdot 10^{-4}$ % (Виноградов, 1962).

Для вулканогенных образований известны крайне немногочисленные определения селена, которые в какой-то мере характеризуют только породы США и относятся в подавляющем большинстве к тем же высокоселеноносным районам Западных штатов (табл. 58).

Рассматривая эти данные, Д. Давидсон (Davidson, Powers, 1959) подтверждает ранее высказанное положение о приуроченности повышенных количеств селена к определенным площадям развития вулканогенных пород и делает вывод о преимущественном обогащении селеном образований, содержащих пеплы (бентониты, туфы), по сравнению

Содержание селена в осадочных породах

Страна, континент	Порода	Число определенных	Содержание селена, $n \cdot 10^{-4}$ %	Литературный источник
Япония	Палеозойские и мезозойские глинистые сланцы	24	0,24—0,38	Minami (1935)
Европа	Палеозойские глинистые сланцы	36	1,2	То же
ГДР	Известняки девона	32	0,1	Goldschmidt, Strock (1935)
"	Кульмские глинистые сланцы	1	0,1	Тот же
"	Глинисто-песчаные породы		0,6	"
"	Кульмские глинистые сланцы	7	0,32—0,73	Tischendorf (1959)
"	Известняки, песчаники		0,1	Тот же
"	Битуминозные граптолитовые сланцы	1	3,5	(данные Leutwein)
Чехословакия	Отложения пехштейна	18	1—9	Kanasievicz (1966)
Канада	Глинистые сланцы		0,3—3,5	Byers, Lakin (1939)
СССР, Прибалтика	Сланцы (объед. пробы)	3	0,3—9,0	Синдеева, Курбанова (1958)
СССР, Средняя Азия	Глины, глинистые песчаники, битуминозные известняки		от 60 до 500	Ченцов (1959)
СССР, Тува	Песчаники, конгломераты, фосфатные туфопесчаники		следы—100,0	Бурьянова (1961)
"	Современные осадки оз. Хадын		5,0	
США (без западных штатов)	Осадочные породы		1,0	Coleman, Delevaux (1957)
США, западные штаты	Глинистые, углистые и лигнитовые сланцы		1,5—21	Treleas, Beath (1949)
	Фосфатные породы, песчаники, железистые песчаники		1—130	Тот же
ГДР	Медистые песчаники и сланцы		10—20	Tischendorf (1959)

с более раскристаллизованными разностями. Это явление, по мнению Д. Давидсона, может быть объяснено или разными содержаниями селена в магмах, являвшихся материнскими при образовании двух вышеуказанных групп вулканогенных пород, или же, что кажется автору более вероятным, заметной потерей селена в процессе раскристаллизации лав. Величина среднего содержания селена в кислых породах претерпела определенные колебания и принята в последнее время равной $5 \cdot 10^{-6}$ % (Виноградов, 1962).

Селен в рудах ртутных и сурьмяных месторождений (главным образом США) привлекал большое внимание в связи с его значительными концентрациями. На ртутных месторождениях штатов Айдахо, Юта, Невада широко распространены собственные минералы селена. В частности, на руднике Лакки-Бой (штат Юта) основным минералом является селенид ртути — тимманит.

Антимонит, встречающийся в этих же районах в кварц-антимонитовых жилах, преимущественно разобщенных с ртутным оруденением, характеризуется крайне неравномерной селеноносностью (Davidson, 1960). Анализ более чем 300 проб показал, что только в месторождениях штатов Калифорния, Айдахо, Юта, Невада антимониты (75 образ-

Содержание селена в вулканогенных породах США

Штат	Порода (возраст)	Число опре- делений	Содержа- ние селена, $n \cdot 10^{-4}$ %	Литературный источник
Айдахо, Нью-Мексико	Лавы, пеплы, туфы (третичные?)		0,05—0,6	Davidson, Powers (1959) (данные Byers, Lakin и др.)
Вайоминг, Юта	Лавы, пеплы, пемзы (олигоцен?)		Не обн. —0,6	Treleas, Beath (1949) (дан- ные Byers, Lakin, Wil- liams)
Колорадо Монтана, Небраска Вайоминг	Бентониты (мел) " "		0,3—1,0 1,6—76,0	Тот же "
Калифорния, Колорадо, Ай- дахо, Вайоминг, Нью-Мексико Вайоминг	Туф трахитовый лузи- танский (эоцен) Дациты, трахиты, рио- литовые туфы, базальты, пемзы (мел — современ- ный)	46	1,0	Treleas, Beath (1949) Davidson, Powers (1959)
Аляска	Туф трахитовый лузи- танский Андезиты, дациты, рио- дациты, базальты (тре- тичные — современные)	6	5—40,0	Тот же
Гавайи	Базальты, андезиты, пемзы (третичные? — со- временные)	15 14 1	1,0 3,0	" "

цов) содержат от следов до 1,6% селена, тогда как в образцах из дру- гих районов США, а также Мексики и Японии селен не был обнаружен.

Изучение распределения селена в сурьмяно-ртутных месторожде- ниях СССР было начато только в последнее время и охватывало в ос- новном месторождения Южно-Ферганского и Зеравшано-Гиссарского рудных поясов Средней Азии (Чжун Цзя-жун, 1962; Великий, Волгин, Иванов, 1967). В результате работ названных исследователей Южно-Ферганский пояс был выделен в качестве своеобразной селеновой про- винции, в которой повышенные содержания селена характеризуют кварц- флюорит-антимонит-киноварные, кварц-антимонитовые и в меньшей сте- пени карбонат-киноварные месторождения. При этом главным концент- ратором селена является киноварь, где среднее содержание по место- рождениям составляет 0,03—0,245% селена, поднимаясь в отдельных пробах до 0,63% и даже до 1,3% (месторождение Кара-Су, устье со- общение Ю. В. Финкельштейна). В случае присутствия в рудах кино- вари и антимонита последний всегда меньше содержит селена (в сред- нем 0,013—0,035%, до 0,09% в отдельных пробах) и только в кварц- антимонитовых рудах основным минералом-носителем и концентрато- ром селена является антимонит (от 0,002 до 0,115%, среднее 0,052%). В пиритах из рассматриваемых типов оруденения значительные содер- жания селена не обнаружены (до 0,009%, среднее до 0,0018% на от- дельных месторождениях). Собственные минералы селена в месторож- дениях изучавшейся провинции достоверно не установлены.

Сравнительное изучение селеноносности месторождений других ре- гионов СССР, предприятия Чжун Цзя-жун, показало, что в киновари Украины, Кавказа, Алтая, Дальнего Востока селен присутствует не бо- лее чем в тысячных долях процента.

Г. А. Виллером получены данные, свидетельствующие о возмож- ности использования селена как элемента-индикатора при поисках сурь-

мяно-ртутных руд, залегающих в карбонатных и терригенных породах и несущих высокие концентрации этого элемента. Селен отнесен к категории элементов ближнего рассеяния, фиксирующих рудные тела на расстоянии не более 10—15 м. Содержание селена во вмещающих породах составляет при этом $0,5-4,0 \cdot 10^{-4} \%$.

Изучавшееся нами Палянское месторождение расположено в северном крыле Паляваамского синклинория в Чукотской складчатой области и приурочено к западному крылу небольшого поднятия, осложняющего синклинорий. Территория района сложена терригенными отложениями триасовой системы, перекрытыми на юге вулканогенными образованиями мелового возраста.

В геологическом строении рудного поля принимают участие алевролиты, глинистые сланцы, песчаники верхнего триаса, образующие осложненную моноклираль, расчлененную системой меридиональных сбросов на три блока. В Западном блоке прослеживается небольшой покров вулканогенных пород мелового возраста (конгломераты, андезитобазальты, туфы, липариты), залегающих почти горизонтально.

Оруденение, расположенное в Центральном блоке, образует столбообразную залежь, приуроченную к зонам интенсивно брекчированных пород, а также линзообразное тело в залегающем ниже пласте песчаника. Рудная минерализация распределена крайне неравномерно и представлена тончайшей вкрапленностью киновари в обломках и цементе брекчий, тонкими диккитовыми, карбонат-диккитовыми с киноварью, реже мономинеральными киноварными прожилками. Надо отметить, что вмещающие осадочные породы насыщены сингенетичным пиритом, подвергшимся дроблению в момент образований брекчий и последующему частичному переотложению. В целом количество пирита (осадочного и гидротермального) на месторождении весьма существенно. Другие минералы, встречающиеся в рудах, значительных скоплений не образуют.

Для образцов Полянского месторождения Чжун Цзя-жун было выполнено четыре определения селена, которые показали присутствие 0,0009 и 0,004% этого элемента в пирите и 0,0065 и 0,04% в киновари.

Нами анализировались пробы неизмененных и гидротермально измененных пород, вмещающих оруденение, а также мономинеральные фракции киновари и пирита. Оказалось (табл. 59), что эффузивные породы разного состава содержат примерно равные с терригенными породами количества селена (соответственно $0,2-0,5 \cdot 10^{-4}$ и $0,2-0,8 \cdot 10^{-4} \%$, среднее $0,36 \cdot 10^{-4} \%$), весьма близкие к кларку в осадочных породах ($0,5 \cdot 10^{-4} \%$).

Содержание селена в киновари и пирите составляет тысячные доли процента (табл. 60). Анализировались темные и светлые, крупно- и мелкокристаллические (раскристаллизовавшиеся колломорфные) разновидности киновари, отбиравшиеся из брекчированных алевролитов и из нижележащего пласта песчаников. Все они существенной разницы в содержании селена не обнаруживают. Разделить пириты осадочного и гидротермального происхождения оказалось невозможным, а отделить пирит от киновари — крайне затруднительным, в связи с чем пирит представлен всего двумя пробами смешанного генезиса. Этого, конечно, мало. Необходимы дополнительные данные, так как сопоставление уже полученных цифр показывает обычное соотношение: обогащение селеном пирита ($46,0 \cdot 10^{-4} \%$) по сравнению с киноварью ($20,18 \cdot 10^{-4} \%$). Возможное объяснение наблюдаемого явления может заключаться в повышенной селеноносности пиритов, сингенетичных терригенной толще. Однако известны факты, когда пириты осадочного генезиса отличались наименьшими концентрациями селена по сравнению с гидротермальным пиритом и другими минералами (Tischendorf, 1959).

Появление в породах вкрапленности сульфидов приводит к увеличению в них валового содержания селена до $2-4 \cdot 10^{-4} \%$. При этом са-

Содержание селена в породах и рудах Палянского месторождения

Возраст	Безрудная зона		Рудная зона	
	Порода	Содержание селена, $n \cdot 10^{-4}$ %	Порода	Содержание селена, $n \cdot 10^{-4}$ %
Верхний мел	Андезиты	0,5		
	Туфобрекчии (обломки алевролитов, цемент туфовый)	0,2		
	Туфы липаритового состава	0,5		
Верхний триас	Тонкослоистые песчаные алевролиты	0,2	Брекчированные алевролиты с вкрапленностью киновари и пирита	2,0
	То же	0,6	Брекчированные алевролиты без сульфидной вкрапленности	0,5
	Нижележащие песчаники	0,8	Песчаник с богатой вкрапленностью киновари	3,0
	То же	0,2		
		Черные сланцы, подстилающие песчаники	Не обн.	

Таблица 60

Содержание селена в главных сульфидных минералах Палянского и Пламенного месторождений

Минерал	Палянское			Пламенное		
	Число образцов	Содержание селена $n \cdot 10^{-4}$ %		Число образцов	Содержание селена $n \cdot 10^{-4}$ %	
		от—до	среднее		от—до	среднее
Киноварь . . .	13	4,5—42,0	20,18	10	0,8—30,0	14,3
Пирит	2	45,0—47,0	46,0	3	7,0—14,5	12,0
Антимонит . . .	—	—	—	11	49—2900,0	635,0

ним брекчированным породам (наиболее измененным на данном месторождении) присущи те же низкие содержания селена ($0,5 \cdot 10^{-4}$ %), что и их аналогом за пределами рудного поля.

Совокупность всех изложенных данных позволяет предположить, что на месте формирования руд извлечения селена из осадочных образований и его переотложения (как предполагается Тишендорфом, 1968) на Палянском месторождении не происходит. Фиксирующийся гидротермальными минералами селен, вероятно, привносится вместе с основными компонентами рудными растворами.

Пламенное месторождение находится в пределах Охотско-Чаунского вулканогенного пояса. Непосредственно в районе месторождения преимущественно развиты моноклиально залегающие породы нижней вулканогенной подзвиты нижнемелового возраста, представленные пачками крупно- и мелкопорфировых липаритов, разделенных горизонтом туфобрекчий, и липаритов с флюидаальной структурой. Рудное поле вы-

тянуто вдоль Олептытинской зоны разломов северо-западного простирания, состоящей из серии кулисообразных крутопадающих сбросов, осложненных серией более мелких нарушений северо-западного и северо-восточного направлений, к участкам наибольшего распространения которых и приурочена зона максимального изменения пород с рудной минерализацией.

Оруденение, приуроченное к верхней части пачки крупнопорфировых липаритов, представлено линзовидными телами неправильной формы с нечеткими контурами. Повсеместное, хотя и уступающее по количеству киновари, распространение в рудах антимонита позволяет относить месторождение к сурьмяно-ртутному типу. Особенностью месторождения являются резкие колебания соотношений ртути и сурьмы в отдельных рудных телах: от преобладающе ртутных (участок Заозерный), существенно сурьмяно-ртутных (участок Заветный) до почти мономентальных сурьмяных (участок Центральный).

По нашим наблюдениям, выделение названных минералов происходило в течение одной стадии процесса рудообразования, хотя отложение кварц-антимонитовой ассоциации несколько опережало кристаллизацию киновари. Изменения пород, сопровождающие оруденение, представлены интенсивным окварцеванием, широко развитой пиритизацией, слабой серицитизацией, хлоритизацией, каолинизацией.

Для Пламенного месторождения известны определения селена в киновари (П. В. Бабкин), показавшие отсутствие селена, и два анализа Чжун Цзя-жун, обнаружившие селен в количестве $5 \cdot 10^{-4}$ и $10 \cdot 10^{-4} \%$.

Ниже приводится более полная характеристика селеноносности пород и руд месторождения и дается оценка возможности использования селена как поискового элемента-индикатора для разных по вещественному составу рудных тел.

Липариты, отобранные в пределах района вдали от гидротермально измененных зон, характеризуются присутствием селена $0,42 \cdot 10^{-4} \%$ в мелкопорфировых и $0,75 \cdot 10^{-4} \%$ в крупнопорфировых разностях (табл. 61). Эти величины примерно на порядок выше среднего содержания селена в кислых породах ($5 \cdot 10^{-6} \%$), по А. П. Виноградову (1966), и в 2—3 раза выше среднего содержания селена в кислых эффузивных и интрузивных породах СССР ($0,14 \cdot 10^{-4} \%$), предложенного Н. Д. Синдеевой (1958).

Некоторые изменения количества туфового материала и степень раскристаллизации основной массы крупнопорфировых липаритов, по нашим данным, не влечет за собой заметных колебаний в содержании селена. Оценить содержание селена во всех составляющих крупнопорфировых липаритов не удалось из-за трудности разделения этой породы на мономинеральные фракции. Из пробы ($0,55 \cdot 10^{-4} \%$ Se) был выделен калиевый полевой шпат, содержащий $0,2 \cdot 10^{-4} \%$ селена. Минералогический подсчет показывает, что на долю этого минерала приходится всего 5,5—6% от общего количества селена в породе, и, следовательно, калиевый полевой шпат не является здесь основным минералом-носителем селена.

Распределение селена в гидротермально измененных, главным образом крупнопорфировых, липаритах прослежено для двух рудных участков — Заветного и Центрального. Выяснилось, что содержание селена в измененных породах, вмещающих как ртутное, так и сурьмяное оруденение, практически одинаково (соответственно $0,23 \cdot 10^{-4}$ и $0,40 \times 10^{-4} \%$), но в обоих случаях заметно ниже по сравнению с фоновыми количествами ($0,75 \cdot 10^{-4} \%$). Последнее обстоятельство свидетельствует о выносе селена из пород, подвергшихся гидротермальной переработке. Максимальное изменение (в данном случае окварцевание) не сопровождается минимальными содержаниями селена, как можно было бы ожидать. Напротив, в «кварцитах» Центрального участка селена несколько

Содержание селена в породах и рудах Пламенного месторождения

Участок	Порода	Число образцов	Содержание селена, $n \cdot 10^{-4} \%$	
			от—до	среднее
За пределами месторождения	Крупнопорфировые липариты	7	0,55—0,99	0,75
	Мелкопорфировые липариты	4	0,02—1,4	0,42
Гидротермально измененные породы, вмещающие оруденение				
Участок „Заветный“ (резко преобладающее ртутное оруденение)	Крупнопорфировые липариты за пределами рудного тела	13	0,1—0,6	0,23
	То же, в пределах рудного тела без вкрапленности сульфидов	3	0,12—0,23	0,18
	То же, с бедной вкрапленностью киновари и антимонита (руды)	3	1,6—7,0	3,4
Участок „Центральный“ (практически монометальное сурьмяное оруденение)	Крупнопорфировые липариты и их туфы, вмещающие оруденение „кварциты“,	13	0,10—0,60	0,40
	в том числе:	10	0,18—0,6	0,42
	менее окварцованные, более серицитизированные липариты	3	0,1—0,5	0,33
	То же, с редкой вкрапленностью антимонита	3	1,0—4,0	2,4

больше ($0,42 \cdot 10^{-4} \%$), чем в менее окварцованных липаритах ($0,33 \times 10^{-4} \%$). Возможно, это объясняется присутствием в «кварцитах» тонкораспыленных микровключений антимонита, который постоянно ассоциирует с зонами названных пород.

Прямой связи с каким-либо процессом изменения селен не обнаруживает. В разной степени окварцованные, серицитизированные и хлоритизированные породы характеризуются одинаковыми колебаниями содержания селена. Увеличение количества селена ($1-7 \cdot 10^{-4} \%$) происходит при переходе к вкрапленным рудам, причем это связано с появлением сульфидов, так как пробы пород, отобранные из рудного тела, но не имеющие вкрапленности киновари и антимонита, содержат даже несколько меньше селена ($0,18 \cdot 10^{-4} \%$), чем околорудные вмещающие породы. В то же время прямой зависимости между содержаниями ртути, сурьмы и селена как в рудах, так и во вмещающих породах на месторождении не наблюдается (рис. 33).

Собственные минералы селена в рудах Пламенного месторождения установлены не были, но присутствие этого элемента отмечено в каждом из трех основных сульфидных минералов. Содержания селена в киновари и пирите представлены близкими величинами ($14,3 \cdot 10^{-4}$ и $12,0 \cdot 10^{-4} \%$ соответственно), несколько пониженными по сравнению с однотипными минералами Палянского месторождения (см. табл. 60). Наибольший интерес представляет селен в антимоните; его концентрация здесь достигает $0,29 \%$, составляя в среднем $0,0653 \%$. Повсеместное

распространение антимонита в изучавшихся рудах позволяет говорить об их повышенной селеноносности, несмотря на незначительное содержание селена в главном рудном минерале — киновари.

На Пламенном месторождении обращает внимание необычное соотношение содержаний селена в антимоните и киновари. Ранее указывалось, что столь же высокие концентрации селена характерны только для антимонитов из существенно сурьмяных руд, например из кварц-антимонитового типа руд Южно-Ферганского пояса (0,052—0,048%)

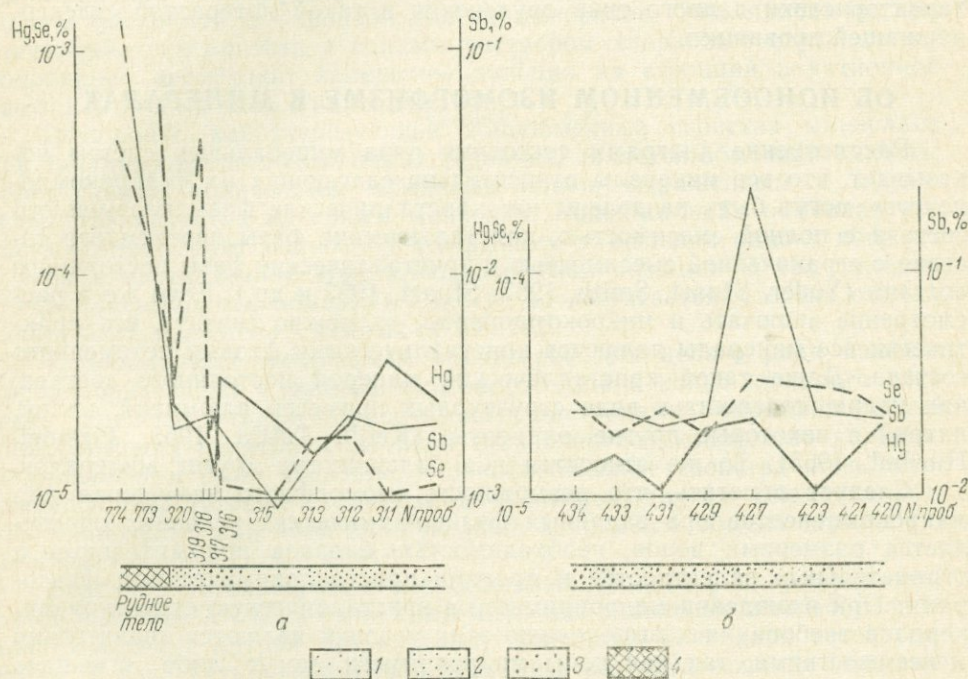


Рис. 33. Содержание ртути, сурьмы и селена в гидротермально измененных породах Пламенного месторождения.

1 — слабо окварцованные породы, 2 — средне окварцованные породы, 3 — сильно окварцованные породы, 4 — рудное тело
 а — участок Заветный (лежащий бок ртутного тела), б — участок Центральный (лежащий бок сурьмяного тела)

или Западных штатов США (от 0,03—0,08 до 1,06%). Пламенное является пока первым месторождением, где в смешанных рудах с заметным преобладанием киновари основным концентратором селена служит не киноварь, а антимонит.

Преимущественное накопление селена в антимоните, видимо, зависит от следующих причин. Уменьшение количества селена в околорудном пространстве по сравнению с фоновыми пробами свидетельствует о выносе элемента при гидротермальной переработке пород и вовлечении его в процесс рудоотложения. Можно предположить, что антимонит как минерал, наиболее тесно связанный с процессами изменения (в частности с окварцеванием), концентрировал не только магматический селен, привносимый растворами извне, но и селен, извлекаемый здесь же на месте из вмещающих пород, тогда как несколько более позднее, по сравнению с антимонитом, выделение киновари происходит уже из обедненных селеном растворов.

Характер распределения селена в околорудном пространстве не позволяет рекомендовать селен для оруденения описываемого типа в

данных геологических условиях в качестве прямого поискового элемента-индикатора даже ближнего рассеяния.

В целом полученные сведения, несмотря на их ограниченность, обращают внимание на селеноносность эффузивных пород верхнемелового возраста Охотско-Чаунского вулканогенного пояса и связанного с ним ртутного оруденения. Пример Пламенного месторождения, где концентрация селена в антимонитах достигает высоких значений, пока единичен, но, можно полагать, вряд ли случаен. Необходимы дальнейшие исследования аналогичных рудопроявлений Чукотки для более полной характеристики данного типа оруденения в такой интересной селеносодержащей провинции.

ОБ ИОНООБМЕННОМ ИЗОМОРФИЗМЕ В МИНЕРАЛАХ

Рассмотрение диаграмм состояния ряда минеральных систем показывает, что все минералы относительно слагающих их «макрокомпонентов» могут быть разделены на: кристаллические фазы переменного состава с полной смесимостью, кристаллические фазы переменного состава с ограниченной смесимостью и кристаллические фазы постоянного состава (Yoder, Stuart, Smith, 1957; Stuart, 1957 и др.). Если же в рассмотрение включать и микрокомпоненты, то можно считать, что практически все минералы являются кристаллическими фазами переменного состава. Даже такой кристаллический минерал постоянного состава, как кварц, содержит в виде структурных примесей алюминий, калий, натрий и некоторые другие элементы (Keith, Tuttle, 1952; Frondel, Hurlbut, 1965). То же относится и к большинству других минералов.

Следует отметить, что возможность изоморфного замещения для макрокомпонентов при заданных физико-химических условиях определяется размерами ионов, необходимостью баланса положительных и отрицательных валентностей и другими кристаллохимическими факторами. При вхождении микропримесей в кристаллическую структуру минералов требования к выполнению этих условий являются значительно менее жесткими, так как ионы микропримеси могут либо замещать ионы основного элемента по обычным схемам изоморфизма, либо внедряться в кристаллическую структуру, вызывая ее дефектность или отклонения от стехиометрического состава. Действительно, перечень элементов-примесей в минералах, как правило, значительно шире перечня элементов, обнаруживающих способность изоморфного вхождения в кристаллическую решетку минералов в макроколичествах.

Рассматривая изоморфизм как способность атомов различных химических элементов замещать друг друга в кристаллической структуре минералов, остановимся на двух способах реализации изоморфных замещений. В общем «классическом» случае все атомы одного сорта или некоторая их часть в структуре минерала могут быть замещены атомами другого сорта непосредственно при кристаллизации. Однако некоторые изоморфные замещения могут быть осуществлены и другим путем — в результате ионного обмена с растворами (расплавами) электролитов или парами без разрушения кристаллической структуры минерала, участвующего в реакции. Поэтому способность атомов замещать друг друга в кристаллической структуре минералов посредством ионного обмена можно считать особым видом изоморфизма — ионообменным изоморфизмом.

При этом важно подчеркнуть принципиальную разницу между изоморфизмом вообще и ионообменным изоморфизмом. Наличие изоморфизма атомов в кристаллической структуре минерала является условием необходимым, но недостаточным для проявления ионообменных свойств. Действительно, целый ряд изоморфных замещений не может быть реализован путем ионного обмена на основе уже готовой кристал-

лической структуры минерала и осуществляется только в результате синтеза. Кроме того, характер изоморфных замещений при заданных физико-химических условиях полностью определяется кристаллической структурой минералов, а ионный обмен — есть свойство, возникающее только в гетерогенных системах типа кристаллическая фаза — жидкость (пар).

В зависимости от характера ионов, участвующих в обменных реакциях, выделяются катионный и анионный обмены. В реальных условиях ионообменные изоморфные замещения могут наблюдаться одновременно и в катионной и анионной частях минералов. Так, например, при взаимодействии апатита с водным раствором хлористого стронция одновременно происходит замещение кальция на стронций в катионной части и фтора на хлор в анионной.

Величиной, характеризующей ионообменные свойства минералов при заданных физико-химических условиях, является обменная емкость, определяемая количеством обменных ионов, выраженным в миллиграмм-эквивалентах на грамм минерала. Максимальная обменная емкость соответствует полному изоморфизму замещения одного иона на другой в определенной кристаллохимической позиции. В тех случаях, когда максимальная обменная емкость не достигается, степень обмена может быть выражена в ионных процентах.

Ионообменный изоморфизм характерен для целого ряда важных породообразующих и рудных минералов. Еще в конце прошлого века было замечено, что при обработке почв растворами аммонийных солей ионы аммония вытесняют из почв эквивалентное количество кальция. В дальнейшем было показано, что ионообменные свойства почв обусловлены присутствием глинистых и некоторых других алюмосиликатных минералов, при этом важную роль в процессе обмена играют гуминовые кислоты (Kelly, 1948).

Вслед за установлением ионообменных свойств у природных цеолитов в начале XX века были синтезированы плавленные и гелеобразные алюмосиликаты натрия (пермутиты), нашедшие, благодаря своей способности извлекать из растворов кальций в результате ионного обмена, широкое применение для смягчения воды. Вслед за пермутитами методом гидротермального синтеза были получены некоторые цеолиты, соответствующие природным минералам или являющиеся их структурными аналогами. К этому же времени относится открытие способности цеолитов и глинистых минералов сорбировать органические жидкости и газы.

После открытия и широкого внедрения в практику органических ионитов (ионообменных смол) исследованию цеолитов и других неорганических ионообменных материалов не уделялось достаточного внимания. Однако сравнительно низкая селективность и разрушение органических ионитов в процессах обмена, а также под действием радиации и высоких температур в значительной мере ограничило области их использования. Требования к ионообменным материалам, предъявляемые прогрессивной высокотемпературной технологией и ядерной техникой, привели в последнее время к резкому расширению исследований в направлении получения высокоселективных неорганических ионитов, устойчивых к воздействию высоких температур и радиационного излучения. Значительное число таких работ посвящено изучению ионообменных изоморфных замещений в цеолитах и других синтетических и природных алюмосиликатах (Ваггер, 1958, 1962 и др.).

Наряду с изучением ионообменных изоморфных замещений в алюмосиликатах широкое развитие получили работы по синтезу и изучению ионообменных свойств неорганических ионитов, таких как соли гетерополикислот, из которых наиболее широко используется в качестве ионообменника фосфомолибдат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Иссле-

дованы также ионообменные свойства фосфоарсенокремнемолибдата и фосфоарсенокремневольфрамата аммония. Успешно используются в качестве ионообменных материалов также нерастворимые соли некоторых кислородных кислот. Наиболее изучены ионообменные свойства фосфата циркония, но применяются в качестве ионообменников и фосфаты других металлов, а также некоторые арсенаты и ванадаты (Матерова и др., 1965; Амфлетт, 1966).

В качестве ионообменных материалов довольно широко используются также окиси и гидроокиси некоторых металлов. Характерно, что амфотерные окиси и гидроокиси в зависимости от pH среды проявляют либо катионообменные, либо анионообменные свойства, в то время как кислотные окиси являются катионитами, а основные — анионитами (Рябчиков и др., 1962; Матеров и др., 1965; Амфлетт, 1966). Ионообменные свойства обнаружены также у ряда сульфидов. Достаточно детально изучен ионный обмен на кубическом сульфиде кадмия и некоторых других простых сульфидах (Рябчиков и др., 1962; Матерова и др., 1965; Амфлетт, 1966).

Специальные исследования ионообменных изоморфных замещений в минералах переменного состава относятся прежде всего к уже упоминавшимся работам по ионному обмену на цеолитах, а также некоторых фельдшпатоидах, слюдах и глинах. В последние годы ионообменные реакции начали использоваться для экспериментального физико-химического решения некоторых петрологических проблем. Первой работой в этом направлении следует считать исследование Виара и Сабатье (Wyart, Sabatier, 1956), обративших внимание на подвижность щелочных металлов в кристаллической структуре полевых шпатов при повышенных температурах и давлениях, аналогичную ионообменным свойствам цеолитов. Следующие работы позволили уточнить кривую сольвуса щелочных полевых шпатов, а также послужили основой для экспериментального обоснования двуполевошпатового геотермометра Батра (Orvill, 1960; Jiyama, 1966). Результаты наших исследований ионообменных равновесий редких щелочных металлов на калиевых минералах гранитов позволили использовать данные по природным объектам для оценки температур образования некоторых минеральных парагенезисов гранитов, концентрации редких щелочных металлов в минералообразующих растворах, а также для установления условий появления собственных алюмосиликатных минералов лития, рубидия и цезия (Челищев, 1967, 1969; Овчинников, Челищев, 1967).

Характер распределения обменивающихся ионов между минералом и раствором обычно определяется законом действующих масс и в общем случае зависит как от свойств кристаллической фазы и раствора, так и от внешних условий (в первую очередь от температуры). Константа ионообменного равновесия определяет избирательность минерала по отношению к ионам, участвующим в обменной реакции. Различная избирательность по отношению к ионам разного вида обуславливает способность минеральных ионитов извлекать из растворов определенные ионы. Особым видом избирательности является ситовой эффект, обусловленный жесткими требованиями к размерам ионов, участвующих в ионообменных изоморфных замещениях. Примером может служить разделение калия и цезия на кристаллах лазурита за счет того, что крупный ион цезия совершенно не способен входить в кристаллическую решетку этого минерала (Barrer, 1958). Кроме того, помещенные между двумя растворами разного состава минеральные иониты проявляют свойства полупроницаемых мембран.

В общей группе явлений, происходящих в системах типа кристаллическая фаза — водный раствор электролита, может быть выделен ряд самостоятельных процессов. Если не касаться явлений растворения

и реакционного разложения, то наряду с ионообменным изоморфизмом в таких системах могут наблюдаться явления физической и молекулярной сорбции. Физическая сорбция проявляется в концентрации ионов определенного знака, содержащихся в растворе, на заряженной поверхности твердых тел. Явления, относимые к молекулярной сорбции, связаны с проникновением растворов электролитов и молекулярных жидкостей в свободные полости кристаллической структуры минералов. Сюда может быть отнесена сорбция органических жидкостей цеолитами и глинистыми минералами, а также явление, выраженное в одновременной и эквивалентной сорбции катионов и анионов из растворов электролитов, характерное для некоторых минеральных ионов. Общей особенностью этих сорбционных явлений служит весьма слабая связь с твердой фазой сорбированных компонентов, которые могут быть удалены кратковременным промыванием. В отличие от сорбционных процессов, являющихся результатом слабого взаимодействия сорбируемых компонентов с твердой фазой, ионообменный изоморфизм обусловлен вхождением обменных ионов в кристаллическую структуру минерала на место ионов, переходящих в раствор.

Взаимоотношения между ионообменным изоморфизмом и сорбционными явлениями в значительной мере определяются особенностями кристаллической структуры минералов. Для большинства минералов с достаточно «закрытой» структурой явления физической и молекулярной сорбции незначительны, а для одновалентных катионов — пренебрежимо малы. Здесь ионообменный изоморфизм проявляется в чистом виде. У минералов группы цеолитов наряду с ионообменным изоморфизмом большое значение имеет сорбция молекул органических жидкостей и газов, входящих в свободные полости и каналы алюмокремнекислородного каркаса. У ряда листовых силикатов отчетливо проявлена адсорбционная способность. В первую очередь это относится к глинистым минералам, для которых наряду с ионообменным изоморфизмом межслоевых катионов и анионов характерен обмен ионов, сорбированных на краевых поверхностях кристаллов. Кроме того, глинистые минералы способны сорбировать молекулы многих органических жидкостей и газов. Поэтому для цеолитов и особенно глинистых минералов часто трудно провести резкую границу между ионообменным изоморфизмом и явлениями сорбционного характера. В этом случае установление ионообменного равновесия является результатом сложного взаимодействия между кристаллической фазой и раствором, когда разграничение собственно ионообменного изоморфизма и сорбционных процессов теряет смысл.

Как уже отмечалось, не все изоморфные замещения могут быть осуществлены путем ионного обмена. В самом общем виде можно считать, что ионообменный изоморфизм обусловлен сравнительно слабой связью обменных ионов с кристаллической решеткой минералов. Поэтому обменными свойствами должны обладать в первую очередь ионы внешних сфер таких комплексных соединений, как силикаты, фосфаты и другие соли кислородных кислот. Действительно, в этих минералах ионы, слабо связанные с кислородными радикалами, обнаруживают способность к обмену. Однако ионообменный изоморфизм наблюдается у ряда простых соединений. У сульфидов ионообменные свойства можно связать с наличием активных водородных центров. Проявление способности к ионному обмену у некоторых окислов обычно объясняют явлением гидратации, когда группы OH^- играют роль активных центров обмена.

Силикаты с изолированными группами кремнекислородных тетраэдров, а также большинство цепочечных и ленточных силикатов не содержат обменных катионов несмотря на то, что в этих минералах ши-

роко развиты явления изоморфизма. Наиболее отчетливо ионообменные свойства проявлены у каркасных алюмосиликатов, а также у алюмосиликатов других групп, в первую очередь в слюдах и глинистых минералах.

Существуют значительные ограничения и при ионообменном изоморфизме с участием других минералов, являющихся комплексными солями кислородных кислот. Так, например, у апатита способность к ионному обмену наблюдается только для катионов кальция, расположенных в каналах структуры и имеющих координационное число 7. Катионы кальция, находящиеся в другой структурной позиции и равномерно окруженные атомами кислорода (координационное число 9), не участвуют в обмене. Склонность к анионному обмену, как правило, проявляют ионы, компенсирующие избыток положительных зарядов в катионной части минералов, такие как хлор в содалите, фтор в апатите и т. д.

Изучение кинетики ионообменных реакций показывает, что лимитирующей стадией здесь является диффузия обменных ионов в кристаллической решетке минералов. При этом каталитическая роль воды замещается в том, что при катионном обмене сначала происходит замещение на протон (Donnay, Wyart, Sabalier, 1959). Результаты экспериментального определения скоростей некоторых ионообменных реакций дают весьма высокие значения для коэффициентов диффузии обменных ионов. Значения величин энергий активации для тех же реакций указывают на резкое увеличение скоростей обмена с ростом температуры (Bagger, 1958).

Термодинамические параметры изоморфных замещений, осуществляемых путем ионного обмена (ΔZ^0 , ΔH^0), характеризуются величинами, значительно меньшими, чем для изоморфных замещений, осуществляемых путем перекристаллизации и синтеза. Так, для цеолитов при комнатной температуре ΔH^0 составляет первые единицы килокалорий на грамм-эквивалент, а ΔZ^0 — от первых единиц до десятых килокалорий на грамм-эквивалент (Bagger, 1958). Кинетические параметры ионообменных изоморфных замещений (константы скорости, энергии активации) также значительно отличаются от процессов образования изоморфных смесей в результате синтеза минералов. Весьма высокие константы скоростей реакций могут служить одной из основных отличительных черт ионообменных изоморфных замещений.

Связь ионообменных свойств с кристаллической структурой и взаимоотношения между изоморфизмом и ионным обменом удобно рассмотреть на примере силикатов. Алюмосиликаты представляют собой дигетероцепные полимеры, в которых проявляется алюмосилоксанная связь Si—O—Al (Черкинский, 1967). В результате компенсации катионами избыточного положительного заряда полиалюмосилоксанов образуются соответствующие соли (алюмосиликаты), внешние катионы которых слабо связаны с кислородным радикалом и обладают обменными свойствами. Наиболее отчетливо ионообменные свойства проявлены у каркасных алюмосиликатов. Как известно, их структура определяется остовом, состоящим из тетраэдров (Si, Al)O₄, соединенных между собой атомами кислорода. Катионная часть каркасных алюмосиликатов полностью состоит из ионов, компенсирующих избыток отрицательного заряда, вызванный замещением кремния на алюминий. Именно эти катионы и проявляют склонность к ионообменному изоморфизму. У полевых шпатов, обладающих закрытой структурой, способность к ионному обмену проявляется только при повышенных температурах и давлениях. Каркас фельдшпатоидов и цеолитов имеет открытые полости и каналы. В этих полостях располагаются катионы и анионы, обладающие обменной способностью уже при комнатной температуре.

В качестве примера рассмотрим формулу щелочного полевого шпата: $(K, Na) \dots (AlSi_3O_8)$, где точками показана слабая связь щелочных металлов с алюмокремнекислородным каркасом.

В листовых силикатах, где алюминий может присутствовать как в четверной, так и в шестерной координации, обменными являются только межслоевые ионы. Изоморфизм в октаэдрических слоях путем ионного обмена не реализуется. Здесь отчетливо намечается два типа изоморфных замещений: ионообменный изоморфизм межслоевых ионов и изоморфизм в октаэдрических слоях, который может быть осуществлен только путем синтеза или полной перекристаллизации минералов. Примером может служить биотит: $K \dots [(OH)_2(Mg, Fe^{2+})_3Si_3AlO_{10}]$, где обменными являются только межслоевые катионы щелочных металлов. Характерной особенностью ряда слоевых силикатов является их способность к набуханию, связанному с внедрением молекул воды в межслоевое пространство. Это явление обусловлено гидратацией обменных катионов. Если обменные катионы в межслоевом пространстве отсутствуют, набухания не происходит.

У силикатов, не содержащих алюминия в четверной координации, ионообменных свойств, как правило, не наблюдается, так как у них все катионы прочно связаны в кислородные октаэдры, определяющие мотив кремнекислородных тетраэдров. Для катионов Fe^{2+} , Al^{3+} и других это будет ортогруппа, а для крупных катионов Ca^{2+} , Na^+ и других — диортограппа (Белов, 1961; Щербина, 1964).

Таким образом, для целого ряда минералов переменного состава, в первую очередь для минералов, являющихся неорганическими полимерами, солями кислородных поликислот и гетерополикислот, характерна способность к ионообменному изоморфизму во внешних сферах соединений без разрушения структуры соответствующих лигандов. Что касается изоморфизма в кислородных радикалах, то он реализуется только путем синтеза минералов. Это необходимо учитывать при оценке возможных путей установления равновесия в процессах минералообразования. Так, если для реакций с участием породообразующих алюмосиликатов переменного состава (полевых шпатов, фельдшпатоидов) ионообменный механизм установления равновесия представляется весьма характерным, то для целого ряда темноцветных породообразующих силикатов (оливина, пироксенов, амфиболов, октаэдрических слоев слюд), не обнаруживающих способности к ионообменному изоморфизму, установление равновесия путем ионного обмена осуществляться не будет.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СУЛЬФИДАХ КАК ИНДИКАТОРЫ УСЛОВИЙ РУДООБРАЗОВАНИЯ

Деление химических соединений на фазы постоянного и переменного состава условно, поскольку соединений, состав которых остается строго неизменным при изменении условий образования, не существует. Любая твердая фаза, представляющая собой даже простейшее двойное соединение, имеет различный состав в зависимости от того, какой из двух ее составляющих компонентов находился в избытке при кристаллизации. Теоретически наличие хотя бы очень узкой области гомогенности у такой фазы следует из обязательного скачка активности ее компонентов в пределах этой области. Однако возможные изменения в составе у многих соединений очень малы. Так, под влиянием изменения давления пара серы при синтезе состав сульфида свинца отклоняется от стехиометрического, но не более чем на $n \cdot 10^{-4}$ ат% (Влоет, Kögger, 1956). Практически такие колебания состава могут быть выявлены лишь на основании тонких измерений некоторых физи-

ческих свойств соединения, например, в случае полупроводников по изменению плотности носителей тока и типа проводимости, причем только на материалах высокой частоты. Последнее требование накладывает ограничения на применимость этих методов исследования к природным минералам. Поэтому реальными индикаторами активности серы в процессах минералообразования могут служить в настоящее время лишь немногие сульфиды (например, пирротин), концентрация серы в которых меняется в пределах, доступных более простым методам анализа.

Переходя от двойных систем к более сложным, следует учесть одно из основных положений химической термодинамики: в гетерогенной системе при равновесии во всех присутствующих фазах химические потенциалы всех компонентов имеют одинаковое значение. Это означает, что все содержащиеся в растворе компоненты теоретически всегда должны входить в кристаллизующиеся из него фазы.

Результаты исследований природных минералов как будто не подтверждают этого положения. Так, в анализах сульфидов из гидротермальных месторождений никогда не указываются галогены, щелочные или щелочноземельные металлы, хотя эти компоненты несомненно присутствовали в рудообразующих растворах. Это противоречие может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, первоначальное равновесие между сульфидами и «компонентами раствора» не сохраняется при последующих изменениях внешних условий, во-вторых, что более вероятно, концентрации нехалькофильных «компонентов раствора» в сульфидах чрезвычайно низки и не могут быть обнаружены без специальных исследований современными методами анализа.

Отсутствие или низкие концентрации элементов-примесей в минералах обычно связывают с низкой растворимостью их в твердых фазах или, как иногда говорят, ограниченной «изоморфной емкостью». Это справедливо далеко не всегда. Так, например, по данным Ю. Д. Кондрашова и Ю. А. Омельченко (1964), в сульфиде цинка может растворяться до 22 мол. % сульфида магния. В природных же сфалеритах магний в ощутимых количествах не обнаружен. Совершенно очевидно, что в данном случае отсутствие магния обусловлено не ограниченностью изоморфного замещения им цинка в сфалерите, а ничтожной активностью сульфида магния в гидротермальных растворах. Последнее, однако, совершенно не означает отсутствия других видов соединений магния. Галогены и кислород, хотя и в меньших (до 1 мол. %), но все же ощутимых количествах также растворяются в сульфидах (Новоселова и др., 1967; Kremheller a. o., 1960; Skinner, Barton, 1960). Поскольку, в отличие от сульфида магния, галогениды и окислы халькофильных элементов не разлагаются водой, можно ожидать более высокую активность их в растворе и присутствие в твердых фазах, несмотря на ограниченную растворимость и, возможно, неизоморфную природу.

Все сказанное позволяет надеяться, что в будущем, научившись определять малые концентрации нехалькофильных «компонентов раствора» в сульфидах, мы сможем по их содержанию получить дополнительную информацию о химизме рудообразующих растворов.

В настоящее время изменения в содержании основных компонентов сульфидов и определяемые концентрации примесей халькофильных элементов используются главным образом в качестве индикаторов температуры рудообразования. Существует два метода использования изменений в составе минералов для геотермометрии, основанные на зависимости от температуры: а) пределов насыщения твердого раствора и б) распределения примесей между двумя равновесными твердыми фазами. Второй метод пока мало известен главным образом из-за отсутствия экспериментальных данных. Попытки оценить температуру по концентрации примесей в одном минерале, напротив, довольно часто встречаются в геологической литературе.

Известно, что при высоких температурах пределы устойчивости твердых растворов обычно значительно шире, чем при низких. Это общее правило, к сожалению, не всегда логично применяется при сравнении и интерпретации данных о составе природных минералов. Очень часто, не обращая внимания на абсолютные содержания компонентов, считают, что минералы с относительно большей концентрацией примесей образовались при более высокой температуре. В действительности, такой вывод справедлив лишь тогда, когда минерал представляет собой насыщенный (в отношении рассматриваемого компонента) твердый раствор. Только в этом случае, если пренебречь несущественным для сульфидов влиянием общего давления, каждой температуре соответствует определенный состав минерала. В ненасыщенном твердом растворе изменение состава может быть вызвано изменением как температуры, так и активности компонентов. Поэтому судить об одной из этих переменных можно лишь зная значение другой (или других), определенное независимым путем.

Из сказанного ясно, что весьма важно знать пределы устойчивости твердых растворов на основе минералов, для того чтобы с уверенностью использовать их в качестве индикаторов рудообразования. Приведенный выше пример с отсутствием магния в сфалерите показывает, насколько ошибочны могут быть суждения о пределах растворимости, основанные только на анализе природных минералов. Сошлемся и на другой пример. Исходя из анализов природных галенитов, можно сделать вывод о очень низкой растворимости в них олова. В действительности же (табл. 62), между сульфидами свинца и олова существуют обширные области смесимости твердых растворов.

Эмпирические правила, основанные на сравнении некоторых свойств замещающих друг друга элементов (радиусы ионов или атомов, электроотрицательность и т. п.), дают лишь качественное представление о пределах изоморфизма. Более точные данные могут быть получены путем термодинамических расчетов. Однако для этого нужно знать ряд констант (теплоту смещения, коэффициенты сжимаемости и теплового расширения или другие), точное определение которых связано со значительными экспериментальными трудностями.

Вопрос о пределах устойчивости твердых растворов решается значительно проще и точнее при непосредственном экспериментальном изучении фазовых взаимоотношений между компонентами. В последние годы результаты исследований фазовых равновесий в сульфидных системах публикуются все чаще, причем не только в геологической литературе. Обобщение этих материалов, особенно ввиду расхождения данных по некоторым системам и неравнозначности достоверности результатов, полученных различными авторами, представляет довольно сложную задачу и во всяком случае не вмещается в рамки небольшой статьи. Тем не менее нами была сделана попытка собрать часть сведений по системам, наиболее интересным с геологической точки зрения. С этой целью составлены две таблицы, в которых указаны лишь пределы устойчивости твердых растворов, установленные экспериментальным путем. В первой (см. табл. 62) приведены данные, характеризующие твердые растворы между простыми халькогенидами элементов, принадлежащих к одной группе Периодической системы Менделеева. При этом в таблицу включены только соединения элементов *b* подгрупп IV, V и VI периодов. Во второй (табл. 63) приведены пределы растворимости элементов различных групп в некоторых простых халькогенидах — аналогах наиболее распространенных минералов. Таблицы не претендуют на охват всех имеющихся экспериментальных данных, не говоря уже о полной характеристике взаимоотношений между халькогенидами, для которой необходимо проанализировать около 600 систем.

Твердые растворы между простыми соединениями халькогенидов, принадлежащими к одной группе Периодической системы элементов

№ п/п	Система	Температура, С°	Растворимость, мол. %		Литературный источник
			второго компонента в первом	первого компонента во втором	
1	Cu ₂ S—Ag ₂ S	Выше 600 119 Ниже 100	Непрерывный ряд 39 1,87	42 1,5	Skinner (1966) Крестовников, Менделевич (1968)
2	Cu ₂ Te—Ag ₂ Te	Выше 800	Непрерывный ряд		Крестовников и др. (1968)
3	Ag ₂ S—Ag ₃ AuS ₂	Выше 180 Ниже 113	Менее 8	Менее 8	Graf (1968) Тот же
4	Ag ₂ Te—Ag ₃ AuTe ₂	700—800 300	Непрерывный ряд Менее 3	Менее 1	Cabri (1965)
5	ZnS—CdS	1200—860 300	Непрерывный ряд		Skinner, Bethke (1961) Сирота, Шуманская (1964)
6	ZnSe—CdSe	800	55	35	Горюнова и др. (1955)
7	ZnS—HgS	350	Непрерывный ряд		Kremheller (1960)
8	ZnTe—HgTe	600	"		Ray, Spenser (1967)
9	CdS—HgS	350	43	40	Kremheller (1960)
10	CdTe—HgTe	600	Непрерывный ряд		Wooley, Ray (1960)
11	PbS—SnS	Выше 540 400	" 10	" 8	Морозов, Ли-Чи-фа (1963) Кузнецов, Ли-Чи-фа (1964)
12	PbSe—SnSe	550—500	43	25	Krebs a. o. (1961)
13	PbTe—SnTe	600	Непрерывный ряд		Nikolic (1967)
14	PbS—GeS	650	Менее 1	—	Малевский (1963)
15	PbSe—GeSe	520, 617	9	20	Шелимова и др. (1966)
16	PbTe—GeTe	650	30	8	Шелимова и др. (1964)
17	Bi ₂ S ₃ —Sb ₂ S ₃		Непрерывный ряд		Бондарь (1966)
18	Bi ₂ Se ₃ —Sb ₂ Se ₃	500	16	48	Кузнецов и др. (1968)
19	Bi ₂ Te ₃ —Sb ₂ Te ₃		Непрерывный ряд		Абрикосов, Порецкая (1965) Тот же
20	BiTe—SbTe		"		Яршемб, Вигильева (1962)
21	Bi ₂ Se ₃ —As ₂ Se ₃	370	Менее 1	—	Яршемб, Вигильева, (1962)
22	Bi ₂ Te ₃ —As ₂ Te ₃	380	Менее 0,5	—	Яршемб, Вигильева, (1962)
23	ZnS—ZnSe	800	Непрерывный ряд		Larach a. o. (1957)
24	"	300	"		Wright a. o. (1965)
25	PbS—PbSe	300	"		Тот же
26	HgS—HgSe	600	10	80	Малевский, Чжун-Цзя-жун (1965)
27	"	300	20	65	"
28	Bi ₂ S ₃ —Bi ₂ Se ₃	600	67	25	Дьячкова (1961)
29	"	400	65	20	"

№ п/п	Система	Температура, С°	Растворимость, мол. %		Литературный источник
			второго компонента в первом	первого компонента во втором	
26	PbSe—PbTe	800	Непрерывный ряд		Елагина, Абрикосов (1956)
27	HgSe—HgTe	500	"		Малевский, Чжун-Цзя-жун (1965)
28	Bi ₂ Se ₃ —Bi ₂ Te ₃	500	"		Банкина, Абрикосов (1964)
29	PbS—PbTe	800	7	18	Малевский (1963)
30	HgS—HgTe	400	1	3,5	Daigow (1966)
31	"	600	6	85	Малевский, Чжун-Цзя-жун, 1965
	"	300	5	22	"
	Bi ₂ S ₃ —Bi ₂ Te ₃	300	Менее 1	4	Рихтер, 1967

Примечания (№ п.п.)

2 — при низких температурах твердые растворы распадаются;
5 — при высоких температурах твердые растворы со структурой вюрцита, при низких — сфалерита;
6, 24, 25 — разрыв смешимости связан с переходом от структурного типа сфалерита к типу вюрцита (6); от типа киновари к типу сфалерита (24); от типа антимонита к типу тетрадимита (25);
7, 9 — твердые растворы получены перекристаллизацией * в водных растворах; структура типа сфалерита;
11, 12 — постепенное искажение структуры от кубической типа галенита к ромбической типа герценбергита.

Анализ причин, обуславливающих те или иные пределы изоморфных замещений в сульфидах, является самостоятельной проблемой, не входящей в задачу настоящей работы. Однако, рассматривая собранные в таблицы данные, нельзя не отметить одну бросающуюся в глаза особенность: широкие пределы замещений и непрерывность твердых растворов имеют место почти исключительно в системах табл. 62, т. е. в тех случаях, когда замещающиеся элементы принадлежат к одной группе Периодической системы Менделеева. Иначе говоря, главным фактором, влияющим на изоморфизм в сульфидах, является близость химической природы замещающихся элементов.

За небольшими исключениями все данные, приведенные в таблицах, являются результатом изучения «сухих» систем. Существует мнение, что полученные этим методом результаты не могут быть использованы для анализа аналогичных природных материалов, особенно в случае сульфидов, поскольку последние образуются преимущественно из водных растворов. Эта точка зрения совершенно справедлива, если речь идет о последовательности выделения минералов, структурных взаимоотношениях между ними и других особенностях, отражающих ход природного процесса. Однако конечным результатом и природного процесса, и лабораторного эксперимента являются минералы, т. е. твердые фазы, равновесные взаимоотношения между которыми не зависят от хода процесса и определяются лишь физико-химическими условиями, при которых достигнуто равновесие. В качестве примера рассмотрим систему, содержащую две твердые фазы. При равновесии, согласно изложенному выше, активности всех компонентов в этих фазах имеют одинаковое значение. Ту же активность имеет каждый компонент и в среде, заполняющей пространство между твердыми фазами, независимо от того, является ли эта среда газом, водным раствором или расплавом *. Если под влиянием изменения состава среды активность

* В случае газовой фазы мерой активности компонентов служит обычно давление пара или fugitivity.

Пределы устойчивости твердых растворов на основе некоторых простых халькогенидов — аналогов распространенных природных минералов (по экспериментальным данным)

Основной компонент	Растворенный компонент	Температура, С°	Предел растворимости, мол. %	Литературный источник
Cu ₂ S (куб.)	PbS	500	Менее 1	Craig, Kullerud (1968)
" "	Bi ₂ S ₃	620	~10	Малеvский (1968)
Cu ₂ S (ромб.)	"	250	Менее 2	Тот же
Cu ₂ S (куб.)	FeS	912	Около 62	Craig а. о. (1965)
Cu ₂ S (ромб.)	"	200	Менее 10	Britt (1963)
Cu ₂ S (куб.)	Ni ₃ S ₂	500	Менее 0,2	Moh, Kullerud (1963)
Ag ₂ S (куб.)	PbS	600	3	Van Hook (1960)
" "	Bi ₂ S ₃	615	4	
" "	FeS	500	Менее 0,8	Taylor (1967)
ZnS (гексагон.)	Ga ₂ S ₃	1300	33	Малеvский (1967)
ZnS (куб.)	"	800	15	Тот же
" "	Ge	800	2,5	Малеvский (1966)
" "	FeS	850	56	Barton, Toulmin (1966)
" "	"	350	46	Чернышов и др. (1967)
ZnS (гексагон.)	MnS	1200	50	Skinner, Bethke (1961)
ZnS (куб.)	"	600	10	Jusa (1956)
PbS	Cu ₂ S		Не ошутим	Craig, Kullerud (1968)
"	Ag ₂ S	700	Менее 0,5	Van Hook (1960)
"	"	275	Около 0,2	Hutta, Wright (1964)
"	Ga ₂ S ₃	800	Менее 1	Малеvский (1963)
"	Bi ₂ S ₃	830	10	Малеvский и др. (1963)
"	"	500	2,5	Craig (1967)
"	FeS		Не ошутим	Britt, Kullerud (1967)
PbSe	HgSe	635	12	Воняrho и др. (1968)
"	CdSe	940	26	Wald, Rosenberg (1965)
"	"	800	12	Тот же
"	InSe	640	3,3	" "
"	Bi ₂ Se ₃	735	11	Малеvский и др. (1963)
PbTe	HgTe	605	6	Воняrho и др. (1968)
"	CdTe	600	5	Rosenberg и др., (1964)
"	InTe	600	20	Тот же
"	Sb ₂ Te ₃	550	Около 2	Абрикосов и др. (1965)
Bi ₂ S ₃	Cu ₂ S	620	Менее 1	Малеvский (1968)
"	Ag ₂ S		Не ошутим	Craig (1967)
"	PbS	700	Менее 1	Малеvский и др. (1963)
Bi ₂ Te ₃	Ga ₂ Te ₃	530	0,05	Сайдова и др. (1968)
"	GeTe	500	17,4	Абрикосов и др. (1965)
FeS	Cu ₂ S	912	4,5	Craig а. о. (1955)
"	Ag ₂ S	500	0,2	Taylor (1967)
"	ZnS	850	Менее 0,07	Barton, Toulmin (1966)
"	SnS	600	~2	Moh (1963)
"	PbS	750	Менее 0,4	Britt (1967)
"	As ₂ S ₃	600	Менее 1	Clark (1960)

какого-либо компонента в одной из твердых фаз изменяется, она должна измениться и во второй твердой фазы. Таким образом, в отношении твердых фаз среда является лишь посредником, через который устанавливается равновесие.

Ярким подтверждением этого являются результаты исследования равновесия сфалерит — пирротин — пирит. В интервале температур 580—600° это равновесие исследовалось «сухим» методом (Barton, Toulmin, 1966) и путем перекристаллизации как в гидротермальных условиях (Чернышов и др., 1968), так и в расплавах солей (Voogman, 1967). Все исследователи получили совпадающие данные о составе сосуществующих фаз, хотя в первом случае равновесие достигалось через газовую фазу, во втором — через водный раствор хлористого аммония, а в третьем — через расплав хлоридов щелочных металлов.

Таким образом, мы не видим оснований для того, чтобы принципиально отрицать возможность использования экспериментальных данных, полученных при изучении «сухих» систем, для анализа фазовых отношений между природными сульфидами.

Существенно, однако, что природные «системы» значительно сложнее, чем любые лабораторные. Теоретически примесь любого компонента, входящего в твердую фазу, может оказать влияние на пределы растворимости других компонентов. Но значимость этого влияния неравноценна. Из только что приведенного примера следует, что присутствие теоретически возможных, но исчезающе малых примесей «компонентов раствора» практически не изменяет равновесных отношений между твердыми фазами. Влиянием же даже незначительных изменений в соотношении между основными компонентами минерала и присутствием дополнительных («третьих») халькофильных элементов в общем случае пренебрегать нельзя. Это можно показать на примерах нескольких тройных и четверных систем.

Система Fe—Zn—S впервые была исследована Г. Куллерудом (Kullerud, 1953), построившим кривую зависимости содержания железа в сфалерите от температуры. Позднее П. Бартоном и П. Тулмином (Barton, Toulmin, 1966), Чернышовым и др. (1968) была доказана ошибочность данных Куллеруда. Указанные авторы показали, что взаимоотношения между сфалеритом и пирротинном нельзя рассматривать в пределах двойной системы FeS—ZnS, как это делал Куллеруд. Небольшое увеличение содержания серы в пирротине приводит к существенному изменению активности FeS и резкому снижению концентрации железа в равновесном с ним сфалерите, хотя состав последнего практически не отклоняется от линии ZnS—FeS. Г. Куллеруд в своих опытах не учитывал состав пирротина. Именно это, а не «сухой» метод исследования является причиной неправомерности использования его кривой в качестве геотермометра, что совершенно справедливо было отмечено Чернышовым с сотрудниками.

Другим примером влияния незначительных изменений концентрации серы на растворимость в сфалерите является система Zn—Ge—S. При изучении этой системы было установлено, что германий в виде GeS и GeS₂ практически не растворяется в сфалерите. В то же время вдоль линии ZnS—Ge область гомогенности твердого раствора распространяется до 2,5 ат. % германия (Малевский, 1966).

В системе Fe—Ni—S растворимость никеля в пирротине также существенно зависит от соотношения металл — сера. При избытке серы между Fe_{1-x}S и Ni_{1-x}S уже при температуре 300° существует непрерывный ряд твердых растворов. В стехиометрическом же FeS при этой температуре растворяется менее 3% никеля (Naldrett a. o, 1968),

Влияние «третьих» компонентов особенно резко сказывается в двух случаях. Первый из них: соединения двух компонентов образуют непрерывные твердые растворы с «третьим», но мало растворимы друг

в друге. В этом типе систем присутствие «третьего» компонента оказывает положительное влияние на взаимную растворимость первых двух. Примерами могут служить твердые растворы между сульфидами, селенидами и теллуридами в сечениях четверных систем $PbS-PbSe-PbTe$ и $HgS-HgSe-HgTe$ (Малевский, 1963; Малевский и Чжун-Цзя-жун, 1965). После твердых растворов для первой из этих систем показано на рис. 34; как видно, здесь с повышением содержания селена растворимость теллура в галените существенно возрастает.

Второй тип влияния может быть приведен на примере системы $PbS-Bi_2S_3-Tl_2S$ (рис. 35). Предельная растворимость висмута в галените при $830^\circ C$ равна 10 мол. % Bi_2S_3 . При низких температурах она снижается до 2 мол.%. Растворимость таллия в галените очень мала

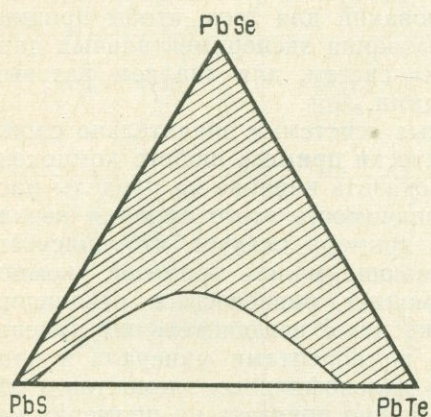


Рис. 34. Система $PbS-PbSe-PbTe$. Заштрихована область твердых растворов

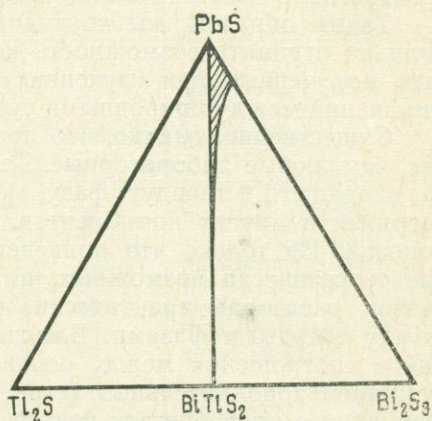


Рис. 35. Система $PbS-Tl_2S-Bi_2S_3$. Заштрихована область твердых растворов

и даже при высоких температурах не превышает 0,5 мол. % Tl_2S . В то же время двойной сульфид $BiTlS_2$, как показало исследование тройной системы (Малевский, 1966), образует непрерывный ряд твердых растворов с галенитом. Таким образом, взаимное влияние таллия и висмута на растворимость их в галените особенно существенно. Однако в случае природного минералообразования оно неравноценно. Присутствие сотых или даже десятых долей процента таллия, что обычно для галенитов, практически не сказывается на растворимости висмута. Вхождение же в галенит таллия, напротив, почти полностью зависит от висмута, поскольку при низких температурах без последнего (или его аналогов) таллий практически не растворим в галените.

Образование твердых растворов между галенитом и двойными сульфидами по схеме, аналогичной описанной, установлено в целом ряде систем: $PbS-AgBiS_2$; $PbS-AgSbS_2$ и др. (Van Hook, 1960; Wernick, 1960; Годовиков, Ненашева, 1969). Непрерывный твердый раствор существует также между ZnS и $CuGaS_2$ (Appel, 1958). Как видно из табл. 63, между ZnS и Ca_2S_3 имеется разрыв смесимости. Таким образом, присутствие меди увеличивает растворимость галлия. Эта система интересна тем, что по аналогии с ней, вопреки данным Куллеруда, можно ожидать существенного влияния меди на растворимость железа в сфалерите.

В заключение приведем два примера взаимных систем. Как было указано в табл. 62, между селенидами и теллуридами свинца и германия существует только ограниченная смесимость. В центральной части взаимной системы $PbSe-PbTe-GeSe-GeTe$ разрыв смесимости исчезает и между $PbSe$ и $GeTe$, несмотря на некоторое различие в струк-

туре, образуется непрерывный твердый раствор (Шелимова, Абрикосов, 1968).

В системе $PbS—PbSe—Bi_2Se_3—Bi_2S_3$ существуют области смежности твердых растворов между аналогичными по составу селенидами и сульфидами и ограниченные — при замещении свинца висмутом. Ширина области твердых растворов висмута в галените остается практически постоянной, вплоть до полного замещения серы селеном (Малецкий и др., 1963). Следует отметить, что это безразличие висмута к составу анионной части весьма благоприятно для использования его содержания в галените в целях геотермометрии.

Примеры, приведенные выше, конечно, не охватывают всех возможных вариантов взаимного влияния примесных компонентов на их растворимость. Однако они показывают, что пределы растворимости только в случае, когда они очень узки, могут существенно измениться под воздействием малых количеств примесей «третьего» компонента, присутствие которого может быть не замечено. На пределы же устойчивости твердых растворов хорошо растворимых в минерале компонентов заметно влияют только существенные количества посторонних примесей, легко выявляемые при анализе минерала. Характер такого влияния разнообразен, но может быть учтен на основании экспериментальных данных.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ МИНЕРАЛОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СОСТАВА КАК МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Физико-химический анализ сводится к изучению особенностей фазовых равновесий и построению диаграмм «состав—свойство», которые наглядно отражают эти особенности (Курнаков, 1940). Значение метода микротвердости, как доступного и надежного метода физико-химического анализа в области металловедения, было показано в работах А. А. Бочвара (1946). В настоящее время метод микротвердости широко используется металловедами для исследования диффузионных слоев, оценки степени внутрикристаллитной ликвиации, анализа фаз и структурных составляющих сплавов, что в целом дает богатую информацию о характере химического взаимодействия и фазовом равновесии в исследуемой системе (Глазов, Вигдорович, 1962; Погодин и др., 1949; Микротвердость, 1951; Методы испытания на микротвердость, 1965).

Минералогии, в отличие от металловедов, имеют дело с природными минералами, являющимися достаточно сложными и обычно неоднородными образованиями. Однако накопленный к настоящему времени фактический материал по исследованию микротвердости изоморфных рядов минералов дает возможность подойти к его интерпретации с точки зрения физико-химического анализа.

В результате детальных работ по изучению микротвердости химически проанализированных минералов, проведенных автором, а также рядом других исследователей, было установлено, что твердость минералов может рассматриваться как функция их состава (Лебедева, 1963; 1965; Joung, Millman, 1964). Поскольку природные минералы многообразны и сложны, и при исследовании их микротвердости на результаты оказывают влияние различные факторы (степень анизотропии твердости, наличие элементов-примесей, дефекты структуры и т. д.), и поэтому необходим специфический подход к каждой определенной группе минералов. В связи с этим была разработана методика исследования зависимости твердости минералов от их химического состава с построе-

нием в конечном итоге диаграмм «состав—твердость» (Лебедева, Ра-
зенкова, 1961; Лебедева, 1963, 1965).

За последние годы исследована микротвердость в зависимости от
состава минералов в следующих изоморфных рядах: колумбит — тан-
талит, ильменорутит — стрюверит, магнетит — хромит, гюбнерит — фер-
берит, клейофан — марматит, теннантит — тетраэдрит, золото — серебро,
платина — ферроплатина. Кроме того, изучена микротвердость не-
которых минералов в зависимости от содержания в них элементов-приме-
сей (в галените — серебра, в касситерите — тантала и ниобия). В ре-
зультате как для изоморфных серий, так и для минералов-концентра-
торов различных элементов-примесей построены диаграммы «состав—

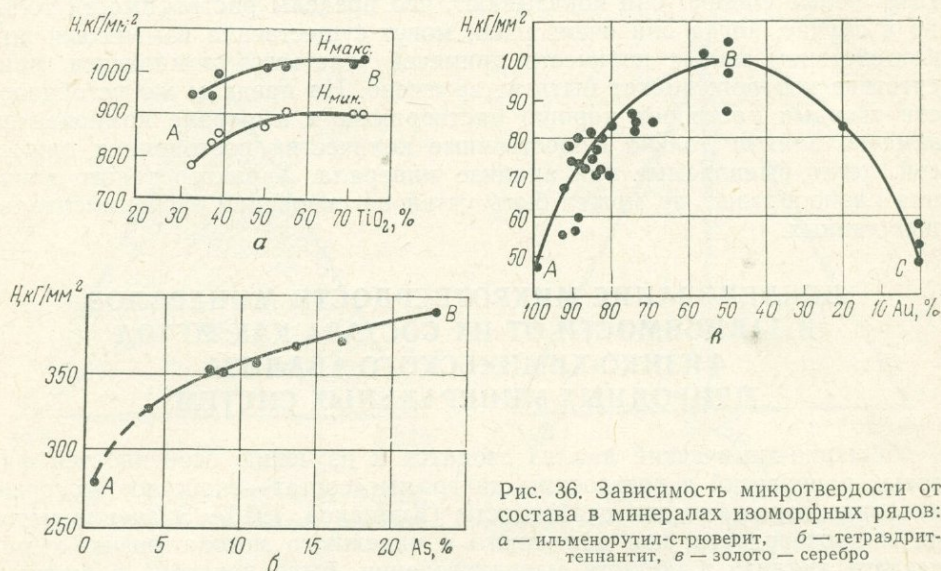


Рис. 36. Зависимость микротвердости от
состава в минералах изоморфных рядов:
а — ильменорутит-стрюверит, б — тетраэдрит-
теннантит, в — золото — серебро

твердость», анализ которых позволил получить некоторые новые дан-
ные об особенностях поведения отдельных минеральных видов в этих
группах.

Комплексное изучение ранее известного и нового эксперименталь-
ного материала позволило провести интерпретацию с позиций физико-
химического анализа. Все диаграммы «состав—твердость» по форме и
характеру можно разделить на четыре типа.

Плавный ход кривых AB на диаграммах зависимости твердости от
состава, построенных для изоморфных рядов минералов ильменору-
тит — стрюверит и тетраэдрит — теннантит, должен, очевидно, указы-
вать на их непрерывность (рис. 36, а, б). Так, в системе ильменорутит —
стрюверит с уменьшением в составе минеральных индивидов содержа-
ния титана, который изоморфно замещается определенным комплексом
элементов (Ta , Nb и Fe), твердость постепенно снижается от ильмено-
рутила ($870\text{—}1030 \text{ кг/мм}^2$) к стрювериту ($770\text{—}1010 \text{ кг/мм}^2$). В изо-
морфном ряду тетраэдрит — теннантит (группа блеклых руд) с увели-
чением в составе минеральных индивидов мышьяка, замещающего сурь-
му, твердость плавно и непрерывно возрастает от 280 кг/мм^2 в тетра-
эдрите до 390 кг/мм^2 в теннантите.

К этому же типу мы относим диаграммы с плавными configura-
циями кривых, имеющих перегиб-максимум в точке B . С позиций фи-
зико-химического анализа такие диаграммы также относятся к непре-
рывным изоморфным рядам (твердым растворам). Мы пока имеем толь-
ко одну диаграмму подобного рода: изоморфный ряд золото — серебро

(Лебедева, 1963; Бадалова, Николаева, 1968). Золото и серебро имеют самую низкую и примерно равную твердость 45—50 кГ/мм² (рис. 36, в). Точка перегиба В на диаграмме отвечает электриту с составом золота 50% и серебра 50% и максимальной твердостью 90—100 кГ/мм².

Второй тип диаграмм «состав—свойство» имеет сингулярные точки, в которых кривые образуют резкие перегибы (максимумы или минимумы) в виде переломов. Это указывает на то, что в данной изоморфной серии в месте перегиба должно находиться соединение определенного состава (минерал), которое, по-видимому, является конечным и начальным членом двух сопредельных изоморфных рядов.

К этому типу диаграмм мы относим исследованный совместно с О. Е. Юшко-Захаровой ряд платина — ферроплатина*. На диаграмме «состав—твердость» (рис. 37) выделяется резкий максимум в точке В, отвечающий поликсену с самой высокой твердостью ($H_{\text{ср}}=470$ кГ/мм²), и составом: платина 91,5% и железо 9,5%. Это соединение можно считать началом изоморфного ряда поликсен — ферроплатина (BC), так как в данном интервале на диаграмме «состав—твердость» фиксируется плавная кривая с понижением твердости от поликсена ($H_{\text{ср}}=470$ кГ/мм²) до ферроплатины с $H_{\text{ср}}=231$ кГ/мм² (Юшко-Захарова, Лебедева, 1970). Левая ветвь диаграммы АВ, включающая интервал от самородной платины до «поликсена», находящегося в сингулярной точке В, слабо изучена из-за недостатка в нашем распоряжении природных образцов платины с содержанием железа от 0 до 7%. Изучить структурные параметры у образцов, соответствующих на диаграмме в точке перегиба В, пока не представилось возможным из-за обилия в них микровключений минералов иридия. Необходимо отметить, что система платина—железо ранее изучалась на искусственных сплавах, где при помощи рентгеноструктурного анализа в ней был намечен разрыв смесимости в интервале 7—9% (Хансен, Андерко, 1962). Эти данные совпадают с нашими исследованиями для природных образцов.

Третий тип диаграмм «состав — твердость» объединяет сложные графические зависимости, состоящие из плавных кривых и сопряженных с ними отрезков прямых. Сингулярные точки в этих случаях, т. е. точки сочленения кривой и прямой, указывают на прерывистость изоморфного ряда. Кривые на диаграммах, очевидно, должны соответствовать участкам ряда минералов с изоморфными замещениями. Там, где на диаграмме изменение свойства от состава фиксируется отрезком прямой, вероятней всего находится тонкая механическая смесь, образовавшаяся в результате распада твердого раствора. Вообще на всех «отклонениях», наблюдаемых на графиках «состав—свойство», необходимо фиксировать внимание, так как они могут указать на те или иные изменения, происшедшие в данной изоморфной минеральной группе.

Так, на диаграмме «состав—твердость», построенной для изоморфного ряда колумбит — танталит, устанавливается сложная графическая

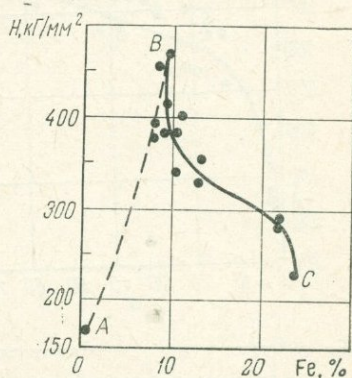


Рис. 37. Зависимость микро-твердости минералов ряда платина — поликсен — ферроплатина от содержания в них железа.

* Материал для исследования был представлен в виде полированных брикетов из мелких зерен; определение состава проводилось на микроанализаторе УХА-3А.

зависимость, состоящая из прямой *BC* (в средней части графика) и сопряженных с нею двух кривых *AB* и *CD* (рис. 38, а). Такой тип диаграммы указывает, очевидно, на разрыв в непрерывности изоморфного ряда. Левая ветвь *AB* соответствует существованию твердого раствора в области состава Ta_2O_5 от 0 до 20%. Следующий участок *BC* — прямой отрезок (Ta_2O_5 от 20 до 70%) — указывает, по-видимому, на образование тонкой механической смеси двух компонентов (танталитовых и колумбитовых разностей), образовавшейся в результате распада твердого раствора. Конечная ветвь *CD* слабо изучена из-за недостатка

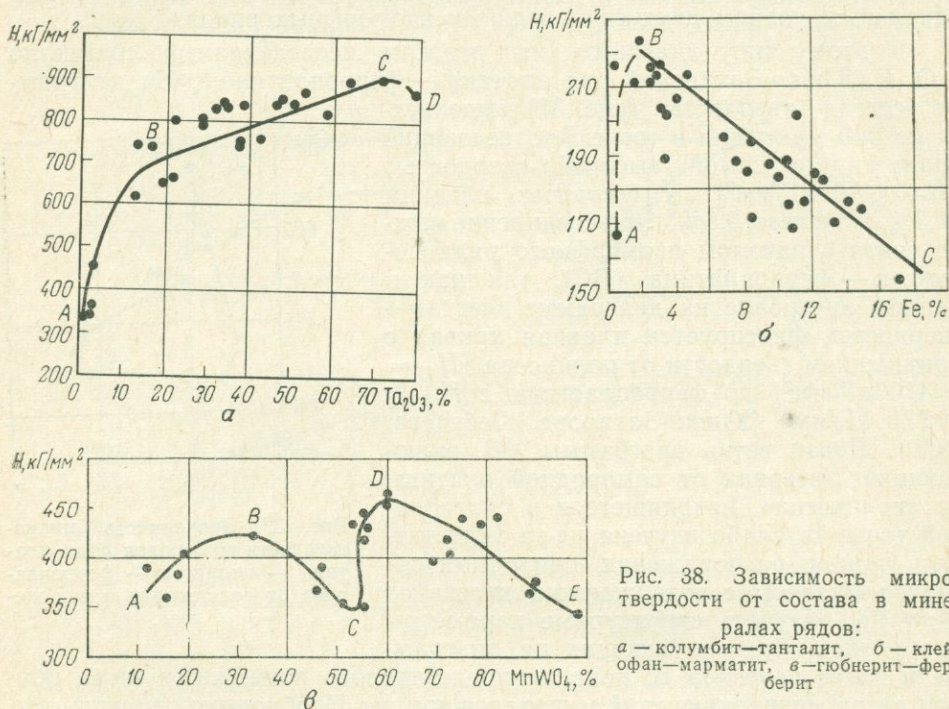


Рис. 38. Зависимость микро- твердости от состава в мине- ралах рядов: а — колумбит—танталит, б — клей- офан—марматит, в — гюбнерит—фер- берит

образцов данного состава. Предположительно на этом участке также должна существовать область твердого раствора. Электронномикроскопические исследования образцов, соответствующих по составу отрезку прямой *BC* на рассматриваемой диаграмме, подтвердили наличие в них структур распада твердого раствора (Лебедева, Беляева и др., 1968).

На диаграмме «состав—твердость» для сфалеритов (рис. 38, б), построенной с учетом последних экспериментальных данных Т. Н. Шадлун (1969), наблюдается один резкий максимум в области содержания железа (~2—3%). Характер левой ветви графика (*AB*) недостаточно четко вырисовывается, а правая ветвь выражена в виде отрезка прямой, указывающей, вероятно, на существование механической смеси двух компонентов. Под микроскопом в этих образцах сфалеритов фиксируется большое количество эмульсионных выделений халькопирита.

Изоморфный ряд гюбнерит—ферберит исследовался Янгом и Милманом (Joung, Millman, 1964), а также И. Е. Максимюк (1971). Ими была установлена сложная зависимость твердости от соотношений между $MnWO_4$ и $FeWO_4$ (рис. 38, в). При исследовании образцов с помощью электронно-рентгеновского микроанализатора был установлен микропятнистый и микрizonaльный характер распределения железистых и марганцевистых разностей в зернах размером менее 1 мм. В электронном микроскопе на репликах с этих же образцов наблюдались структуры распада твердого раствора (Максимюк, 1971). Эти данные, а также сложный характер графика, вероятней всего, указывают на от-

существование полной изоморфной смешимости в ферберит-гюбнеритовой серии.

К четвертому типу диаграмм можно отнести графики зависимости микротвердости от содержания элементов-примесей в минералах. В качестве примера могут служить диаграммы «состав—твердость», полученные для галенитов и касситеритов.

При анализе графика «состав—твердость», построенного для образцов касситерита в зависимости от содержания в нем примесей тантала и ниобия (Максимюк, Лебедева, 1968), наблюдается уменьшение микротвердости (от 1417 до 1104 кг/мм²) при увеличении в образцах пятиокисей тантала и ниобия от 0,0 до 0,1—0,2% (рис. 39, а; левая

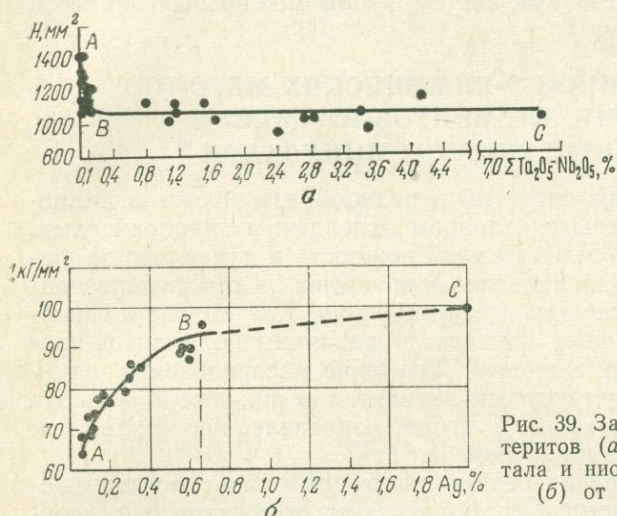


Рис. 39. Зависимость микротвердости касситеритов (а) от содержания примесей тантала и ниобия и микротвердости галенитов (б) от содержания примеси серебра.

часть графика). Далее, в правой части диаграммы график имеет вид прямой *BC*, почти параллельной оси абсцисс (оси содержаний *Ta* и *Nb*). Из этого можно сделать вывод, что изоморфизм тантала и ниобия с оловом в касситеритах ограничен и возможен только примерно до 0,1—0,2% суммы их пятиокисей. Этот предел насыщения на рассмотренной диаграмме фиксируется точкой перегиба *B*. При дальнейшем насыщении касситеритов танталом и ниобием последние в решетку касситерита, вероятно, не входят, а образуют собственные соединения, фиксируемые в виде микровключений собственных минералов. Поэтому микротвердость исследованных касситеритов с содержанием суммы пятиокисей тантала и ниобия от 0,1—0,2 до 7,6% практически не менялась, а оставалась в пределах 1124—1173 кг/мм². Исследования И. Е. Максимюк подтвердили наличие в этих образцах микровключений собственных минералов тантала и ниобия размером в тысячные доли миллиметра, а также субмикровключений в виде продуктов распада твердого раствора. Последние обнаружены с помощью электронного микроскопа (Максимюк, Лебедева, 1968).

Диаграмма «состав—твердость», полученная для серии галенитов с различным содержанием в них примеси серебра (от 0 до 2%), также состоит из двух частей: кривой *AB* и прямой *BC* (рис. 39, б). Кривая *AB* отвечает ряду образцов галенитов, у которых микротвердость повышается (от 64 до 95 кг/мм²) в зависимости от увеличения в них изоморфной примеси серебра в пределах от 0 до 0,6—0,7% (Лебедева, 1963; Мозгова, 1966). При дальнейшем увеличении серебра от 0,6 до 2% микротвердость повышается лишь незначительно (до 100 кг/мм²); на графике эта зависимость условно выражена отрезком прямой *BC*. В образцах галенита с содержаниями серебра более 0,6—0,7% в микроскопе

отраженного света постоянно наблюдаются микровключения серебро-содержащих минералов. Следовательно, точка перегиба *B* на рассматриваемой диаграмме может указывать на предел изоморфного вхождения примеси серебра в галенит.

Таким образом, на основании рассмотренного экспериментального материала можно заключить, что метод микротвердости является одним из перспективных методов физико-химического анализа в приложении к исследованию природных минеральных систем.

Настоящую работу нужно рассматривать как первый опыт в этой области. В дальнейшем необходимо экспериментальные исследования по микротвердости природных минералов проводить параллельно с изучением аналогичных искусственных систем, чтобы можно было вывести более строгие закономерности.

ВОЗМОЖНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ГИПЕРГЕННЫХ РУДАХ И МИНЕРАЛАХ

Гипергенные руды имеют сложный и разнообразный состав. Минералогически они представлены в основном окислами и гидроокислами, сульфатами, карбонатами и силикатами. Сложность и изменчивость физико-химических условий в зонах окисления влечет за собой образование самых разнообразных текстур и структур руд. Как правило, гипергенные руды содержат большое количество различных элементов-примесей, в том числе и редкие элементы. Изучение распределения, аккумуляции и формы нахождения малых элементов в них имеет большое научное и практическое значение и играет определенную роль при оценке первичных руд на редкие элементы.

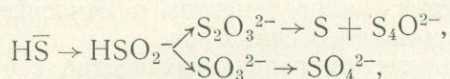
Исследование распределения редких элементов в окисленных минералах, воспроизведение процесса их аккумуляции и установление формы нахождения редких элементов в гипергенных образованиях, а также имитация окисления гипогенных минералов-носителей этих элементов тесно связаны с решением одной и той же задачи — минералогическим изучением состояния элементов в гипергенных образованиях. Для полного освещения всех перечисленных вопросов необходимо комплексное исследование окисленных руд различными оптическими, физическими и физико-химическими методами. В последнее время физико-химические методы получили положительную оценку со стороны многих исследователей.

Процессы окисления сульфидов редких элементов и сульфидов их носителей протекают в природе под влиянием целого ряда естественных агентов. Имитация этих процессов в лабораторных условиях чаще всего производится действием кислорода; гораздо реже для этих целей используются озон, перекись водорода, микробиологическая среда. Необходимо иметь в виду также, что в природных условиях выветривание происходит под воздействием и других агентов, среди которых особое место занимают углекислота и различные органические соединения, постоянно формирующиеся в почвах и оказывающие воздействие на первичные руды и минералы. Особый интерес представляет исследование тех минеральных природных и искусственных новообразований, которые возникают в результате изменения исходного материала.

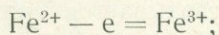
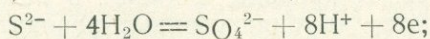
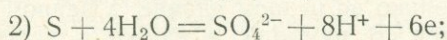
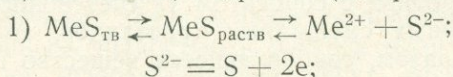
Обычно опыты по окислению минералов кислородом ведутся в приборе, сконструированном Я. И. Ольшанским (Гинзбург, Ольшанский, Беляцкий, 1961); существует и другой метод — циркуляционный, при использовании которого берется гораздо меньшая навеска минерала.

По поводу механизма окисления минералов вообще и сульфидов в частности имеется несколько точек зрения. Ряд авторов (Плаксин, 1950) считает, что сначала происходит сорбция кислорода сульфидом,

затем начинается химическое взаимодействие молекулярного кислорода с минералом. Это приводит к образованию окисленных минералов, в ряду которых конечным продуктом является сульфат. В водной среде в результате гидратации на поверхности сульфидов образуются защитные пленки, замедляющие или останавливающие процесс растворения. А. Н. Жданова (1954) считает, что окисляющее действие оказывает не кислород, а вода: $\text{MeS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Me}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S}$; в дальнейшем H_2S окисляется кислородом в сульфат. Механизм окисления гидросульфидных ионов (Щукарев и др., 1931; Иллювиева, 1946; Левченко, Макарова, 1950; Гинзбург, Ольшанский, Беляцкий, 1961) выглядит следующим образом:



хотя и у перечисленных авторов отмечаются некоторые расхождения по поводу присутствия того или иного промежуточного соединения. Имеется также мнение, что процесс окисления сульфидов идет в три стадии: растворение, окисление, гидролиз (Доброхотов, 1959):



Определенный интерес представляет гипотеза Н. Н. Семенова (1954) о роли радикалов в процессе окисления сульфидов, которая кратко сводится к следующему. Атомы кислорода и серы обладают двумя неспаренными электронами ($=\text{O}$ и $=\text{S}$), называемыми «радикалами». Такие атомы, особенно атом кислорода, являются весьма активными. Химически сама по себе молекула кислорода инертна и не диссоциирует на ионы. Поэтому легкость вступления молекулы кислорода в реакцию окисления объясняется свойствами активного радикала атома кислорода. Для образования радикалов и соответственно реакции окисления должны быть созданы определенные условия. Окисление H_2S в газовой среде происходит по следующей монарадикальной цепи: $\text{OH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \dot{\text{H}}\text{S}$ (монарадикал), $\dot{\text{H}}\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \dot{\text{S}}\text{O}$ (бирадикал), $\dot{\text{S}}\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \dot{\text{O}}$, $\dot{\text{O}} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{OH} + \dot{\text{H}}\text{S}$. Образование радикалов идет и в жидкой среде, но с меньшей скоростью. В водных растворах при наличии электролитической диссоциации ионные реакции являются господствующими. Наличие растворителя, в частности воды, затрудняет процесс распада молекул растворенного вещества на радикалы и уменьшает скорость цепных реакций. Однако, как справедливо считают И. И. Гинзбург и др. (1961), в опытах окисления, где исследователь имеет дело с раствором и мелким порошком сульфида, наряду с ионными реакциями происходит и образование радикалов. Поэтому отдача или принятие электронов в силу существующей разности потенциалов между жидкостью и твердым веществом может иметь большое значение. Генераторами свободных радикалов, как указывают названные авторы, могут явиться дефекты на поверхности сульфидов.

Микроэлементы, высвободившиеся при окислении и растворении сульфидов, поступают в гипергенные воды и мигрируют с ними. Крайне низкие содержания редких элементов, находящихся в растворенной форме в поверхностных водах, объясняются явлениями их соосаждения с природными коллекторами. Как правило, растворенные соединения

редких элементов устойчивы в кислой среде. В слабокислых, нейтральных и слабощелочных условиях, которые как раз характерны для поверхностных вод, идут процессы соосаждения микроэлементов, приводящие к их выводу из мигрирующих растворов. Осаждение элементов из вод вызывается целым рядом химических явлений.

Вопрос о механизме аккумуляции редких элементов в гипергенных образованиях является одним из основных в проблеме изучения их поведения в процессе гипергенеза. Свойства соосаждения элементов в различных средах и механизм их соосаждения характеризуют прочность связи элементов с коллекторами и ту форму, в которой они осаждаются на них, а также отражают благоприятные условия для максимального соосаждения микроэлементов и относительной обогащенности и обедненности ими гипергенных вод.

Глубина проникновения подвижных частиц сорбтива в коллектор, а также характер взаимодействия компонентов в этих процессах определяют различные формы соосаждения. Физическое явление, происходящее на границе раздела твердой и жидкой фаз, называется адсорбцией. Если кроме физического явления идет процесс химического взаимодействия сорбтива с сорбентом за счет ионного обмена или образования изоморфных смешанных кристаллов, то происходит хемосорбция. Таким образом, сорбирующееся вещество претерпевает химическое изменение только во втором случае, в первом же его химическая природа не меняется. В природе, а также в лабораторной практике обычно осуществляются комбинированные варианты, когда часть адсорбированного вещества связывается сравнительно слабо, а другая часть — связана с коллектором прочно. Проведение экспериментов в этой области исследований — дело простое, но крайне кропотливое. Интерпретация же получающихся опытных данных требует глубоких химических знаний.

Явление соосаждения изучалось многими исследователями (Хан, 1947; Пушкарев, 1956; Троицкий, 1956; Хлопин, 1957). Считается, что веществами, способными активно поглощать и обменивать ионы, являются гели кремнезема, глинозема, гидроокислы железа, марганца и алюминия, органические вещества и др. Имеются различные мнения по поводу механизма соосаждения микроэлементов с коллекторами. Так, закономерности соосаждения на гидроокислах железа объясняются чаще всего двумя возможными механизмами: 1) наличием функциональных групп H^+ и OH^- , способных к обмену; 2) наличием ионов Fe^{3+} и FeO^+ , обуславливающих положительный заряд гидроокиси. Природа потенциалопределяющих ионов даже наиболее изученной гидроокиси железа является до сих пор спорной. Особый интерес представляет объяснение механизма соосаждения элементов с гидроокислами с точки зрения полимеризационной теории, состоящей вкратце в следующем. При повышении рН среды происходит гидролиз многих, особенно многозарядных катионов; в результате гидролиза образуются полиядерные комплексы, в которых ионы металлов связаны оловыми группами. Гидролиз и оляция могут привести к образованию полимеров; в результате гидролиза и полимеризации появляется осадок гидроокиси. Имеющиеся на поверхности гидроокиси железа оловые мостики и гидроксогруппы способны координационно присоединять и сравнительно простые и полиядерные катионы (Новиков, 1962). В конце концов на поверхности носителя может возникнуть слой координационно соосажденных полимерных ионов сорбтива, связанных оловыми группами; а это фактически приводит к образованию поверхности, соответствующей новой гидроокиси.

В процессе диагенетических преобразований ранее аккумулярованные в той или иной форме вещества претерпевают изменения, меняя свою форму нахождения. Выяснение формы нахождения редких эле-

ментов в гипергенных породах, рудах и минералах связано с проведением другого комплекса экспериментальных работ, а именно, фазового химического анализа и электродиализа. Имеются все основания считать, что наиболее достоверные и надежные результаты дает в этом плане фазовый химический анализ; при его правильном использовании возможно раздельно выделить несколько самостоятельных форм соединений одного и того же элемента в руде или породе.

Работы по фазовому разложению минералов неорганическими и органическими реагентами проводились многими исследователями и дали весьма ценный материал, позволяющий подойти в известной мере к распознаванию различных форм нахождения элементов (Доливо-Добровольский, 1947; Морачевский, 1962; Филиппова, 1963 и др.). Фазовый химический анализ основан на различном отношении соединений изучаемого элемента к действию того или иного растворителя (вода, минеральные кислоты, растворы солей, органические жидкости); при этом одни минеральные компоненты переходят в различной степени в раствор, другие же остаются в нерастворившейся части.

Проведение фазового анализа изобилует многочисленными трудностями, но самой сложной задачей является подбор селективного растворителя, переводящего полностью в раствор один минерал и не затрагивающего другие. Фазовый анализ носит специфические черты в каждом конкретном случае его применения, обусловленные в первую очередь химическими свойствами разделяемых минеральных соединений. Успешное решение поставленных перед этим методом задач определяется правильным выбором и целесообразным комбинированием возможных схем анализа, а также тщательным учетом индивидуальных особенностей исследуемых руд. Необходимо подчеркнуть, что технологические схемы анализа, разработанные для производственных продуктов, только с большой осторожностью могут быть использованы геохимиками для изучения формы нахождения микроэлементов в рудах и породах.

Использование электродиализа, сочетающего процессы электролиза, диализа и электроосмоса, дает результаты более ограниченного характера. Определяющим электродиализ явлением является проникновение ионов в электрическом поле через капиллярную систему мембран (Рожкова, Серебрякова, 1953). Под влиянием электрического поля ионы, поступившие в электролит средней камеры из исследуемого объекта, переносятся соответственно в катодит и анолит, характеризуя комплекс элементов, прочно связанных с минералом-носителем. Дальнейшее ведение электродиализа приводит к постепенному разрушению самого минерала и одновременно удалению из него как основных компонентов, так и изоморфных примесей, а также к переходу в раствор и далее в электродные камеры труднорастворимых самостоятельных минеральных образований микроэлементов. Поэтому для разрешения вопроса о форме нахождения элементов в руде (минерале, горной породе) необходимо проследить за кинетикой перехода в электродные камеры ионов изучаемого металла, а также ионов, входящих в состав решетки компонента-носителя.

Таким образом, использование этого метода дает ответ о наличии сорбированного комплекса элементов-примесей, которые прочно связаны с минералом-носителем и легко удаляются из него под действием электрического тока без разрушения кристаллической решетки минерала. Элементы, находящиеся в виде изоморфной примеси или самостоятельных минеральных выделений, также могут быть изучены с помощью электродиализа, но для этого требуется проведение гораздо более длительного опыта. Поэтому целесообразно рекомендовать проведение электродиализа в случае изучения сорбированных элементов или

при наличии легкорастворимых минералов микроэлементов (Разенкова, 1963).

Кроме того, электродиализ помогает в деле установления возможной формы нахождения микроэлементов в естественных и синтетических растворах. При проведении экспериментальной работы по изучению геохимических и минералогических особенностей редких элементов в зоне гипергенеза обе эти задачи обычно тесно связаны между собой. Хотя метод электродиализа не дает точной характеристики присутствующих в том или ином растворе простых и комплексных ионов, но по перенесению их под действием электрического тока в катодное или анодное пространство можно судить о возможной ионной форме исследуемых элементов.

Еще более частный ответ дает применение диализа без наложения электрического тока: установление присутствия коллоидной формы элемента в растворе. Через полупроницаемые мембраны из целлофана или пергамента с мельчайшим радиусом пор (для целлофана 16—20 Å) проникают только вещества в истинно растворенном состоянии, т. е. в виде простых и комплексных ионов. Коллоидные частицы, имеющие размер более диаметра пор, не проникают через указанные мембраны. Поэтому в случае выравнивания концентраций элемента в диализате и окружающей среде можно предполагать наличие вещества в растворе в ионной форме; в противном случае справедливо предположение о присутствии коллоидного вещества.

Аналогичные результаты для изучения форм присутствия ионов в растворе дает применение хроматографического метода исследования. Использование ионообменных колонок основано на установлении ионообменных равновесий (частный случай общих ионных равновесий в растворе) типа $[R\text{SO}_3\text{K}_I] + \text{K}_{II}^+ \rightleftharpoons [R\text{SO}_3\text{K}_{II}] + \text{K}_I^+$ между ионитом и растворенным веществом (Самуэльсон, 1966). Реакции обмена ионов в большинстве случаев являются обратимыми, что важно для регенерации ионитов. Степень обмена ионов зависит от большого числа параметров: природа ионогенных групп, емкость ионита, концентрация раствора, pH и др. Решающее влияние на ионообменные свойства ионита оказывает природа фиксированного иона; им у катионитов может быть $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{O}^-$, а у анионитов $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{N}^+$, $\equiv\text{S}^+$ и др.

Не вдаваясь в подробности механизма действия ионитов, отметим, что пропускание природных гипергенных вод и искусственных растворов через колонку со смолой приводит к осаждению ионов, противоположно заряженных по сравнению с фиксированными ионами селективной смолы.

Итак, каждый из описанных методов исследования дает вполне конкретные ответы на стоящие перед исследователем задачи. Так, опыты по окислению сульфидов иллюстрируют склонность минералов редких элементов или их носителей к окислению, разложению и переходу в раствор слагающих их компонентов. Экспериментальные работы по соосаждению редких элементов с природными гипергенными коллекторами свидетельствуют о механизме и форме их осаждения. Проведение фазового химического анализа и электродиализа освещает ту форму, в которой находятся в окисленной руде, минерале или породе интересующие исследователя элементы. Использование электродиализа, диализа и ионитов помогает в решении вопроса о форме нахождения элементов в гипергенных растворах. Комплексное использование этих физико-химических методов исследования дает довольно полное освещение минералого-геохимического состояния редких элементов в процессах гипергенеза.

Сказанное можно проиллюстрировать некоторыми последними экспериментальными данными, полученными нами при выяснении поведения ртути в гипергенном процессе в различных месторождениях. Так,

опыты по окислению киновари — основного гипергенного минерала ртути — различными агентами (кислород, перекись водорода, сульфат железа) свидетельствуют о возможности окисления этого довольно устойчивого минерала. Присутствие в системе каждого из перечисленных реагентов не только значительно повышает выход ртути в раствор по сравнению с чистыми водными вытяжками, но и приводит к образованию сульфата и окиси ртути. Эти новообразования подтверждаются рентгеновским методом и фазовым химическим анализом. Интересно отметить, что сульфат ртути образуется в случае окисления киновари сульфатом железа, а окись ртути — кислородом и перекисью водорода.

Воспроизведение процесса аккумуляции ртути на наиболее распространенных гипергенных коллекторах (гидроокись железа, окислы марганца) показывает легкую ее соосаждаемость с ними практически на 100%. Причем как в том, так и в другом случае соосаждение, по-видимому, происходит в виде самостоятельных минеральных выделений ртути. Этими образованиями в случае сульфатной среды в экспериментах являются скорее всего сульфат или основной сульфат ртути, возможно также ее окись. При осаждении ртути на окислах марганца возможно образование не только самостоятельного ртутного минерала, но и ртуть-марганцевого соединения за счет химической реакции между этими элементами.

Разработанная и примененная нами схема фазового химического анализа для естественных ртутьсодержащих гипергенных минералов показала следующее. Основными фазами, присутствующими в различных гипергенных минералах месторождения Хайдаркан (Средняя Азия), являются металлическая ртуть и киноварь, переходящие при фазовом анализе в селективные растворители, соответственно — азотную кислоту и царскую водку. В некоторых исследованных образцах обнаружено также небольшое количество сульфата ртути (селективный растворитель на него — хлорид натрия) и окиси ртути (растворитель — соляная кислота). В отличие от сказанного, для фиброферритов месторождения Пламенное (Чукотка) сульфатная фаза составляет основную форму нахождения ртути. Проведение электролиза в целях выяснения формы нахождения ртути в гипергенных минералах, к сожалению, не удалось осуществить из-за ее больших потерь в процессе опыта. Очевидно, в условиях эксперимента шло восстановление ртути до металлического состояния либо протекала химическая реакция с платиной электродов до образования труднорастворимой амальгамы.

Результаты применения ионитов для выяснения формы присутствия ртути в искусственных сульфатных и хлоридных растворах свидетельствуют о наличии в них как анионных, так и катионных и ионных комплексов.

МЕТОДЫ ПЛАМЕННОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Методы пламенной фотометрии за последние 10 лет завоевали одно из ведущих мест в аналитической химии. Это объясняется простотой спектроскопических измерений, надежностью выполнения анализов и возможностью охвата широкого круга элементов. Практически все элементы Периодической таблицы Менделеева, встречающиеся в природных образцах, могут определяться методами пламенной фотометрии. Однако эффективность определения для многих элементов еще недостаточно высока. Сложность химической подготовки проб в ряде случаев сводит на нет преимущества метода.

Исследования по пламеннофотометрическим методам анализа ведутся во всех странах мира. Огромное число работ, проведенных и проводимых в этой области, в основном посвящены аппаратурным возможностям метода на чистых растворах. Методические разработки с учетом влияния состава анализируемых образцов на результаты анализа относятся большей частью к малокомпонентным объектам — сплавам, биологическим жидкостям, природным водам. Значительно меньше работ посвящено исследованию возможностей пламеннофотометрических методов анализа применительно к минеральному сырью. Между тем из-за сложности природных объектов данных, характеризующих только аппаратурные возможности метода, в этом случае оказывается недостаточно. Чувствительность метода зависит от состава пробы и может меняться от образца к образцу. Известно, например, что чувствительность определения цезия и рубидия в присутствии калия увеличивается; резко уменьшается чувствительность определения кальция, стронция и бария в присутствии алюминия. Недостаток данных по влиянию посторонних элементов приводит к неоправданно жестким требованиям к химической подготовке проб. При анализе редкоземельных элементов, например, все рекомендации по пламеннофотометрическому определению даются применительно к химически чисто выделенной сумме РЗЭ. Это тормозит внедрение пламеннофотометрических методов определения редкоземельных элементов в практике анализа геологических образцов — выделение чистой суммы редких земель является самой трудоемкой операцией определения этих элементов любым другим методом (рентгеноспектральным, хроматографическим и т. д.).

В работах, выполненных в Лаборатории физико-химического анализа ИМГРЭ, основное внимание уделено изучению химических и физико-химических аспектов проблемы повышения эффективности эмиссионных методов анализа. Исследовались влияние сопутствующих элементов на интенсивность излучения определяемого элемента в пламени, а также возможности регулирования этого влияния путем воздействия на происходящие в пламени процессы химическими и температурными факторами. В ходе исследований были получены новые данные о закономерностях влияния элементов в пламени на интенсивность излучения

щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов. На основе этих данных выработаны методические рекомендации, уточняющие оптимальные температурные и химические условия определения перечисленных элементов.

Щелочные элементы

Важнейшей задачей, связанной с применением метода фотометрии пламени к определению щелочных элементов в горных породах, рудах и минералах, является устранение условий ионизации, снижающей концентрацию атомов определяемого элемента и интенсивность их свечения в пламени. Одним из путей ограничения вредного влияния, оказываемого ионизацией на интенсивность излучения, является введение в пламя одновременно с определяемым элементом больших количеств калия или другого легко ионизирующегося элемента (не определяемого) в виде раствора солей (Фабрикова, 1959; Боровик-Романова, 1961). При этом в пламени образуется большое количество свободных электронов, препятствующих ионизации атомов определяемого элемента. Эффективность этого метода была доказана при разработке высокочувствительных методик анализа минерального сырья, а сам метод получил название метода буферирования (Фабрикова, 1960; Боровик-Романова, 1965).

Существует и другой путь подавления процесса ионизации — снижение температуры пламени. Некоторые авторы в этой связи рекомендуют применять для определения рубидия и цезия низкотемпературное пламя, например, пламя природного газа с воздухом (Полужток, 1967). Изменение температуры, однако, сказывается не только на степени ионизации атомов определяемого элемента, но и на интенсивности их перехода в возбужденное состояние. Эти два фактора, связанные с изменением температуры, по своему влиянию на чувствительность метода пламеннофотометрического определения элементов являются конкурирующими. Результирующий эффект изменения температуры пламени применительно к щелочным элементам заранее предсказать трудно. Литературные данные по этому вопросу являются неполными и в ряде случаев противоречивыми. Необходимы экспериментальные исследования в условиях, исключающих все привходящие факторы, а также выяснение роли, которую играет введение буфера при различных температурах пламени.

Нами сравнивалась в одинаковых аппаратурных условиях интенсивность излучения цезия, рубидия, калия, натрия и лития в двух различных пламенах — смесях воздуха с ацетиленом (2125°С) и с природным газом (1840°С). Изменение интенсивности излучения элементов при переходе от одного пламени к другому, вызванное изменением количества подаваемого в пламя через горелку раствора, учитывалось путем пропорционального пересчета к одной и той же скорости подачи раствора в пламя. Отдельные точки концентрационных кривых для различных пламен, соответствующие одной и той же концентрации определяемого элемента в растворе, многократно проверялись относительно друг друга в серии одновременных измерений. Концентрационные кривые буферированных растворов строились по разностям показаний прибора, полученных при фотометрировании определяемого элемента в растворе с буфером и раствора одного буфера. Анализ полученных данных показывает не только количественное, но и качественное различие в поведении различных щелочных элементов при одних и тех же условиях фотометрирования пламени.

При отсутствии буфера для легко ионизирующихся элементов рубидия, цезия и калия (на примере цезия, рис. 40) влияние температуры в большей степени сказывается на процессе ионизации, чем на процес-

се перехода атомов этих элементов из основного состояния в возбужденное. С ростом температуры интенсивность излучения этих элементов падает. В ацетиленовом пламени она меньше, чем в пламени природного газа, для цезия в 2 раза, для рубидия в 1,8 раза, для калия в 1,5 раза. Для менее ионизирующихся элементов натрия и лития (рис. 41) изменение температуры в большей степени сказывается на процессе возбуждения атомов: при переходе от пламени природного газа к ацетиленовому интенсивность излучения этих элементов возрастает. Возрастание для лития (58 раз) обусловлено не только больцмановским фактором, но и полнотой атомизации.

При наличии буфера, подавляющего процесс ионизации определяемого элемента в пламени, качественное различие в поведении раз-

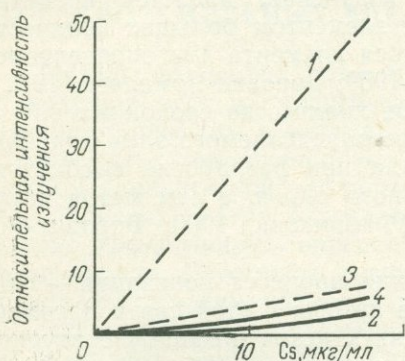


Рис. 40. Концентрационные кривые цезия.

1—2 — в ацетилене: 1 — с буфером, 2 — без буфера; 3—4 — в природном газе: 3 — с буфером, 4 — без буфера

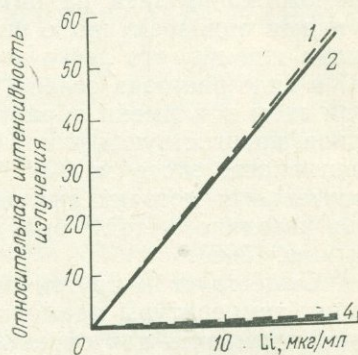


Рис. 41. Концентрационные кривые лития.

1—2 — в ацетилене: 1 — с буфером, 2 — без буфера; 3—4 — в природном газе: 3 — с буфером, 4 — без буфера

личных щелочных элементов исчезает. Интенсивность излучения всех пяти элементов в этом случае при переходе от пламени природного газа к ацетиленовому возрастает для цезия в 7,5 раз, для рубидия в 4 раза, для калия в 1,2 раза, для натрия в 4 раза, для лития в 58 раз. Следует отметить, что на интенсивность излучения натрия и лития буферирование практически не влияет.

Полученные результаты подтверждают предположение о том, что главным препятствием для увеличения интенсивности излучения щелочных элементов в пламени путем использования высокотемпературных пламен является процесс ионизации этих элементов и что возможности уменьшения оказываемого этим процессом вредного влияния на интенсивность излучения щелочных элементов методом буферирования еще не исчерпаны. Дальнейшие исследования в этом направлении могут привести к значительному выигрышу в чувствительности определения таких элементов, как цезий и рубидий, судя по результатам, получаемым для лития, по крайней мере на порядок. В настоящее время для достижения большей чувствительности пламеннофотометрического определения щелочных элементов следует рекомендовать применение высокотемпературного пламени ацетилен — воздух с введением (для Cs, Rb, K) буфера.

Щелочноземельные элементы

Преимущества метода пламенной фотометрии — высокая чувствительность и специфичность, имеющие место при анализе минерального сырья на щелочные элементы в равной степени сохраняются при опре-

делении кальция и стронция. Однако внедрение пламеннофотометрических методов определения кальция и стронция происходило медленнее, чем щелочных элементов. Причина заключается в сложности химической подготовки проб. Методика пламеннофотометрического определения щелочноземельных элементов содержит в себе такую длительную и требующую высокой химической квалификации исполнителя операцию, как отделение алюминия с суммой полуторных окислов. Присутствие алюминия мешает определению щелочноземельных элементов, которые образуют с алюминием в пламени прочные неизлучающие свет соединения (Полужков, 1967). Изученная нами количественная характеристика этого эффекта в ацетилено-воздушном, водородно-кислородном пламени и в пламени природного газа показывает, что независимо от характера используемого пламени наступает момент практически полного гашения излучения кальция и стронция алюминием. В пламени природного газа и водорода это наблюдается при содержании алюминия примерно равном (в весовом отношении), а в пламени ацетилен — воздух несколько больше, чем содержание стронция и кальция.

Измерения кальция и стронция в таких природных объектах, как силикатные минералы и породы методом пламенной фотометрии, считались невозможными без отделения алюминия, содержание которого в указанных объектах может в тысячу раз превышать содержание стронция и в сотни раз содержание кальция. В последние годы, однако, были опубликованы работы (Лебедев, 1959; Dinnin, 1960), указывающие на возможность снятия влияния алюминия путем введения в пламя избыточных количеств веществ, более активно, чем кальций и стронций, связывающих алюминий; эти вещества называются «восстановителями» излучения (Dinnin, 1960). К числу таких восстановителей относятся соли редкоземельных элементов лантана, празеодима и неодима.

Нами изучено восстанавливающее действие лантана на излучение кальция и стронция в присутствии больших количеств алюминия (1000—4000 мкг/мл), наиболее часто встречающихся при анализе природных силикатных объектов. Измерения проводились на пламенном фотометре, собранном на основе спектрографа ИСП-51 с приставкой ФЭП-1, фотоумножителем ФЭУ-51 с самопишущим потенциометром ПС 1-02. В качестве горючего для пламени использовались смеси: природный газ — воздух, ацетилен — воздух и водород — кислород. Излучение кальция (422,7 мкм) и стронция (460—97 мкм) замерялось в водных растворах хлористого кальция и стронция с введением в эти растворы хлористого лантана и в водных растворах хлористого кальция или стронция с добавками хлористого алюминия и хлористого лантана. Концентрации растворов щелочноземельных элементов и алюминия соответствовали соотношению этих элементов в природных образцах.

На рис. 42 показана экспериментальная кривая, характеризующая снятие влияния 2000 мкг/мл алюминия на 10 мкг/мл стронция действием различных добавок лантана (1000—15 000 мкг/мл) в ацетилено-воздушном пламени. На рис. 42 видно, что полное восстановление излучения стронция происходит в том случае, когда на 2000 мкг/мл алюминия приходится 12 000 мкг/мл лантана, что близко соответствует молярному отношению 1 : 1. Подобный результат получается и при другой постановке опыта, когда при записи интенсивности излучения стронция постоянными остаются количества стронция и лантана, а изменяется содержание алюминия. Резкое уменьшение интенсивности излучения стронция под действием алюминия во всех случаях наступает после того, как молярное отношение алюминия к лантану становится больше единицы.

Несколько иначе выглядят кривые аналогичной зависимости для излучения стронция в пламени природный газ — воздух. Здесь области

полного восстановления излучения стронция не наблюдается совсем. Интенсивность излучения стронция в присутствии 2000 мкг/мл алюминия и 12 000 мкг/мл лантана составляет только 30% от интенсивности излучения стронция в растворе хлористого стронция. На основании этих данных можно было бы предположить, что неактивность лантана по отношению к алюминию в данном случае объясняется более низкой температурой пламени природного газа — 1800° С. Однако такой же характер кривых наблюдается в водородно-кислородном пламени, температура которого составляет в среднем 2700°. Восстановление излучения стронция в растворе, содержащем 2000 мкг/мл алюминия и 12 000 мкг/мл лантана, происходит здесь на 45%, в то время как в ацетилено - воздушном пламени с температурой 2250° при тех же соотношениях лантана и алюминия наблюдается 100-процентное восстановление излучения стронция (см. рис. 42).

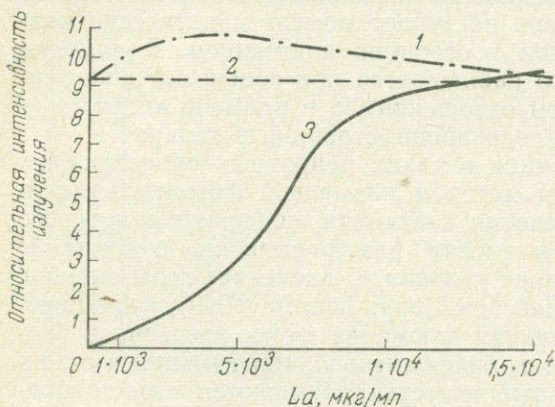


Рис. 42. Снятие влияния 2000 мкг/мл алюминия на 10 мкг/мл стронция действием различных добавок лантана (3); изменение интенсивности излучения стронция под действием лантана (1); уровень интенсивности излучения чистого раствора стронция без добавок лантана и алюминия (2)

лительные пламена (водород с кислородом или природный газ с воздухом). Этот вывод подтверждается также и на опытах с кальцием.

Возможность устранения влияния алюминия на кальций и стронций добавками к анализируемой пробе лантана позволяет исключить из пламеннофотометрической методики определения стронция и кальция в минеральном сырье (Фабрикова, Исаева, 1963) трудоемкую химическую операцию отделения алюминия с суммой полуторных окислов.

Элементы редкоземельного ряда

Возможность пламеннофотометрического определения иттрия, европия, иттербия с предварительным выделением чистой суммы редкоземельных элементов показана несколькими авторами (Полужков, Никонова, 1959; Carnes, Dean, 1961). Однако выделение чистой суммы РЗЭ при анализе минерального сырья представляет сложный трудоемкий процесс, состоящий из большого числа химических операций. Такая длительная подготовка проб значительно снижает эффективность пламеннофотометрического анализа.

Нами исследовались помехи, связанные с влиянием сопутствующих элементов на излучение иттрия, европия и иттербия в пламени с целью составления простого варианта химической подготовки проб для пламеннофотометрического определения названных редкоземельных элементов. Измерения проводились на описанной выше пламеннофотометрической установке. В качестве источника возбуждения использовалось воздушно-ацетиленовое пламя. Влияние посторонних элементов изуча-

лось по изменению интенсивности излучения: 597,2 мкм у иттрия; 459,4; 462,7 и 466,2 мкм у европия; 398,8 и 555,6 мкм у иттербия. Концентрация элемента, вводимого в исследуемый раствор для проверки его влияния на интенсивность излучения этих элементов, рассчитывалась с учетом предполагаемой навески 1 г образца для анализа, предполагаемого объема (100 мл) раствора после перевода образца в раствор и максимального содержания влияющего элемента в природных образцах (табл. 64). Как видно из таблицы, основными сопутствующими иттрию, европию и иттербию элементами являются титан, ниобий, тантал, железо, кальций, алюминий, РЗЭ и торий. Влияние посторонних элементов на излучение иттрия, европия и иттербия изучалось путем сравнения интенсивностей излучения растворов чистых солей исследуемых элементов и растворов этих солей, содержащих добавку влияющего элемента.

При исследованиях измерялось два вида помех: 1) наличие собственного излучения посторонних элементов на длине волны аналитической линии редкоземельных элементов; 2) изменение интенсивности излучения редкоземельных элементов под влиянием посторонних элементов. Помехи первого рода наблюдались только со стороны кальция. Начиная со 100 мкг/мл кальций дает фон на длине волны иттрия 597,2 мкм и имеет интенсивное молекулярное излучение на длине волны иттербия 555,6 мкм. На линии иттербия 398,8 мкм и на линиях 459,4, 462,7 466,2 мкм помех от излучения кальция не наблюдалось. Данные о помехах второго рода сведены в табл. 65. Знак минус в таблице характеризует гасящее действие примеси на излучение редкоземельного элемента. Таким действием (оче-

Таблица 64
Возможное содержание основных компонентов в редкоземельном сырье (по данным Бетехтина, 1956)

Компоненты	Содержание, %	
	в породах	в минералах
SiO ₂	60	5—31
CaO	4,78	29—41
TiO ₂	0,79	41—58,9
Nb, Ta	0,46	8—77
Ce ₂ O ₃	0,006	15—19
ThO ₂	0,01	5—28
P ₂ O ₅	0,29	31
Fe ₂ O ₃	5	2—6
ZrO ₂	0,023	3—7
Al ₂ O ₃	15	12—31

видно, химического порядка) обладают многие из исследованных добавок (Fe, Al, Ca, Ti, Nb, Ta, Zr). Наиболее прочно связываются РЗЭ в неизлучающие соединения ниобием. Для полного гашения излучения РЗЭ достаточно 10 мкг/мл ниобия. Завышающим действием, отмеченным в

Таблица 65

Влияние сопутствующих элементов на излучение 20 мкг/мл иттрия, европия и иттербия

Элементы	Концентрация, мкг/мл	Изменение интенсивности излучения, отн. %					
		Y λ=597,2 мкм	Eu λ=459,4 мкм	Eu λ=462,7 мкм	Eu λ=466,2 мкм	Yb λ=398,8 мкм	Yb λ=555,5 мкм
Fe	1000	-25,6	-9,5	0	0	0	-25,4
Al	1380	-49	-55,3	-54,2	-53,4	-34,1	-44,3
Ca	80	-3	-5,4	-6,1	-7,8	-17	—
Ti	849	-68,1	-100	-100	-100	-72,6	-68,3
Nb	10	-100	-82	-71,8	-85,6	-100	-100
Ta	100	-19,1	-23,2	-24,8	-25,6	-25,3	-21,7
Zr	300	-26,1	-28,9	-29,9	-31,3	-6,08	-8,16
Th	500	0	0	0	0	0	0
TR	100	+14,5	+19,5	+18,2	+19	+19,2	+20,3

видно, химического порядка) обладают многие из исследованных добавок (Fe, Al, Ca, Ti, Nb, Ta, Zr). Наиболее прочно связываются РЗЭ в неизлучающие соединения ниобием. Для полного гашения излучения РЗЭ достаточно 10 мкг/мл ниобия. Завышающим действием, отмеченным в

таблице знаком плюс, обладают добавки других редкоземельных элементов. Нулем обозначено отсутствие влияния со стороны тория.

На основании полученных данных о влиянии сопутствующих элементов на определение иттрия, европия и иттербия предлагается схема ускоренной химической подготовки образцов, включающая две основные операции: 1) обработку образца плавиковой кислотой, 2) сплавление осадка фторидов со щелочью. При таком комбинированном кислотно-щелочном разложении пробы одновременно с разложением осуществляется отделение мешающих элементов — ниобия, титана и основных количеств железа и алюминия, основанное на различии растворимости фтористых соединений и гидроокисей редких земель и мешающих элементов. Однократное осаждение гидроокисей раствором аммиака должно быть предусмотрено только в тех случаях, когда определение иттрия производится в образцах, обогащенных кальцием. В растворах, получающихся после химической обработки образца по указанной схеме, помимо всей суммы РЗЭ, остается железо (не более 1000 мкг/мл), несвязавшееся во фторидный комплекс, и кальций (не более 100 мкг/мл), сорбированный гидроокисями. Проверка эффекта суммарного влияния остающихся элементов на интенсивность излучения микрограммовых количеств иттрия, европия и иттербия позволила оценить величину этого влияния (15—20% в сторону занижения). Такое изменение интенсивности излучения определяемых элементов легко учитывается использованием при измерениях метода внутренних добавок.

Выводы

Эффективность методов фотометрии пламени в анализе минерального сырья на легкоионизирующиеся элементы связана с применением химического воздействия на условия ионно-электронного равновесия в пламени, делающего возможным использование при анализе более выгодного для возбуждения атомов высокотемпературного пламени. Для достижения большей чувствительности пламеннофотометрического определения щелочных элементов, в частности, следует рекомендовать применение высокотемпературного пламени ацетилен — воздух с введением (для Cs, Rb и K) буфера.

Важную роль в методах пламеннофотометрического определения элементов при анализе минерального сырья играет применение химических добавок, нейтрализующих действие присутствующих в пробе вредных примесей. Эффективность использования этого приема для различных пламен неодинакова. Так, лучшие условия для связывания алюминия лантаном имеются в восстановительном ацетилено-воздушном пламени; определение кальция и стронция в этом случае может производиться без отделения алюминия со 100-процентным устранением его влияния на излучение кальция и стронция.

Химическая подготовка проб часто представляет собой наиболее трудоемкую операцию при анализе минерального сырья методами фотометрии пламени. Детальное исследование характера влияния сопутствующих элементов на спектры излучения определяемых элементов позволяет во многих случаях упростить эту операцию. Было изучено влияние на интенсивность излучения иттрия, европия, иттербия следующего ряда элементов: Fe, Al, Ca, Ti, Nb, Ta, Zr, Th, La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu.

Установлена возможность пламеннофотометрического определения иттрия, европия, иттербия в присутствии железа (1000 мкг/мл), кальция (100 мкг/мл) и суммы редкоземельных элементов в количествах, встречающихся в природных образцах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Большая подвижность РЗЭ внутри природного ряда лантаноидов в зависимости от изменения физико-химических условий внешней среды позволяет считать группу редкоземельных элементов, включая иттрий, довольно тонким индикатором генетических процессов и по характеру распределения РЗЭ в породах и минералах судить об особенностях формирования их состава.

В последнее десятилетие метод эмиссионного спектрального анализа достаточно широко применяется для количественного определения РЗЭ в различных объектах (Ивантишин, Кульская и др., 1964; Меламед, 1965; Едде, Ahrens, 1962), в том числе в породах (Кока и Чиркина, 1967; Русанов и др., 1962), минералах (Коленко, 1968; Мкртчян, 1968). Однако до настоящего времени не были ясны возможности широкого применения данных количественного оптического спектрального анализа для целей геохимии и особенно минералогии и его место среди других количественных методов анализа, применяющихся для изучения состава редкоземельной минерализации. Достаточно указать на фундаментальные работы по геохимии и минералогии редких земель, выполненные в ИМГРЭ (Семенов, 1963) и ГЕОХИ (Балашов, 1960, 1961, 1963), выводы которых основывались исключительно на данных рентгено-спектрального анализа, разработанного в ИМГРЭ Р. Р. Баринским (1958), в ГЕОХИ Э. Б. Вайнштейном и Н. В. Туранской (1956).

В настоящее время применяют хроматографический и нейтронно-активационный методы анализа. Эти методы позволяют изучать в породах не только распределение собственно РЗЭ, но и связанного с ними геохимически иттрия.

Распределение РЗЭ в хондритах и различного генезиса силикатных горных породах земной коры детально рассмотрено в сводных работах П. А. Хэскина и др. (1968), Д. А. Минеева (1969), на основании которых в настоящее время можно считать установленным среднее содержание окислов редких земель в различного генезиса породах, породообразующих минералах, акцессорных минералах-концентраторах редких земель и в собственно редкоземельных минералах различных классов. Данные же о распределении РЗЭ внутри суммы лантаноидов и определяющего их состава иттрия еще требуют накопления фактического материала и тщательного его изучения, что необходимо для решения вопросов формирования состава пород, руд и минералов.

Относительная чувствительность рентгеноспектрального и хроматографического методов анализа невелика и для большинства РЗЭ равна целым процентам (Серебрянников и др., 1963). Оптический спектральный анализ обладает более высокой относительной чувствительностью, которая в зависимости от применяемой аппаратуры и условий проведения спектрального анализа в электрической угольной дуге изменяется для различных РЗЭ от десятитысячных до десятых долей процента к навеске пробы (Русанов и др., 1962; Меламед, 1965; Алексеев, Лескова, 1967).

Обычно при концентрировании РЗЭ из пород, руд и минералов выделяются чистые суммы окислов, что необходимо для расшифровки состава РЗЭ рентгеноспектральным и хроматографическим методами анализа. Возможности спектрального анализа несколько шире, так как спектральный анализ может быть выполнен в присутствии значительных концентраций других элементов, о чем свидетельствует ряд появившихся в последние годы работ, посвященных прямому определению РЗЭ в породах и минералах (Кока, Чиркина, 1960; Коленко, 1968; Мкртчян, 1968 и др.).

Все возрастающие потребности в числе определений РЗЭ в разнообразном минеральном сырье вызвали необходимость дальнейшей реализации возможностей оптического спектрального анализа, которые еще далеко не исчерпаны. Проведенные в спектральной лаборатории ИМГРЭ исследования позволили предложить достаточно универсальный вариант количественного метода спектрального определения индивидуальных РЗЭ, иттрия, тория и скандия из одной навески пробы. С помощью этого метода можно анализировать большинство известных горных пород, руд и минералов прямым методом, разбавляя пробы с высоким содержанием редких земель пустой основой.

Возможность интерпретации данных спектрального анализа, дающих сведения о распределении РЗЭ, с учетом относительного содержания скандия, тория и особенно иттрия должна вызвать интерес геохимиков, занимающихся вопросами изучения и формирования состава горных пород, руд и минералов.

Метод предложен для спектрографа ДФС-13 с решеткой 600 шт/мм, с дисперсией 0,4 нм/мм.

В табл. 66 приведены аппаратура и оптимальные условия получения спектров и обработки спектрограмм.

Одним из важных моментов при отработке условий совместного спектрального определения таких многолинейных элементов, как РЗЭ, итрий, торий и скандий на приборе с дисперсией 0,4 нм/мм это установление концентрационных пределов метода.

В дуге постоянного тока силой 16—18 а правильность результатов определения РЗЭ в пробах, по составу приближающихся к силикатным горным породам, по wybranым аналитическим линиям в области спектра 250,0—350,0 и 420,0—470,0 нм достигается, если сумма окислов РЗЭ, иттрия, тория и скандия в пробе не превышает 3,5%.

Наименьшая концентрация окислов редких земель в пробе, при которой может быть определена вся гамма РЗЭ, иттрия, тория и скандия из одной навески пробы, определяется суммой весовых концентраций отдельных элементов, соответствующих чувствительности их определения. В нашем случае эта сумма равна 0,254%, т. е. близка к 0,3% (рис. 43, кривая I).

Эта кривая характеризует чувствительность определения РЗЭ, иттрия, тория и скандия (вес. %) по наиболее интенсивным аналитическим линиям, длины волн которых указаны на шкале абсцисс фигуры.

В природных объектах, особенно в минералах, часто наблюдается значительная дифференциация редких земель на собственно иттриевые и собственно цериевые составы, и поэтому для определения полной гаммы редких земель, включая сопутствующие редкие земли, необходимо, чтобы сумма окислов была значительно выше теоретической. Оптимальной для всех составов при совместном определении РЗЭ, иттрия, тория и скандия является сумма окислов, близкая к 1%.

На рис. 44, по Е. И. Семенову (1963); Д. А. Минееву (1968, 1969); П. А. Хэскину и Фрею (1968), приведены средние содержания РЗЭ и иттрия для всех известных горных пород, руд, породообразующих минералов, минералов-концентраторов редких земель и собственно редкоземельных минералов различных классов. Породы и минералы размещены вдоль оси абсцисс. На оси ординат указаны пределы концентраций, в которых может изменяться сумма окислов редких земель в том или другом природном объекте. Из рис. 44 видно, что диапазон природных содержаний редких земель очень широк: от 0 до 75%. Ста процентам соответствует содержание окислов РЗЭ в осадках, выделенных из различных пород и минералов химическим путем, которые также являются объектом исследования для спектрального анализа.

На рис. 44 все породы по содержанию в них РЗЭ, в соответствии с концентрационными пределами метода, разделены на четыре группы:

Аппаратура, условия получения спектров и обработки спектрограмм

Аппаратура и условия получения спектров	Условия проведения анализа	
Спектрограф	ДФС-13 с решеткой 600 шт/мм	
Дисперсия	0,4 нм/мм (1-й порядок)	
Рабочая область спектра	250,0—350,0 нм	420,0—470,0 нм
Ширина щели	0,01 мм	0,008 мм
Промежуточная диафрагма	2	1,2
Освещение щели	Стандартная трехлинзовая система	
Источник возбуждения	Угольная дуга постоянного тока силой 18а	
Форма и размеры электродов	Нижний электрод Диаметр электрода 4 мм Диаметр канала 2 " " Глубина канала 7 " " Длина обточенной части 10 "	Верхний электрод Усеченный конус Длина конуса 8 мм Площадка на конце конуса 1 мм ²
Навеска пробы	20 кг	
Число параллельных проб	4 (по 2 в каждой рабочей области спектра)	
Условия экспонирования спектров	Полное испарение пробы: 2,5 мин, анод дуги	
Фотопластинки	СП-II, чувствительные 10—11 ед. ГОСТа, размер 9×24 см	
Условия проявления спектрограмм	Проявитель Д-19, 20°С, 4 мин, фиксаж кислый	
Метод определения концентрации	Метод трех эталонов	
Рабочие координаты	[lgI _л /I _{л.вн.ст.} ; lgC] с учетом фона около аналитических линий определяемых элементов	
Состав основы стандартных порошков	„Силикатная смесь“: 60 вес. ч. кварца, 40 вес. ч. микролина, 1 вес. ч. окиси железа	
Состав буферной смеси	45 вес. ч. „силикатной смеси“; 45 вес. ч. угольного порошка, 10 вес. ч. углекислого бария, 0,045% Eu ₂ O ₃ к весу буферной смеси	
Внутренний стандарт	Европий, окись Eu ₂ O ₃	

к I и II группам относятся пробы, для которых необходимо предварительное химическое концентрирование редких земель: I группа с суммой РЗЭ 0,001—0,05%; II группа — 0,05—0,30%; во второй группе прямым методом спектрального анализа может быть определено до 5—6 элементов цериевой или иттриевой подгрупп, а при сумме окислов РЗЭ 0,05% 1—3 элемента;

к III группе относятся пробы, в которых содержание РЗЭ соответствует концентрационным пределам метода спектрального анализа (0,30—3,5%);

IV группа — это редкоземельные минералы различных классов, сумма окислов редких земель в которых может колебаться от 8 до 75%. Все минералы, за исключением минералов сложного валового состава — титано- и тантало-ниобатов, анализируются без предварительной химической подготовки. Минералы разбавляются «силикатной смесью»

для приведения содержащейся в них суммы окислов к концентрационным пределам метода.

Совместное прямое определение РЗЭ, иттрия, тория и скандия может быть выполнено из очень малых навесок минералов — в 10—20 мг, иногда и менее 3—5 мг (см. рис. 44). Для каждой группы анализируемых веществ указана минимальная навеска пробы, которая необходима для производства спектрального анализа. Величина навески предусматривает определение всей гаммы РЗЭ, иттрия, тория и скандия.

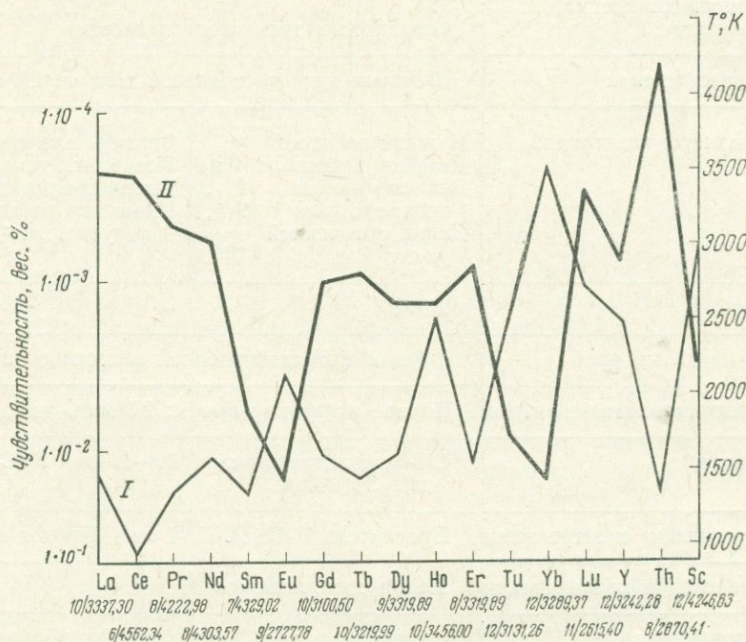


Рис. 43. Зависимость между чувствительностью спектрального определения редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в дуге постоянного тока и температурами кипения металлов в ряду лантаноидов.

I — чувствительность определения РЗЭ, Y, Th и Sc по искровым линиям элементов; II — температура кипения — T° , K

Для II группы приведена навеска, расходуемая как при прямом определении РЗЭ, так и навеска породы или породообразующего минерала, необходимая для получения концентрата с содержанием окислов редких земель, соответствующим концентрационным пределам метода спектрального анализа. То же приведено и для I группы проб.

На рис. 44 видно, что большинство проб, содержащих редкие земли, может быть проанализировано прямым методом спектрального анализа без предварительной химической подготовки. Использование возможностей прямого количественного спектрального анализа, выполняемого из малых навесок вещества, дает значительный экономический эффект. Снижается стоимость и объем не только аналитических, но и минералогических работ, связанных с отбором чистых монофракций породообразующих и редкоземельных минералов.

Использование силикатной смеси в качестве основы стандартных порошков, разбавителя для проб с высоким содержанием окислов РЗЭ и одного из компонентов буферной смеси (см. табл. 66) позволило унифицировать метод спектрального анализа.

Было установлено, что при разбавлении силикатных горных пород буферной смесью в отношении 1 : 2 от состава проб не зависит не толь-

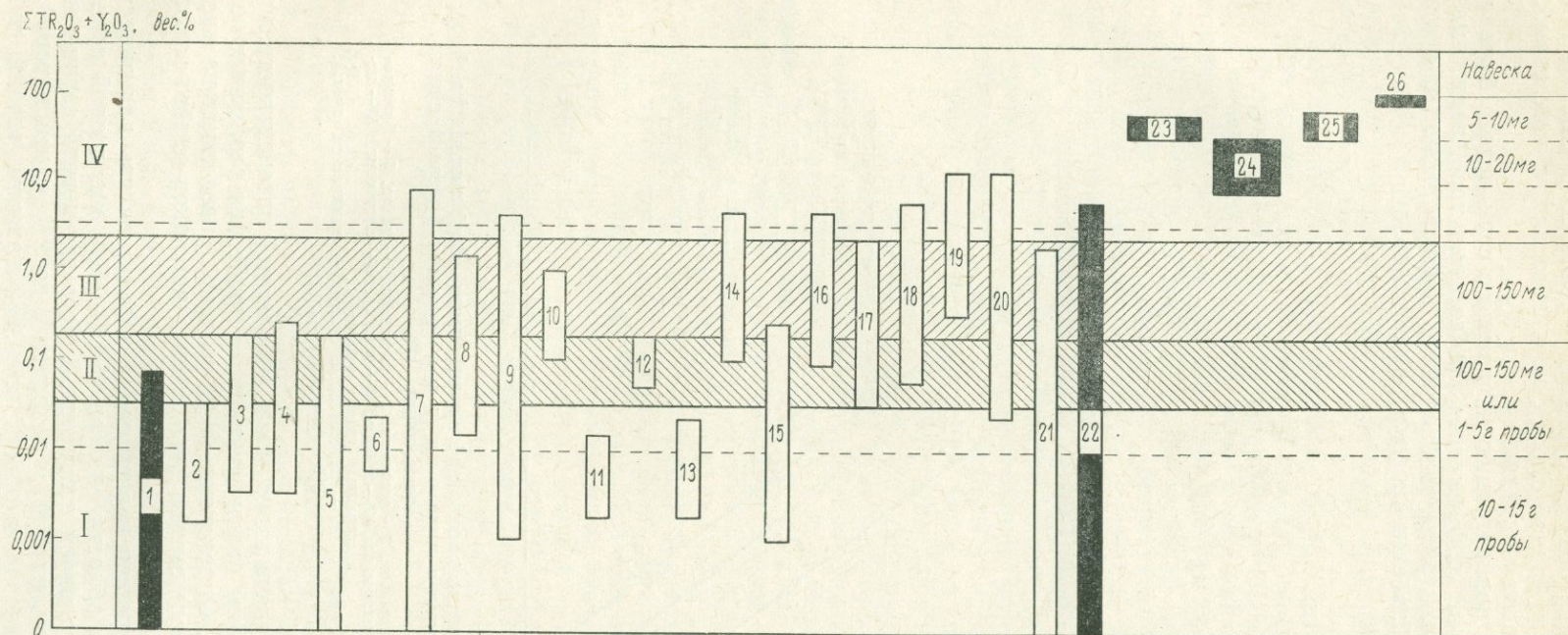


Рис. 44. Содержание редкоземельных элементов в породах, рудах и минералах и рекомендуемый способ подготовки проб к спектральному анализу при концентрационных пределах метода 0,30—3,5%.

1 — ультраосновные породы; 2 — основные породы (базальты, габбро, диабазы); 3 — средние и кислые породы (граниты); 4 — нефелиновые сyenиты; 5 — карбонатиты; 6 — осадочные породы; 7 — морские пробы; 8 — фосфаты; 9 — породообразующие минералы; 10 — биотит; 11 — полевой шпат; 12 — арфведсонит; 13 — темноцветные; 14 — апатит; 15 — плагноклазы и пироксены; 16 — гранаты; 17 — эпидоты; 18 — флюориты; 19 — цирконы; 20 — циркелиты; 21 — сфены; 22 — везувианы; 23 — гадолиниты, бритоциты; 24 — эвдиалиты, ортиты, ринколиты, спенситы, эвксениты, самарскиты; 25 — бастнезиты, ксенотимы, монациты, гагариниты и др.; 26 — смеси чистых окислов редких земель.

I — объекты, требующие химического обогащения; II — объекты, требующие частичного обогащения; III — объекты, соответствующие концентрационным пределам метода; IV — объекты, анализируемые с разбавлением проб

ко относительная (внутренний стандарт — европий в концентрации 0,045% Eu_2O_3 к весу буферной смеси), но и абсолютная интенсивность линий РЗЭ, иттрия, тория и скандия.

Чтобы не менять концентрацию внутреннего стандарта в буферной смеси в зависимости от коэффициента разбавления проб, редкоземельные минералы и концентраты разбавляются буферной смесью в отношении 1 : 2 после разбавления «силикатной смесью».

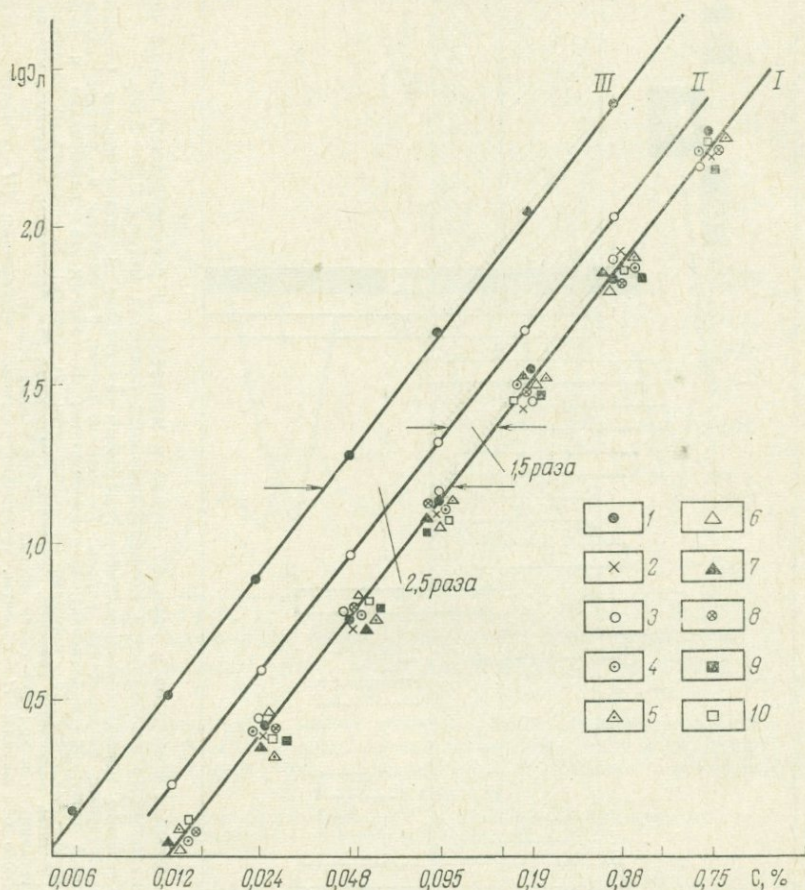


Рис. 45. Зависимость абсолютной интенсивности линий лантана La_{II}° 324,51 нм от состава горных пород в присутствии буферной смеси (соотношение 1:2).

1 — стандартный порошок, 2 — оливинит, 3 — фосфорит, 4 — кварц, 5 — биотитовый гранит, 6 — микроклин, 7 — габбро, 8 — мрамор, 9 — анортозит, 10 — искусственный гранит («плав»);
I — стандартный порошок, II — искусственный гранит (механическая смесь), III — флюорит

На рис. 45 приведена зависимость абсолютной интенсивности линии лантана La_{II}° 324,51 нм от концентрации в пробе для различных по составу горных пород. Определение РЗЭ во всех приведенных на рис. 45 пробах велось по двум сериям стандартных порошков одного валового состава.

Стандартные порошки первой серии использовались для определения окислов РЗЭ в области спектра 250,0—350,0 нм, второй серии — 420,0—470,0 нм. В головной стандартный порошок первой серии вводились по 1,5% лантан, иттрий и гадолиний, по 2% церий и торий, по 0,5% самарий, диспрозий и эрбий, по 0,4% лютеций, тербий, тулий, гольмий и иттербий; в стандартный порошок второй серии 3% церий,

по 1,5% лантан, неодим и гадолиний, по 1% празеодим, самарий, диспрозий и по 0,2% иттрий и скандий. Каждая серия состояла из 9 стандартных порошков, концентрация определяемых элементов в которых изменялась от одного образца к другому в 2 раза.

Соотношение окислов РЗЭ в стандартных порошках было взято в соответствии с данными И. П. Виноградова (1962) для силикатных горных пород и скорректировано с учетом полученной чувствительности определения отдельных РЗЭ и рабочим диапазоном калибровочных графиков.

Особое внимание в исследованиях было уделено определению малых концентраций РЗЭ, близких к пределу чувствительности. В этих целях градуировочные графики строились в координатах $[\lg I_{\lambda}/I_{\lambda, \text{ в. ст.}}; \lg C]$ с учетом фона. При учете фона и наложений для всех основ использовались «холостые пробы». Фон спектра пробы учитывался как около аналитических линий, так и около линий сравнения. Для многих линий РЗЭ получение правильного результата требует учета фона спектра с двух сторон от аналитических линий, а при наличии линий молекулярного спектра SiO или циановых полос, совпадающих по длине волны с аналитическими линиями РЗЭ, необходим учет их интенсивности точно под линией определяемого элемента.

Применение логарифмических координат, учет фона и мешающего излучения позволяет получать результаты анализа, практически свободные как от свойств фотопластины, так и от состава пробы, формирующей фон пробы в широком диапазоне длин волн спектра. В этих условиях градуировочные графики для аналитических линий определяемых элементов по всему спектру имеют наклон, близкий к 45° .

О форме и наклоне типичных градуировочных графиков для определения РЗЭ, иттрия, тория и скандия, построенных по абсолютной интенсивности линий, можно судить по рис. 45 и 47, на которых в качестве примера приведена зависимость абсолютной интенсивности линий лантана, церия и иттрия от концентрации в пробе. На большом фактическом материале показано, что при правильном учете фона и наложений влияние валового состава проб всегда проявляется в параллельном смещении градуировочных графиков вдоль оси ординат. Отклонение градуировочных графиков от 45° для любых аналитических линий в условиях учета гетерохромности фотопластины связано:

а) в области больших концентраций или с самообращением линий, или с влиянием области соляризации фотопластинок. Было установлено, что для СП-II чувствительностью 11 ед. ГОСТ эта область для эмульсий различной свежести начинается с почернений 1,7—1,8. В этих случаях правильность результатов анализа обеспечивается лишь при использовании более слабых аналитических линий определяемых элементов;

б) в области малых концентраций либо с недостаточно тщательным учетом фона и наложений около аналитических линий, либо с наличием постороннего излучения непосредственно под аналитической линией, о котором можно судить лишь при наличии холостой пробы. Многие линии РЗЭ при дисперсии прибора 0,4 нм/мм и отсутствии взаимного наложения совпадают по длине волны с линиями основных компонентов пробы или с линиями полосатого спектра и циановых полос.

Исследования, проведенные в этом направлении, показали целесообразность использования «холостых проб» при массовом количественном спектральном анализе и введении дополнительной аналитической операции по учету фона и наложений. В логарифмических координатах значительно упрощается интерпретация данных фотометрирования. Для каждой аналитической линии достаточно легко фиксируются аномальные участки градуировочных графиков с измененным наклоном (менее или более 45°) как в области малых, так и больших концентра-

ций. Учет фона около аналитических линий и около линий сравнения позволил вести количественное определение одного РЗЭ по аналитическим линиям разной интенсивности в сочетании с любой линией элемента сравнения или даже с использованием одной линии сравнения для всей группы определяемых элементов. В этих условиях результаты анализа не зависят от узкой области спектра, в которой расположены аналитические пары линий.

Из классических положений о гомологичности аналитических пар линий следует строго соблюдать принадлежность линий определяемых элементов и линий сравнения нейтральным или ионизованным атомом элементов и близость их потенциалов ионизации. Потенциалы возбуждения аналитических линий и линий сравнения в этом случае служат лишь мерой интенсивности линий РЗЭ в спектре пробы.

В табл. 67 в качестве примера приводятся данные контрольного определения лантана. Определение выполнено по нескольким аналитическим парам линий лантана и европия, расположенным в различных областях спектра и по абсолютной интенсивности линий лантана. Как видно из табл. 67, при отсутствии перекрытия аналитических линий линиями других элементов наблюдается достаточно хорошая сходимость результатов определения лантана. Разброс результатов по отношению к средней величине как по абсолютной, так и относительной интенсивности линий лежит в пределах ошибки воспроизводимости метода.

Таблица 67

Результаты контрольного определения лантана в минералах (в разбавленных пробах), %

Аналитическая линия	La ⁹ _{II} 324,512 нм; 4,0 эв				La ⁷ _{II} 310,459 нм; 4,0 эв				La ⁷ _{II} 426,95 нм; 4,69 эв
	lg I _л	272,778 нм	281,395 нм	271,697 нм	lg I _л	272,778 нм	281,395 нм	271,697 нм	lg I _л
Иттриодит (разбавл. 20)	0,076	0,08	0,071	0,075	—	—	—	—	—
Монацит (разбавл. 25)	0,49	0,505	0,50	0,46	0,51	0,55	0,56	0,50	0,46
Гадолинит (разбавл. 5)	0,096	0,107	0,092	0,105	0,11	0,11	0,117	0,097	0,12
Ортит (разбавл. 10)	0,107	0,12	0,098	0,103	0,117	0,17	0,133	0,11	0,115
Гадолинит (разбавл. 20)	0,025	0,031	0,03	0,036	—	—	—	—	—
Анкелит (разбавл. 10)	1,25	1,17	1,21	1,10	1,0	1,16	1,24	1,21	—
Монацит (разбавл. 25)	0,53	0,58	0,50	0,55	0,49	0,51	0,50	0,56	0,46
Эпидот (без разбавл.)	0,041	0,046	0,035	0,036	—	—	—	—	—

Примечание. Потенциал ионизации лантана 5,61 эв; европия 5,67 эв (Мак-Доннель, 1967).

Точность количественного оптического спектрального анализа ниже рентгеноспектрального и близка к хроматографическому. Усредненный коэффициент вариации V прямого метода совместного определения геохимически связанной группы элементов — редких земель, иттрия, тория и скандия — в дуге постоянного тока (по средним из двух параллельных определений) равен 13,5%.

На рис. 46 приведены коэффициенты вариации метода V в % (точность), характеризующие временную ошибку воспроизводимости ре-

зультатов количественного спектрального определения РЗЭ, иттрия, тория и скандия в породах, минералах и концентратах. Графики строились в координатах $[\lg V; \lg a]$, где V — коэффициент вариации, a — средняя концентрация по интервалу.

На рис. 46 на оси абсцисс в точках, соответствующих средней концентрации a , обозначен элемент, а цифрой — число контрольных определений для данного среднего интервала концентраций. В зависимости от концентрации величина V для различных элементов колеблется в пределах 8—20%, возрастая до 25% при приближении к пределу чувствительности определения (La_2O_3 0,025%, Gd_2O_3 0,025%, CeO_2 0,125% * и др.).

При увеличении числа параллельных определений точность метода может быть повышена до 8—10%. Точность метода определения РЗЭ

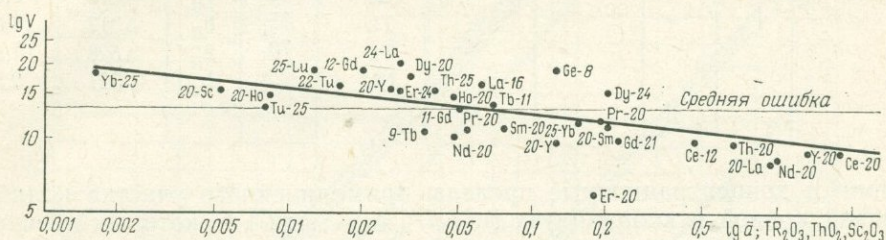


Рис. 46. Коэффициенты вариации (точность метода), характеризующие временную ошибку количественного спектрального определения окислов редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в минеральном сырье (породах и минералах).

Рядом с символом элемента приведено количество определений

по абсолютной интенсивности линий (при двух параллельных определениях) равна 16,5% (V).

Возможность использования в качестве меры концентрации абсолютной интенсивности линий позволяет вести определение европия наравне с другими РЗЭ при исключении европия из состава буферной смеси. Это особенно важно при анализе редкоземельных минералов и минералов-концентраторов редких земель с повышенным содержанием европия в пробах.

Было установлено, что в условиях анализа, где влияние состава проб на абсолютную интенсивность линий практически устранено, основные ошибки спектрального определения связаны с наложением на аналитические линии РЗЭ иттрия, тория и скандия мешающих линий как собственно РЗЭ, так и линий элементов, входящих в состав пород и минералов.

Выбор аналитических линий, пригодных для оценки концентрации РЗЭ, иттрия, тория и скандия делался, с учетом мешающих концентраций как собственно РЗЭ, так и элементов, входящих в основу проб. Были отобраны линии РЗЭ, иттрия, тория и скандия в областях спектра 250—350 и 420—470 нм, которые охватывают изменение концентраций определяемых элементов от близких к пределу чувствительности до целых процентов. Все эти линии могут служить аналитическими при отсутствии тех или других мешающих элементов.

В табл. 68 в качестве примера приведена форма записи, принятая для оценки аналитических свойств линий, в частности $\text{La}^{91\text{T}} 324,51$ нм и дана характеристика этой линии, согласно атласу (Калинин, 1968) и таблиц (Harrison, 1939). Кроме того, указан потенциал возбуждения

* Точность для церия подсчитана по линии $\text{Ce}_{\text{II}}^{7} 320,17$ нм, чувствительность которой менее оптимальной, приведенной на рис. 43.

Характеристика аналитической линии лантана и линий элементов, мешающих ее использованию

La⁹_{II} 324,512 нм (400_I; 300_{II}; 4,0 эв, интервал концентрации 0,012—0,75%)

Элементы	Интенсивность в		λ, нм	С _{меш.} %	Элементы	Интенсивность в		λ, нм	С _{меш.} %
	дуге	искре				дуге	искре		
Nb	—	5	4,507	6,0	Ce	8 _I	—	4,512	3,0
Ce	10 _I	—	4,495	1,0	Eu	3	—	4,513	1,0
U	12 _I	6 _{II}	4,479	1,0	Dy	2	1	4,514	0,1
Sm	15 _I	6 _{II}	4,467	1,0	Sm	9	2	4,511	0,65
					Ce	25	1 _{II}	4,516	0,30
					Tb	15 _I	8 _{II}	4,517	1,0
					Ta	70 _I	2 _{II}	4,528	1,5
					Ni	2 _I	1	4,537	2,5

линии и концентрационные пределы прямолинейного участка калибровочной кривой в координатах $[\lg I_{\lambda}/I_{\lambda, \text{вн. ст.}}; \lg C]$, в которых обеспечивается правильность результатов определения лантана. Мешающие концентрации оценены с помощью специально приготовленных стандартных порошков. В левой части таблиц указаны линии короче аналитической на 0,02 нм, в правой длиннее аналитической. 0,02 нм соответствует расстоянию на фотопластинке, при котором практически можно разрешить две соседние спектральные линии (отфотометрировать с учетом фона) при фотографировании спектров на спектрографе ДФС-13 с обратной дисперсией 0,4 нм/мм. Таблица составлена более чем для 150 аналитических линий РЗЭ, иттрия, тория и скандия и служит важным пособием при производстве анализов.

На рис. 45 показано, что увеличение абсолютной интенсивности линий лантана, превышающее ошибку воспроизводимости метода, наблюдалось лишь в двух случаях: при поступлении РЗЭ из механической смеси химических реактивов, иммитирующей по составу природный гранит (в 1,5 раза), и при поступлении из флюорита (в 2,5 раза). Сдвиг между графиками для механической смеси окислов и ее «плава» не мог быть объяснен влиянием на абсолютную интенсивность линии редких земель основных компонентов пробы или формой вхождения РЗЭ в пробы, так как «механическая смесь» и «плав» имели одинаковый валовой состав породообразующих окислов. Разница была лишь в том, что одна из частей смеси перед введением в нее окислов РЗЭ была сплавлена до стекла в муфельной печи при температуре 1200° С, затем раздроблена и растерта вручную в яшмовой ступке. После этого в обе смеси были введены окислы определяемых элементов. Изменение интенсивности линий РЗЭ было устранено при дотирании «плава» и природных проб в механической эксцентриковой шаровой мельнице в течение 3 мин до размера частиц менее 0,05 мм.

Следует подчеркнуть важность стандартизации процесса подготовки геологических проб для спектрального анализа, которая нужна как при введении порошков в зону разряда по методу просыпки-вдувания, так и при испарении из электрода.

Сдвиг градуировочных графиков наблюдался не только при поступлении РЗЭ из флюорита CaF₂ (см. рис. 46), но и при разбавлении силикатных пород хлористыми и фтористыми солями щелочных и щелочноземельных элементов (рис. 47). На этой фигуре в качестве примера приведено изменение абсолютной интенсивности искровой линии

церия Ce_{II}^7 320,171 нм и дуговой линии иттрия — Y_{I}^8 304,539 нм. Для искровых линий всех РЗЭ абсолютная интенсивность возрастает примерно в 2 раза, а для дуговых — в 3,5 раза. При этом максимальный прирост интенсивности искровых линий РЗЭ наблюдается в присутствии BaF_2 и CaF_2 ; для дуговых в присутствии NaCl и NaF и близок для них к приросту, вызываемому солями других щелочных элементов.

Изменение интенсивности линий РЗЭ при испарении из силикатных горных пород в присутствии хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных элементов могло быть связано с высокотемпературными

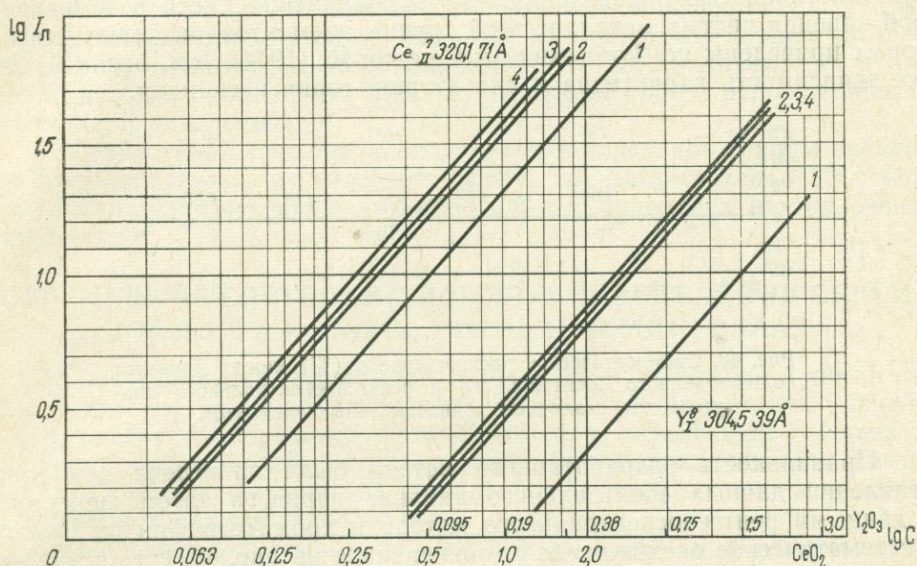


Рис. 47. Зависимость абсолютной интенсивности линии церия Ce_{II}^7 320,171 нм и линии Y_{I}^8 304,539 нм от концентрации в пробе в присутствии фторидов и хлоридов щелочных и щелочноземельных элементов.

1 — «силикатная смесь», 2 — «силикатная смесь» с NaF и NaCl , 3 — «силикатная смесь» с $\text{KF} \cdot \text{KCl}$ и LiCl , 4 — «силикатная смесь» с BaF_2 и CaF_2

ми реакциями фторирования и хлорирования, которые могли привести к образованию более низкокипящих соединений определяемых элементов, с выносом РЗЭ щелочными и щелочноземельными элементами как носителями, с созданием в их присутствии в облаке дуги более оптимальных условий для диссоциации соединений РЗЭ и возбуждением атомов, а также увеличением времени пребывания возбужденных атомов РЗЭ в зоне дугового разряда. Было установлено, что величину изменения абсолютной интенсивности линий РЗЭ определяет концентрация собственно щелочного или щелочноземельного элемента в пробе, а не их анионы, об этом же свидетельствует величина абсолютной интенсивности линий РЗЭ в присутствии различных щелочных элементов. Если бы шли направленные реакции фторирования или хлорирования РЗЭ, следовало бы ожидать большого по величине изменения интенсивности линий редких земель для равных весовых концентраций солей NaF и NaCl ; KF и KCl , так как температура кипения хлоридов примерно в два раза выше, чем фторидов РЗЭ.

Для каждого щелочного и щелочноземельного элемента была установлена оптимальная концентрация, при которой обеспечивается максимальный прирост интенсивности линий РЗЭ в силикатных горных породах. Однако частные возможности некоторого повышения чувствительности определения РЗЭ в породах в данной работе не приводятся.

Приведенное на рис. 47 изменение абсолютной интенсивности линий РЗЭ получено при разбавлении исходной пробы различными солями в отношении 1 : 1 по весу в расчете на соль (до разбавления буферной смесью). Таким образом, сравнивается абсолютная интенсивность линий РЗЭ в присутствии 16,5% различных солей. Изменение абсолютной интенсивности линий РЗЭ наблюдалось лишь при изменении концентрации солей в пробе в пределах от 5 до 16,5%. При дальнейшем увеличении концентрации любой из солей интенсивность линий РЗЭ не превышала приведенной на рис. 47 величины или даже понижалась.

Отмечена довольно четкая зависимость в ряду лантаноидов между чувствительностью определения РЗЭ в силикатной смеси и температурой кипения чистых металлов этой группы элементов, значения для которых приведены по Фридлянду и Семеновой (1964) (см. рис. 43). Эта же зависимость характерна и для иттрия, тория и скандия.

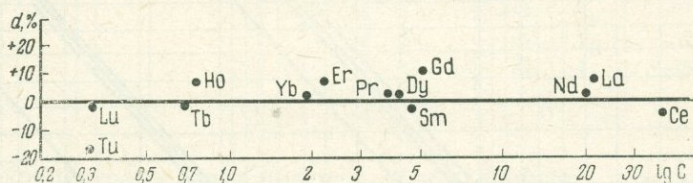


Рис. 48. Систематическое расхождение d (%) между данными количественного спектрального и рентгеноспектрального анализа для различных редкоземельных элементов.

Правильность разработанного метода была проверена при сопоставлении данных спектрального анализа пород, а затем минералов с данными рентгеноспектрального метода и хроматографии на бумаге. Систематическое расхождение d , приведенное на рис. 48, есть результат статистической обработки контрольных данных, полученных в спектральной и рентгеноспектральной лабораториях при расшифровке состава чистых сумм окислов редких земель, выделенных из пород и минералов. Кроме этого, сопоставлены данные прямого спектрального анализа редкоземельных минералов с данными рентгеноспектральных расшифровок чистых сумм окислов РЗЭ, выделенных из этих же минералов химическим путем.

Как видно из рис. 48, систематическое расхождение между этими методами при определении РЗЭ (за исключением туллия) не превышает $\pm 10\%$ (относительных).

Это позволяет наравне с другими методами применять метод оптического спектрального анализа для определения РЗЭ в минеральном сырье.

В спектральной лаборатории ИМГРЭ проанализировано большое число различных редкоземельных минералов и минералов-концентратов редких земель: редкоземельные силикаты (гадолиниты, бритолиты, ортиты и др.), карбонаты (анкелиты, лантаниты), фторкарбонаты и фториды (бастнезиты, иттро-флюориты, гагариниты), фосфаты (монациты, ксенотимы) и др.

Выводы

1. Разработан метод прямого количественного спектрального определения РЗЭ, иттрия, тория и скандия для спектрографа ДФС-13 с решеткой 600 шт/мм. Коэффициент вариации метода 13,5%. Метод наравне с другими (рентгеноспектральным и хроматографическим) может применяться для изучения редкоземельной минерализации в раз-

личном минеральном сырье. Систематическое расхождение между методами не превышает $\pm 10\%$ (относительных). Концентрационные пределы метода 0,30—3,5% к весу пробы. В соответствии с этим рекомендована подготовка проб к спектральному анализу: разбавление силикатной смесью проб с содержанием редких земель свыше 3,5% и химическое обогащение проб при концентрации РЗЭ ниже 0,30%. Это резко сокращает количество проб, для которых необходимо химическое концентрирование РЗЭ.

2. Применение прямого метода спектрального анализа для расшифровки состава редких земель и малых навесок вещества (10—20 мг редкоземельных минералов и 100—150 мг минералов-концентраторов редких земель) значительно сокращает стоимость аналитических и минералогических работ, связанных с подготовкой проб и отбором чистых мономинеральных фракций.

3. Совместное определение геохимически связанной группы элементов позволяет по-новому интерпретировать данные о составе РЗЭ с учетом относительного содержания в породах и минералах иттрия, тория и скандия.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА В РУДАХ, ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

За последние годы произошли существенные изменения в химии селена и теллура. Если до этого времени большинство методик анализа руд и минералов кончалось фотометрическим определением селена и теллура в форме зольей, то в настоящее время аналитическая химия селена и теллура располагает гораздо более селективными и чувствительными методами определения этих элементов.

Применение о-диаминов для фотометрического и флуориметрического определения селена целиком решило задачу определения его в самых различных по составу объектах. Наиболее распространены фотометрические методы определения селена в рудах и минералах с 3,3'-диаминобензидином (Иванкова, Блюм, 1961; Васильев, Воронкова, 1965). Однако исследования последних лет показали, что более чувствительным и селективным реагентом на селен является 2,3-диаминонафталин (Уоткинсон, 1966; Назаренко и др., 1970). Использование этого реагента позволяет в большинстве случаев проводить прямое определение селена без предварительного отделения мешающих элементов.

Применение высокочувствительных методов определения селена и теллура к сложным геологическим образцам должно сопровождаться более критическим подходом ко всем предварительным операциям подготовки проб (разложение, выпаривание, концентрирование). Как показали исследования многих авторов, на всех стадиях анализа селен может легко теряться из-за высокой летучести частично восстановленных соединений. При выпаривании солянокислых растворов элемент улетучивается в виде оксихлорида селена. Потери селена при выпаривании в водяной бане 250 мл 0,2 н. солянокислого раствора до объема 10 мл составили 10%, а при выпаривании на плитке потери увеличились до 80%.

В общем селен может улетучиваться из растворов, содержащих восстановительные агенты, но не окислительные. Присутствие в растворах азотной кислоты препятствует потерям селена.

Разложение руд, пород и минералов

Для разложения сульфидных руд и минералов обычно используют азотную кислоту. Разложение азотной кислотой сульфидов необходимо проводить на холоде или разбавленной кислотой, иначе выделяется

элементарная сера, которая окклюдирует значительные количества определяемых элементов. Азотная кислота хорошо разлагает галенит и пирит. Для более быстрого и более полного разложения сульфидов добавляют несколько миллиграммов иодида калия, который катализирует окисление сульфидов и способствует количественному окислению серы до сульфатной. Смесь азотной и винной кислот применяют для разложения сульфидов, содержащих сурьму и олово.

При выпаривании растворов, содержащих азотную кислоту, потерь селена не происходит; они могут наблюдаться только при выпаривании раствора досуха.

После полного разложения образца для проведения дальнейшего хода анализа на селен и теллур требуется обычно удалить остатки азотной кислоты из раствора. Для этой цели часто применяют выпаривание с серной кислотой. Некоторые авторы, однако, указывают на возможность потерь значительных количеств селена при выпаривании растворов до паров SO_3 . Необходимо также заметить, что поступаемая в продажу серная кислота всегда содержит некоторые количества селена.

Применение денитрации растворов формалином, этиловым спиртом и мочевиной также дает ошибки при определении селена и теллура.

Хлорная кислота имеет несомненные преимущества перед серной прежде всего потому, что при выпаривании до паров хлорной кислоты потерь селена не происходит и избыток хлорной кислоты выпаривается значительно быстрее. Хлорная кислота обладает сильными окислительными свойствами, и смесь азотной и хлорной кислот гораздо быстрее, чем одна азотная кислота, разлагает любые минералы и руды, не содержащие кремнекислоты. Легко разлагаются и сжигаются в этой смеси примеси органического вещества в породах и почвах. Однако и в этом случае необходимо обращать внимание на то, чтобы не выпаривать растворы досуха, иначе возможны потери селена. При длительном нагревании (около 4 ч) в кипящей хлорной кислоте значительная часть селенитов окисляется до селенатов. Для удаления следов азотной кислоты проводят повторное выпаривание до появления паров хлорной кислоты. При этом окисления селенитов до селенатов практически не происходит. Несмотря на то, что во многих методиках определения селена и теллура в различных материалах до сих пор еще используется разложение царской водкой, а также удаление азотной кислоты выпариванием растворов с серной кислотой или добавлением мочевины, самым быстрым и универсальным методом разложения, позволяющим легко отогнать избыток азотной кислоты, является метод разложения азотной и хлорной кислотами. При таком разложении легко разрушаются примеси органического вещества, бумажная масса. Необходимо, однако, при этом соблюдать все правила техники безопасности для работы с хлорной кислотой (Долежал и др., 1968). Опыт работы с хлорной кислотой показывает, что до полного разрушения органического вещества в растворе должен присутствовать избыток азотной кислоты. Обычно для разложения применяют смесь кислот HNO_3 и HClO_4 в соотношении 2 : 1.

Есть указания на возможность применения фтористоводородной кислоты в смеси с азотной кислотой для разложения селенсодержащих материалов. В результате изучения летучести селена на материалах глубоководных морских отложений, в которые был добавлен Se^{75} , установлено, что при разложении фтористоводородной и азотной кислотами селен не теряется (Чан, 1965).

Для разложения пород, руд и минералов (при анализе на селен) довольно часто применяют методы спекания и сплавления со щелочно-карбонатными смесями. При тщательно контролируемой температуре

спекания эти методы очень удобны для разложения силикатных материалов и образцов, содержащих органические примеси.

Т. Л. Белопольская (1968) рекомендует проводить разложение материалов спеканием со смесями типа Эшка (2 вес. ч. MgO и 1 ч. Na_2CO_3). В процессе спекания кислород воздуха окисляет сульфидную серу до сульфатной; образуются нерастворимые окислы и карбонаты, которые почти полностью остаются в остатке после выщелачивания. При разложении таким методом сульфидов и углей происходит количественное выщелачивание селена только при достаточном количестве соды. В противном случае часть щелочного селената может сорбироваться гидроокислами железа.

Теллур при спекании образует ортотеллулат магния и количественно сохраняется в нерастворимом остатке.

Для разложения органических примесей, углистых веществ, углей добавляют к смеси Эшка окислители — хлорат, нитрат или перманганат. Для проб с высоким содержанием кремнезема применяют четырехкомпонентную смесь $KMnO_4$, MnO_2 , ZnO , Na_2CO_3 (1 : 4 : 1 : 3).

При спекании проб селен в водной вытяжке присутствует в виде селената. Восстановление шестивалентного селена до четырехвалентного происходит с помощью концентрированной соляной кислоты на холоде, а в 6 н. HCl — при $100^\circ C$. Шестивалентный теллур восстанавливается до четырехвалентного только при нагревании раствора с 9-процентной HCl до $80-100^\circ C$. Нагревание и кипячение солянокислых растворов следует проводить в колбе с обратным холодильником. Для полного восстановления селена до четырехвалентного после выпаривания растворов до паров хлорной кислоты добавляют каплю концентрированной соляной кислоты к 2 мл хлорной, оставшимся после выпаривания.

Отделение селена и теллура от мешающих элементов

Большинство методов определения селена и теллура требует предварительного отделения мешающих элементов. Наиболее распространены методы осаждения селена и теллура в элементном состоянии и методы соосаждения элементных селена и теллура с мышьяком.

Для материалов, содержащих большие количества меди, золото, серебро, платиноиды, используют соосаждение селена и теллура аммиаком с гидроокисью железа. В некоторых случаях для отделения теллура от селена и других мешающих элементов был использован метод отгонки бромидов. Однако в настоящее время рядом исследователей показано, что при отгонке селена с HBr из сернокислого раствора происходит улетучивание некоторого количества теллура (Беликова и др., 1967; Назаренко и др., 1969; Буш, 1963; Ехегари, 1959).

Применение экстракции теллура трибутилфосфатом и метилизобутилкетонном является, по-видимому, наиболее избирательным методом отделения теллура от таких элементов, как ртуть, золото, сурьма, селен, мышьяк, железо и др. Методы экстракционного отделения теллура успешно использовались при анализе сложных по составу объектов.

Методы определения селена и теллура

В качестве наиболее совершенного и универсального метода определения селена предлагается метод прямого флуориметрического определения селена с 2,3-диаминонафталином, позволяющий определять до $1 \cdot 10^{-6}$ % селена из навески в 1 г. Для более высоких содержаний селена используют меньшую навеску образца. Поскольку флуориметрический метод с 2,3-диаминонафталином обладает высокой точностью, можно из небольших навесок (0,05—0,1 г) проводить прямое определе-

ние селена в образцах, содержащих до 0,01% селена. Определению 0,1 мкг селена по этой методике в присутствии комплексона-III не мешают 20 мг железа, 20 мг меди, 10 мг ртути, 10 мг мышьяка, 10 мг сурьмы, 1 мг висмута. Мешают определению сильные окислители (HNO_3) и восстановители (Sn^{2+}).

Определение селена с 2,3-диаминонафталином в породах, рудах и минералах. Ход анализа. Навеску образца (0,1—1,0 г в зависимости от ожидаемого содержания селена) разлагают смесью концентрированных азотной и хлорной кислот (2:1) при нагревании. Если после полного удаления азотной кислоты и появления паров хлорной кислоты навеска разложилась неполностью, добавляют еще некоторое количество (2—5 мл) концентрированной азотной кислоты и продолжают нагревание. После полного разложения образца и появления паров хлорной кислоты раствор охлаждают, добавляют 2—5 мл дистиллированной воды и снова нагревают до появления паров хлорной кислоты. Операция повторного выпаривания раствора до паров хлорной кислоты обеспечивает полное удаление из раствора следов азотной кислоты. Следует избегать длительного выпаривания раствора с хлорной кислотой, поскольку при этом возможен переход четырехвалентного селена в инертные соединения шестивалентного. Рекомендуется проводить выпаривание до появления паров хлорной кислоты.

В стакан добавляют 20—30 мл дистиллированной воды и нагревают раствор с осадком до кипения. После охлаждения отфильтровывают осадок через фильтр с синей лентой, промывают разбавленной хлорной кислотой (1:100), осадок с фильтром выбрасывают. Раствор переводят в мерную колбу на 50—100 мл и разбавляют водой до метки.

К аликвотной порции раствора (1—20 мл в зависимости от содержания селена) добавляют 0,1 н. соляной кислоты до общего объема раствора 20 мл и устанавливают $\text{pH}=1$ по универсальной индикаторной бумажке добавлением соответственно соляной кислоты или аммиака. Добавляют 2 мл раствора комплексона-III и 5 мл раствора 2,3-диаминонафталина. Колбочки с растворами нагревают 5 мин в водяной бане (кипящей). После охлаждения раствора из колбочки переводят в делительную воронку, добавляют 5 мл циклогексана и экстрагируют в течение минуты. Органическую фазу отфильтровывают через маленький фильтр в пробирку с притертой пробкой. После окончания экстрагирования серии образцов (8—12 проб) экстракты переводят в специальные пробирки от прибора ФАС-2 и измеряют флуоресценцию растворов с первичным светофильтром 366 нм и вторичным — № 04 (с границей скрещивания 530 нм).

Калибровочные графики строят для интервала концентраций селена 0,01—0,2 мкг измерением флуоресценции растворов на ФАС-2 при чувствительности 10, для интервала концентраций селена 0,1—0,5 мкг — при чувствительности 5 или 2 по методике, описанной выше. В каждой партии определений проводят холостой опыт через весь ход анализа. Значение холостого опыта учитывают при расчете концентраций селена.

Для определения микрограммовых количеств теллура в настоящее время существует несколько аналитических методов. Д. П. Щербовым и сотрудниками (Щербов, 1958; Иванкова, Блюм, 1961) были изучены реакции хлоридных и бромидных комплексов теллура с красителями группы родаминов и предложен метод определения теллура с бутилродамином С. В настоящее время Блюм разработал и предложил новый метод определения теллура с этилродамином С. Спектрофотометрический метод определения теллура с висмутолом-II был изучен Ченгом (Cheng, 1961) и Янковским (Jankovsky, 1960). Этот метод является, по-видимому, в настоящее время наиболее чувствительным и селективным.

Нами были опробованы известные в литературе методы определения теллура и проведены дополнительные исследования по возможности применения висмутолола-II к анализу минерального сырья. В результате предлагается следующий метод определения теллура в рудах и минералах после отделения теллура от мешающих элементов.

Определение теллура с висмутолом-II. Раствор образца, содержащий 1—30 мкг теллура, помещают в градуированный цилиндр (50 мл) с пробкой, добавляют 2 мл Na-цитратносолянокислого буферного раствора и доводят pH раствора до 3,2 добавлением по каплям раствора аммиака; разбавляют раствор до 19 мл водой, добавляют 1 мл 1,5-процентного водного раствора висмутолола-II, встряхивают и оставляют на 1 мин. После этого экстрагируют комплекс теллура в течение 1 мин 5 мл хлороформа. Органическую фазу переводят в делительную воронку, добавляют 20 мл буферного раствора с $\text{pH}=7,5$ и проводят обратную экстракцию реагента встряхиванием в течение 1 мин. Органическую фазу отфильтровывают через бумажный фильтр и измеряют светопоглощение комплекса теллура на спектрофотометре в односантиметровой кварцевой кювете при 330 мкм по отношению к холостому опыту.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА В РЕШЕНИИ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

При изучении геохимии отдельных редких элементов возникает необходимость в определении очень малых содержаний элементов в горных породах, минералах, рудах и природных водах.

Определение малых и ультрамалых количеств вещества усложняется тем, что микроэлементы должны определяться на фоне преобладающего количества основных компонентов горной породы или минерала. Химические и физико-химические методы определения для ряда элементов ограничены чувствительностью их. В связи с этим важное значение приобретает предварительное концентрирование определяемых веществ. Концентрирование элементов обычно выполняют экстракцией, хроматографическими способами либо соосаждением с органическими и неорганическими соосаждителями.

Хроматографические методы охватывают широкий круг физико-химических процессов распределения, ионного обмена, адсорбции и образования осадков. С помощью этих процессов можно не только проводить концентрирование микроколичеств различных веществ, но и выполнять отделение одного элемента от другого.

Методы ионного обмена обеспечивают концентрирование элементов из очень разбавленных растворов и отделение больших количеств основного компонента смеси. Принцип ионнообменного концентрирования состоит в извлечении элемента, находящегося в растворе, сорбентами, обладающими катионообменными или анионообменными свойствами (Синявин, 1959).

Адсорбционные процессы, заключающиеся в удерживании вещества на поверхности твердого тела или жидкости, чаще всего применяются в газовой хроматографии (Жуховицкий и др., 1958; Давидова, Рачинский, 1965).

Сущность осадочной или, как иначе ее называют, химической хроматографии состоит в пропускании разделяемой смеси веществ через носитель, пропитанный раствором осадителя или комплексообразователя. В этом случае разделение веществ происходит в соответствии со значениями величин произведений растворимости осадков (Гапон и др., 1952).

Распределительная хроматография на бумаге (Блок и др., 1954) или в тонком слое основана на многократном распределении вещества между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая — подвижна. Неподвижной фазой в случае бумажной хроматографии является адсорбированная целлюлозой вода; в тонкослойной хроматографии — закрепленный или незакрепленный слой носителя. Подвижной фазой принято считать растворитель, который движется по носителю, увлекая за собой растворенное вещество и заставляя его на определенном расстоянии концентрироваться в виде зон. Растворенные вещества по бумаге или тонкому слою могут перемещаться с определенной скоростью. Относительная скорость перемещения вещества и растворителя характеризуется величиной R_f для данного растворителя (Хайс, Маецк, 1962):

$$R_f = \frac{\text{расстояние, пройденное веществом}}{\text{расстояние, пройденное растворителем}}$$

Подвижные растворители, применяемые в распределительной хроматографии на бумаге или в тонком слое, весьма многообразны.

Механизм разделения элементов на бумаге сложен, так как наряду с экстракцией имеет место адсорбция, ионный обмен и образование комплексов.

За последнее время хроматографический метод (Сенявин, 1959) нашел широкое применение для разделения сложных смесей веществ или элементов с очень близкими свойствами, определение которых химическими методами затруднено. К таким элементам можно отнести ниобий и тантал, цирконий и гафний, группу редких земель, молибден и вольфрам, кобальт, никель, медь и железо при совместном присутствии, группу элементов платиновых металлов и золота.

Особенно успешно развиваются методы хроматографии на бумаге и в тонком слое, позволяющие концентрировать и разделять ничтожно малые количества вещества. Современная аналитическая химия располагает большими возможностями для разработки методов, построенных на рациональном сочетании хроматографии с другими аналитическими способами и операциями.

Геохимические исследования предъявляют к методам химического анализа особые, повышенные требования по чувствительности. Хроматографический метод на бумаге отвечает этим требованиям. Если при обычном ходе анализа некоторыми примесями можно пренебречь или они не наблюдаются, то в распределительной хроматографии на бумаге или в тонком слое эти примеси будут проявляться. Хроматографическими методами, как и химическими, анализируют горные породы, руды, минералы, газы, воды и живые вещества (Agrinier, 1957). В Химико-аналитической лаборатории ИМГРЭ с помощью метода распределительной хроматографии на бумаге и ионного обмена разработаны высокочувствительные методы разделения и определения таких элементов, как ниобий в минералах олова, титана и вольфрама, тантал в горных породах и минералах, висмут в минералах железа, медь в горных породах, кобальт, никель и медь в сульфидных рудах и горных породах, платиновые металлы и золото.

Определение ниобия и тантала. Определение низких содержаний ниобия и тантала представляет интерес для решения вопросов геохимии. Разработанный и опубликованный нами метод позволил разделять ниобий и тантал (Викторова, Салтыкова, 1965, 1967, 1968) в горных породах и минералах олова, вольфрама и титана без отделения мешающих компонентов с точностью до тысячных и иногда десятитысячных долей процента. В настоящее время продолжают работы над повышением чувствительности метода, который позволяет без трудоемких операций определять ультрамалые количества тантала порядка $1 \cdot 10^{-5} \%$ (табл. 69).

Таблица 69

Определение ниобия и тантала в горных породах и минералах хроматографическим методом

Минерал, порода	Содержание, %		Минерал, порода	Содержание, %	
	ниобия	тантала		ниобия	тантала
Вольфрамит	0,023	0,009	Лопарит	3,49	0,11
Мусковит	0,0024	0,002	Ильменит	0,55	0,035
Циркон	0,018	0,012	Пиррохлор	—	0,07
Магнетит	0,0019	Следы	"	—	1,20
Мусковит	0,009	0,001	"	—	0,11
Магнетит	0,0025	0,001	Рамзит	1,85	0,48
Мусковит	0,005	Не обн.	Гранодиорит	0,001	0,0009
Сфен	0,045	0,045	Щелочной гранит	0,0035	0,0012
"	0,49	0,043	Биотитовый сиенит	0,009	0,0007
Мусковит	0,045	0,005	Роговообманковый сиенит	0,008	0,0005
Рутил (красный)	1,45	0,022	Гранит	0,0057	0,0012

Определение висмута в пиритах, пирротинах, халькопиритах и арсенопиритах. Известно большое количество разнообразных методов определения висмута в минеральном сырье. Наиболее эффективными из них принято считать экстракционные, позволяющие применять различные органические реагенты как для концентрирования, так и для установления висмута (Бусев, 1953). Применение этих методов в анализе часто связано с большой трудоемкостью отделения мешающих элементов, таких как железо, медь, сурьма и др. Используя принцип распределительной хроматографии, мы разработали метод определения висмута в минералах, железа, меди, мышьяка, где оно является наиболее трудоемким.

В процессе хроматографии на бумаге важен выбор смеси растворителей, которые дают наилучшее разделение элементов. Для отделения висмута от мешающих компонентов опробованы различные системы растворителей: спирты, кетоны, простые и сложные эфиры; наилучшей системой растворителей оказались кетоны. Величина R_f для висмута при применении ацетона колеблется в пределах 0,82—0,85. Из неорганических кислот изучались соляная и азотная. В смесях растворителей удобнее пользоваться азотной кислотой, так как в солянокислых растворах железо более подвижно, вследствие чего разделение висмута и железа не происходит.

В качестве реагентов для цветной реакции висмута на бумаге опробовались иодид калия, тиомочевина, висмутиол и 4-(2-пиридилазо)резорцин. Иодид калия оказался малоприспособленным реагентом из-за выделения элементарного иода вследствие окислительно-восстановительной реакции, протекающей между иодидом калия и незначительными количествами меди, присутствующей в бумаге. Разделение висмута и железа лучше происходит в азотно-сернокислых средах. В этом случае удобно пользоваться либо раствором тиомочевины, с которой висмут окрашивается в желтый цвет, либо 4-(2-пиридилазо)резорцином. Чувствительность реакции составляет 0,002 мкг. Реакция висмута с тиомочевинной протекает в сильнокислых средах 4—6-процентной азотной кислоты. Если применять 4-(2-пиридилазо)резорцин, с которым висмут окрашивается в ярко-красный цвет, то после хроматографического разделения висмута и железа необходимо строго контролировать кислотность раствора. Не менее важен при этой операции и температурный фактор, влияющий на вязкость растворителя и характер получающихся окрашенных зон висмута. Оптимальная температура разделения 32° С.

Схема анализа следующая. Навеску образца (0,5—0,7 г) обрабатывают на холоде, а затем при нагревании — смесью соляной и азотной кислот в отношении 3 : 1. Смесью кислот упаривают досуха. Если образец не разложился, то обработку кислотами повторяют. К сухому остатку прибавляют дважды по 5 мл концентрированной соляной кислоты, упаривая каждый раз почти досуха. Полученный осадок растворяют в соляной кислоте (1 : 1), разбавляют водой до 100—150 мл, раствор нагревают и осаждают гидроокислы 25-процентным раствором аммиака. На следующий день осадок отфильтровывают, промывают 2—3 раза водой и растворяют на фильтре в 30—50 мл соляной кислоты (1 : 1), собирая фильтрат в небольшую стеклянную чашечку. Фильтр промывают водой и фильтраты объединяют. Солянокислый раствор упаривают в водяной бане до влажных солей. К сухому остатку приливают точно 1 мл 1,5 н. серной кислоты, смесь перемешивают и добавляют небольшими порциями аскорбиновую кислоту до перехода окраски раствора в зеленый цвет. Чашечку покрывают стеклом и оставляют на 1,5—2 ч.

Отстоящуюся жидкость отбирают кварцевым капилляром 0,01 мл и наносят на хроматографическую бумагу. На этот же лист наносят

стандартные растворы. Лист сворачивают, сушат и помещают в камеру с растворителем (94 мл ацетона, 4 мл концентрированной азотной кислоты и 2 мл воды). Процесс хроматографического разделения происходит в течение 8—9 мин при температуре 32° С. Полученные пятна висмута проявляют либо 6-процентным раствором тиомочевины в ацетоне, тестированием, либо выдерживают хроматограмму 3—5 мин в камере с аммиаком, а затем, после полного высыхания бумаги, проявляют висмут 0,01-процентным спиртовым раствором 4-(2-пиридилазо)резорцином. Окрашенные зоны визуально сравнивают со стандартной шкалой. Предлагаемым методом проанализировано большое количество минералов железа и меди. Результаты некоторых анализов, представленные в табл. 70, показывают хорошую сходимость с данными, полученными при ионообменных отделениях мешающих компонентов и колориметрическом окончании операции.

Таблица 70

Определение висмута в минералах без отделения и с отделением мешающих компонентов, %

Минерал	Хроматография на бумаге без отделения мешающих элементов	Колориметрический метод с отделением мешающих элементов ионным обменом
Пирротин	0,0872	0,865
Арсенопирит	0,012	0,011
Пирротин	0,068	0,070
"	0,0123	0,0118
"	0,018	0,016
"	0,0129	0,0120
"	0,0099	0,0097
"	0,0056	0,0060
"	0,0481	0,0462
Халькопирит	0,022	0,026
"	0,062	0,060
"	0,0025	0,0023
"	0,025	0,024
"	0,0027	0,0032
"	0,008	0,008
Пирит	0,0416	0,042
"	0,0012	0,0013
"	0,004	0,003
Арсенопирит	0,087	0,090

Количественное определение никеля, кобальта, меди и железа (табл. 71, 72). Краткое описание качественного определения никеля, меди и кобальта в почвах и рудах приведено в работах Агринье (Agrinier, 1957). Нами разработан метод количественного определения этих элементов и железа без отделения мешающих компонентов.

В оптимальных условиях хроматографического разделения определению не мешают: железо (III), олово (II), олово (IV), вольфрам (VI), ванадий, селен, теллур, индий, галлий, таллий, марганец, германий, молибден, ниобий, тантал, висмут, мышьяк,

ртуть, сурьма, хром, серебро, золото, платина, палладий, родий, рутений, иридий, цинк, свинец, кадмий, цирконий (гафний). Метод основан на хроматографическом разделении солянокислых растворов никеля, кобальта, меди и железа, содержащих небольшое количество хлористого аммония. Процесс хроматографического разделения протекает в растворителе, состоящем из смеси ацетона, соляной кислоты и воды. После разделения элементов хроматограмму выдерживают в парах аммиака и проявляют раствором рубеоноводородной кислоты. Хроматограмму вы-

держивают в парах аммиака и проявляют раствором рубеоноводородной кислоты. Хроматограмму вы-

Таблица 71

Значения R_f и окраски зон элементов рубеоноводородной кислотой

Элементы	R_f	Окраска пятен
Никель	0,05	Голубовато-сероватая
Кобальт	0,57	Золотисто-желтая
Медь	0,75	Оливково-зеленая
Железо	0,20; 0,93	Бурая

Определение никеля различными методами, %

Хроматографический с чувствительностью $2 \cdot 10^{-4}$ %	Фотоколориметриче- ский с чувстви- тельностью $5 \cdot 10^{-4}$ %	Квантометрический с чувствительностью $5 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ %
0,0017	0,0020	Не обн.
0,0005	0,0005	
0,003	0,003	0,004
0,0007	0,0008	Не обн.
0,015	0,013	0,011
0,0012	0,0014	Не обн.

сушивают и полученные окрашенные полосы сравнивают со стандартными хроматограммами, полученными в тех же условиях, что и исследуемые образцы. Для количественного определения железа окрашенные полосы железа вырезают, сжигают, переводят обработкой кислотами в раствор и колориметрируют, как описано в литературе, с сульфосалициловой кислотой.

Чувствительность хроматографического метода составляет $2 \cdot 10^{-4}$ %. Предлагаемым методом проанализировано большое количество разнообразных горных пород, сульфидных руд и минералов.

Определение платиновых металлов и золота (табл. 73). Разделение платиновых металлов и золота и определение

Т а б л и ц а 73

Значения R_f платиновых металлов и золота

Элементы	R_f	Реагент для проявления	Окраска пятен
Платина	0,80	Хлористое олово	Оранжевая
Палладий	0,71	" "	Красная
Родий	0,47	" "	Лимонно-желтая
Золото	1,00	" "	Серовато-фиолетовая
Иридий	0,79	Уротропин	Красновато-коричневая
Рутений	0,53	Тиомочевина	Голубая

весьма малых их количеств продолжает до сих пор оставаться трудной задачей в анализе минерального сырья. Разделение платиноидов на бумаге чаще всего проводят из солянокислых растворов. Отделение их от неблагородных металлов рекомендуют осуществлять с помощью тиомочевины. Процесс этот длителен и трудоемок, если учесть то обстоятельство, что анализ выполняется из больших навесок. В работах Камбера и Уэллса (Kember, Wells, 1955) использовался принцип распределительной хроматографии на бумаге для разделения и качественного или полуколичественного определения пары элементов, например палладия и иридия, платины и родия, родия и иридия. Количественное определение низких содержаний платиновых и благородных металлов ограничено отсутствием высокочувствительных реагентов. Это особенно сказывается при определении иридия. Последний можно определить спектральным методом, вырезав полоску бумаги между платиной и палладием. Нами предложен метод количественного определения элементов платиновой группы и золота с одновременным проявлением их на бу-

маге. Для отделения неблагородных металлов (кобальта, никеля, железа, кальция, магния и др.) и концентрирования платиновых металлов применялся ионный обмен. Растворы обрабатывались и подготавливались для хроматографического разделения на бумаге. Платину, палладий, родий и золото проявляют на хроматограмме 20-процентным раствором хлористого олова на 20-процентной соляной кислоте либо паранитрозодиметиланилином. Чувствительным реагентом на рутений считают раствор тиомочевины. Рутений с тиомочевинной на бумаге образует голубое пятно. Иридий проявляют раствором уротропина. Чувствительность реакции 2 мкг.

Определение платиновых металлов и золота сводится к разложению навески царской водкой, отделению нерастворимого осадка и спеканию последнего с помощью перекиси бария. Полученный спек выщелачивают соляной кислотой (1:1) и отделяют барий. Осадок сернокислого бария отфильтровывают, а раствор объединяют с первоначальным фильтратом от царской водки и пропускают через катионит. В этом случае платиновые металлы и золото остаются в растворе, а железо, медь, никель и другие удерживаются катионитом. Раствор, содержащий платиновые металлы и золото, упаривают до небольшого объема и вновь пропускают через катионит. Очищенный раствор упаривают до влажных солей, приливают 0,5—1,0 мл царской водки и проводят хроматографическое разделение. После хроматографического разделения в растворителе хроматограмму проявляют

Таблица 74

Определение олова в минералах и рудах хроматографическим методом

Минерал, руда	Содержание, %
Биотит	0,002
Халькопирит	0,0016
Ильменит	0,028
Тапиолит	0,31
Колумбит	0,12
Танталит	0,08
Фергусонит	0,06
Ильменорутит	0,30
Фергусонит	0,63
Эшинит	0,13
Сульфидная руда	0,003
" "	0,005
" "	0,002

хлористым оловом, тиомочевинной или уротропином. Полученные окрашенные зоны сравнивают со стандартной шкалой, нанесенной на ту же бумагу.

Количественное определение олова в минералах и рудах. Незначительные количества олова встречаются во многих минералах: ильменитах, колумбитах, танталитах, полевых шпатах, биотитах и др. Определение олова связано с большими трудностями вследствие склонности солей олова к гидролизу, легкой летучести галогенидов и сложности отделения больших количеств мешающих компонентов. Для определения низких содержаний олова фотоколориметрическим и флуоресцентным методом предложено большое количество органических реагентов (кверцетин, фенилфлуорон, гематоксилин, стильбазо, морин, 8-оксихинолин, анабазин и т. д.), но применение этих реагентов связано с длительными процессами отделения олова методами отгонки, экстракции или осаждения. Нами разработан метод определения низких содержаний олова без отделения мешающих компонентов, который может быть использован в ходе анализа любых минералов и руд (табл. 74).

Схема анализа следующая. Навеску тонкорастертого минерала, например танталониобатов, разлагают как обычно принято при анализах минералов, выделяют кремневую кислоту и отфильтровывают. Фильтрат сохраняют, а осадок обрабатывают плавиковой и азотной кислотами, раствор упаривают досуха, сухой остаток доплавляют смесью соды и буры. Сплав растворяют в соляной кислоте, объединяют с первоначальным

чальным фильтратом, разбавляют водой до 5-процентной концентрации и осаждают олово сероводородом. При анализе слюд, полевых шпатов, ильменитов и других минералов выделение олова сероводородом опускают. Осадок сульфидов переводят в растворимое состояние и раствор упаривают в присутствии хлористого натрия или хлористого аммония досуха. К сухому остатку приливают точно отмеренное количество 1,5 н серной кислоты и полученный раствор подвергают хроматографическому разделению на бумаге. Разделение выполняют в смеси растворителя, состоящего из ацетона и разбавленной серной кислоты. Хроматограмму проявляют спиртовым раствором фенилфлуорона, и определяют содержание олова сравнением со стандартными зонами, полученными на той же хроматограмме. Сульфидную руду разлагают смесью плавиковой и азотной кислот; нерастворимый остаток сплавляют с содой и бурой и далее поступают как описано выше.

Хроматография на бумаге может дать наглядное представление о существовании в растворе двух ионных форм состояния элемента, причем ионы одной формы концентрируются в одну зону, ионы других комплексных форм концентрируются в другую зону. Такое явление наблюдалось нами для меди, железа, висмута, рутения и циркония (гафния).

Ионнообменно-хроматографический метод нашел широкое применение при определении состава и расчета констант устойчивости комплекса (Парамонова, 1966). Для этого экспериментально определяют величину поглощения элемента смолами в зависимости от равновесной концентрации несвязанного в комплекс адденда. Метод В. И. Парамоновой оказался пригодным только для расчета простых малопрочных комплексов. В случае изучения систем с образованием целого ряда комплексов с близкими константами устойчивости предложен другой метод (Набиванец, 1966), который позволяет по ионнообменно-хроматографическим данным находить зависимость функции образования комплексов \bar{n} от концентрации свободных ионов адденда, т. е. $\bar{n} = f(c)$. Для расчета \bar{n} по ионнообменно-хроматографическим данным предложена формула

$$\bar{n} = \frac{g^+(\gamma^+ - 1) + g^+g^-}{z_A},$$

где z_A — заряд адденда; g^- — заряд анионного комплекса, образующегося в условиях максимального поглощения исследуемого элемента анионитом; g^+ — заряд центрального иона, входящего в состав комплекса; γ — относительные доли катионных форм в растворах, равновесных с катионитом и анионитом.

Зная эту зависимость, по методу Я. Бьеррума рассчитывают константы устойчивости комплексов в исследуемых системах по уравнению

$$B_n = \frac{N - \bar{n} + 1}{\bar{n}} Kx^{N+1-2\bar{n}},$$

где N — число присоединившихся аддендов; K — средняя константа; x — фактор рассеяния; \bar{n} — константа Бьеррума.

Так, например, были рассчитаны константы устойчивости фторидных комплексов титанила. Представляет интерес использование этого метода для изучения комплексов платиновых металлов в растворах различных кислот.

Метод ионного обмена дает возможность изучить состояние ионов в растворах, а распределительная хроматография на бумаге — наглядно увидеть существование этих форм. При разработке метода определения висмута бумажной хроматографией нами наблюдалось образова-

ние нескольких перекрывающихся окрашенных зон висмута в системах органических растворителей и различной концентрации азотной кислоты.

Состояние висмута (III) в азотнокислых растворах изучалось Суинхартом и Карретом (Swinehart, Carret, 1951). Установлено, что в азотнокислых растворах в зависимости от кислотности существуют ионы Bi^{3+} ; $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ и нитратные комплексные ионы, поглощающиеся ионнообменными смолами.

С помощью ионнообменной хроматографии (Капанянц, Набиванец, 1967) изучены состав и прочность нитратных комплексов висмута, образующихся в азотнокислых растворах и наблюдающихся на хроматограмме. По поглощению висмута катионитом и анионитом в зависимости от концентрации азотной кислоты было установлено, что в 0,1 н. растворах азотной кислоты доминируют ионы Bi^{3+} ; в более кислых растворах (3—6 н.) образуются комплексные ионы $\text{Bi}(\text{NO})_6^{3-}$. Величину заряда ионного комплекса определяют динамическим методом путем изучения полной обменной емкости анионита по исследуемому иону и любому другому иону, принятому за стандартный, с известной величиной заряда.

Состояние ионов в растворе следует учитывать при выборе органических красителей для цветных реакций на бумаге.

Для обнаружения висмута предложен высокочувствительный реагент (Хидэо, Кунико, 1967) 4-(2-пиридилазо)резорцин. Чувствительность реакции, по Сэнделлу, 0,022 мкг. Реакция протекает в азотнокислой среде, не превышающей 0,1—0,28 н. В таких средах доминируют катионные формы висмута. В более кислых средах окрашенных соединений висмута с этим реагентом не наблюдается, возможно, из-за чувствительности самого реактива или вследствие образования более сложных ионов висмута. Применение тиомочевины в качестве красителя на бумаге более универсально, так как окрашенные комплексы висмута образуются и в слабокислых и в более кислых растворах азотной кислоты.

Использование хроматографических методов для изучения состояния ионов в растворах может помочь и в решении таких вопросов, как форма вхождения элемента в состав минералов, руд и горных пород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абрамович Е. Л. Стратифицированные свинцовые месторождения Калканаты. Ташкент, «ФАН», 1968.
- Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрянова Г. Т. Исследование диаграммы состояния системы $\text{V}_2\text{Te}_3\text{—GeTe}$.— «Изв. АН СССР, неорганические материалы», 1965, т. 1, № 1.
- Абрикосов Н. Х., Елагина Е. И., Попова М. А. Исследование системы $\text{PbTe—Sb}_2\text{Te}_3$.— «Изв. АН СССР, неорганические материалы», 1965, т. 1, № 12.
- Абрикосов Н. Х., Порецкая Л. В. Исследование тройной системы Sb—Bi—Te .— «Изв. АН СССР, неорганические материалы», 1965, т. 1, № 4.
- Азимов П. Т., Хамрабаев И. Х. К распределению тантала и ниобия в гранитоидах Актауского интрузива (Западный Узбекистан).— «Узбекский геологический журнал», 1966, № 3.
- Александров В. Б. Кристаллическая структура ферсмита.— «Докл. АН СССР», 1960, т. 132, № 3.
- Александров В. Б. Об изоморфных замещениях в синтетических аналогах ферсмита, эвксенита и эшинита. Материалы четвертой конференции молодых научных сотрудников. ИМГРЭ, М., 1962.
- Александров В. Б. Изоморфизм катионов в титано-тантало-ниобитах состава AV_2X_6 .— «Докл. АН СССР», 1963, т. 153, № 3.
- Алексеев М. А., Лескова Н. В. Усиление линий некоторых элементов при введении хлористого и фтористого натрия.— В кн.: Спектральный анализ в геологии и геохимии. М., «Наука», 1967.
- Алтухов Е. Н. Некоторые черты истории тектонического развития структур юго-западного обрамления Сибирской платформы.— «Геотектоника», 1968, № 5.
- Алтухов Е. Н., Смирнов А. Д., Булдаков В. В. Тектонические структуры южного обрамления Сибирской платформы и их редкометальная металлогения.— В кн.: Вопросы региональной геологии и металлогении Забайкалья, вып. 4. Чита, 1968 (Забайк. фил. геогр. об-ва СССР).
- Амантов В. А. Тектоническое районирование Забайкалья и сопредельных территорий в свете новых данных.— В кн.: Вопросы геологии Прибайкалья и Забайкалья, вып. 1 (3). Чита, 1966 (Забайк. фил. геогр. об-ва СССР).
- Амфлетт Ч. Неорганические иониты. М., «Мир», 1966.
- Андреев Б. А. Структурно-металлогенические зоны и гравитационные аномалии.— «Докл. АН СССР», 1958, т. 121, № 6.
- Апельцин Ф. Р. Гранитный магматизм активизированных древних структур подвижных поясов.— В кн.: Вулканизм и тектогенез. М., «Наука», 1968.
- Апельцин Ф. Р., Гинзбург А. И. Некоторые черты металлогенической специализации щелочных магматических комплексов.— В кн.: Металлогеническая специализация магматических комплексов. М., «Недра», 1964.
- Апельцин Ф. Р. и др. Генетические черты гранитоидов Полярного Урала и условия их редкометальной металлогенической специализации. М., «Недра», 1967.
- Артемьев М. Е. Нарушение изостатического равновесия и направленность вертикальных движений земной коры.— «Докл. АН СССР», 1965, т. 160, № 5.
- Атертон М. П. Химическое значение изоград.— В кн.: Природа метаморфизма. М., «Мир», 1967.
- Багдасаров Ю. А., Галимов Э. М., Прохоров В. С. Об изотопном составе углерода анкеритовых карбонатов и источнике вещества карбонатов, формировавшихся в осадочных породах.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 188, № 6.
- Бадалова Р. П., Николаева Э. П., Толкачева Л. Ф. Изучение микротвердости минералов ряда золото-серебро из золоторудных месторождений Узбекистана.— В кн.: Физические свойства редкометальных минералов и методы их исследования. М., «Наука», 1968.
- Безродных Ю. П. Серебро и другие элементы-примеси в медных рудах Удоканского месторождения.— «Вестн. Забайк. фил. геогр. об-ва». Чита, 1965, № 4.

- Белевцев Я. Н. Метаморфогенные месторождения. В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1968.
- Беликова Т. Е., Каплан Б. Я., Ширяева О. А. Пульсполярнографическое определение теллура в мышьяке и мышьяксодержащих продуктов.— «Заводская лаборатория», 1967, № 11.
- Белов Н. В. Кристаллическая структура бадделита (моноклинной ZrO_2).— «Кристаллография», 1960, № 5.
- Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., Изд-во АН СССР, 1961.
- Белов Н. В. Основной магматический процесс в свете кристаллохимии. В кн.: Химия земной коры, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии.— «Минер. сборник Львовск. геол. об-ва», 1963, т. 3, № 17.
- Белопольская Т. Л. Фотометрический метод определения малых количеств селена с 3,3-диаминобензидином с применением спекания. В кн.: Методы химического анализа минерального сырья. М., «Недра», 1968, вып. 11.
- Белоусов В. В. Основные вопросы геотектоники. М., Госгеолтехиздат, 1962.
- Белоусов В. В. Земная кора и верхняя мантия материков. М., «Наука», 1966.
- Беляевский Н. А., Борисов А. А. Возможная роль основных интрузий в магматической активизации платформ и древних складчатых сооружений.— В кн.: Тектоника, магматизм и закономерности размещения месторождений. М., «Наука», 1964.
- Бенделиани Н. А., Попова С. В., Верещагин Л. Ф. Синтез новой модификации двуокиси титана, устойчивой при высоких давлениях.— «Геохимия», 1966, № 5.
- Баженов И. К. Железистые кварциты Западного Саяна и их перспективы.— «Труды Томского ун-та, серия геол.», Томск, 1963, т. 164.
- Бакакин В. В., Белов Н. В. Кристаллохимия титанатов, цирконатов, титано- и цирконосиликатов.— «Геохимия», 1964, № 2.
- Бакун Н. Н., Володин Р. Н., Кренделев Ф. П. О генезисе Удоканского месторождения медистых песчаников.— «Литология и полезные ископаемые», 1964, № 36.
- Балашов Ю. А. Дифференциация редкоземельных элементов в магматическом процессе.— В кн.: Химия земной коры, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Балашов Ю. А., Туранская Н. В. Особенности состава редкоземельных элементов в эвдиалитах и лопаритах Ловозерского массива.— «Геохимия», 1960, № 2.
- Балашов Ю. А., Туранская Н. В. Редкоземельные элементы в эвдиалитовом комплексе Ловозерского щелочного массива.— «Геохимия», 1961, № 12.
- Банкина В. Ф., Абрикосов Н. Х. Система $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$. «Журнал неорганической химии», 1964, № 4.
- Баранов В. Д. Структурно-геологическая позиция рудных полей в Зыряновском районе на Алтае.— «Докл. АН СССР», 1960, т. 132, № 6.
- Баранов В. Д., Гармаш А. А., Куличихина Р. Д. Висмут в колчеданно-полиметаллических месторождениях Рудного Алтая.— В кн.: Формы нахождения и закономерности распределения висмута в гидротермальных месторождениях. М., «Наука», 1969.
- Баринский Р. Л. О соотношении четных и нечетных редкоземельных элементов.— «Докл. АН СССР», 1958, т. 120, № 3.
- Барсуков В. Л. К геохимии олова. «Геохимия», 1957, № 1.
- Барсуков В. Л. О металлогенической специализации гранитоидных интрузий.— В кн.: Химия земной коры. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Барсуков В. Л., Павленко Л. И. Распределение олова в гранитоидных породах.— «Докл. АН СССР», 1956, т. 109, № 3.
- Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., Госгеолтехиздат, 1956.
- Беус А. А., Северов Э. А. и др. Альбитизированные и грейзенизированные граниты. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Беус А. А., Беренгилова В. В. и др. Геохимические поиски эндогенных месторождений редких элементов (на примере тантала). М., «Недра», 1968.
- Беус А. А. Альбититовые месторождения.— В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1968.
- Билибин Ю. А. Металлогенические провинции и металлогенические эпохи. М., Госгеолтехиздат, 1955.
- Блисковский В. З., Маслова А. И., Романова Л. В. Методика спектрального определения цинка и содержание его в некоторых типах фосфоритов СССР.— «Агрохимия», 1969, № 6.
- Блок Р., Лестранж Р., Цвейг Г. Хроматография на бумаге. Изд-во иностр. лит., 1954.
- Богачев А. И., Зак С. И. и др. Геология и петрология Ельтьозерского массива габброидных пород Карелии. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Богданов Ю. В. Контактный метаморфизм медистых песчаников в районе Удоканского месторождения.— «Зап. Всес. минер. об-ва», 1963, вып. 5.

Бондарь Н. М. Исследование системы V_2S_3 — Sb_2S_3 .— «Изв. АН СССР, неорганические материалы», 1966, т. 2, № 6.

Бонштедт-Куплетская Э. М. К вопросу систематики минералов группы пирохлора-микролита.— «Зап. Всес. минер. об-ва», 1966, вып. 2.

Борзаковский Ю. А., Суетенко О. Д., Храпов А. А. Новые данные о докембрийских и нижнепалеозойских отложениях Восточной Гоби (МНР).— «Докл. АН СССР», 1968, т. 183, № 3.

Борисенко Л. Ф. Генезис гипербазитов и некоторые особенности распределения редких и малых элементов.— В кн.: Химия земной коры, т. 2. М., «Наука», 1964.

Борисенко Л. Ф. О корреляционной связи железа, ванадия и титана в пироксенитах.— «Геохимия», 1967, № 3.

Борисенко Л. Ф., Щербина В. В. Закономерности распределения скандия и ванадия в изверженных горных породах и слагающих их минералах.— В кн.: Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Борисенко Л. Ф., Сердобова Л. И. О распределении титана, ванадия, хрома и никеля в гипербазитах платиноносного пояса (Урал).— «Геохимия», 1965, № 3.

Борисенко Л. Ф., Лебедева С. И., Сердобова Л. И. О титаномагнетите и магнетите из железорудных месторождений различного генезиса.— «Геология рудных месторождений», 1968, т. X, № 4.

Боровик-Романова Т. Ф. О взаимном влиянии щелочных элементов при их определении пламенным фотометром.— «Журнал аналитической химии», 1961, № 6.

Боровик-Романова Т. Ф. О взаимном влиянии щелочных элементов при определении их пламенным фотометром.— «Журнал аналитической химии», 1965, 20, № 6.

Бородаевская М. Б., Контарь Е. С. и др. Геологическое строение Гайского рудного поля и условия локализации в нем медноколчеданного оруденения (Южный Урал).— «Тр. ЦНИГРИ», 1969, вып. 83.

Бородин Л. С. О типах карбонатитовых месторождений и их связи с массивами ультраосновных-щелочных пород.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1957, № 5.

Бородин Л. С. О корреляционных связях редкоземельных элементов и некоторых особенностях разделения редких земель в процессах эндогенного минералообразования.— «Геохимия», 1960, № 6.

Бородин Л. С. Генезис карбонатитовых месторождений и их геологическая связь с массивами ультраосновных—щелочных пород.— В кн.: Докл. сов. геол. на XXI МКГ. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Бородин Л. С. К петрографии и генезису массива Вуори-Ярви.— В кн.: Редкие элементы в массивах щелочных пород. «Тр. ИМГРЭ», 1962, вып. 9.

Бородин Л. С. Карбонатиты и нефелиновые сиениты (к общей петрологии массивов ультрабазитов, щелочных пород и карбонатитов).— «Изв. АН СССР, серия геол.», 1963, № 8.

Бородин Л. С. Карбонатитовые месторождения редких элементов.— В кн.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т. 3. М., «Наука», 1965.

Бородин Л. С. Парагенезисы минералов и фации глубинности карбонатитов.— В кн.: Петрология и геохимические особенности комплекса ультрабазитов, щелочных пород и карбонатитов. М., «Наука», 1965.

Бородин Л. С., Гладких В. С. К геохимии циркония в дифференцированных щелочно-базальтовых сериях.— «Геохимия», 1967, № 10.

Бородин Л. С., Золотарев Б. П., Сердобова Л. И. Особенности химического состава и распределения титаномагнетита в комплексных массивах ультрабазитов, щелочных пород и карбонатитов.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1966, № 5.

Бочвар А. А. О зависимости механических свойств сплавов от их состава и строения.— «Изв. АН СССР, отдел техн. наук», 1946, № 5.

Брандт С. Б., Коваленко В. И. и др. Опыт калий-аргоновой геотермометрии и оценка термодинамических параметров формирования интрузивных тел.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1967, № 1.

Бурков В. В., Подпорина Е. К. О редких элементах в кимберлитовых породах.— «Докл. АН СССР», 1965, т. 163, № 1.

Бурков В. В., Потемкин К. В., Пятнов В. И. Новые данные о месторождениях кор выветривания и россыпей тантала за рубежом. М., «Наука», 1970.

Бурьянова Е. З. Селеноносность осадочных пород Тувы.— «Геохимия», 1961, № 7.

Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. М., Изд-во АН СССР, 1953.

Бутакова Е. Л. Комплекс ультраосновных и щелочных пород северной окраины Сибирской платформы.— В кн.: Геология СССР, т. 2. М., Госгеолтехиздат, 1958.

Бутакова Е. Л., Егоров Л. С. Маймечка-Котуйский комплекс формаций щелочных и ультраосновных пород. В кн.: Петрография Восточной Сибири, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Бушляков И. Н., Соболев И. Д. Верхисетский гранитный массив. Путевод. Свердлов. эксп., ч. 1, II Урал. петр. совещание. Свердловск, 1966 (УФАН СССР).

Вагин В. В., Пирогов Б. И. Каменное литье. М., Машгиз, 1962.

Вайнштейн Э. Е., Тугаринов А. И., Туранская Н. В. О закономерностях в распределении редких земель в некоторых минералах.— «Геохимия», 1956, № 2.

Вахрушев В. А. Минералогия, геохимия и генетические группы контактово-метасоматических месторождений Алтае-Саянской области. М., «Наука», 1965.

Великий А. С., Волгин В. Ю., Иванов В. С. Редкие элементы в сурьмяно-ртутных месторождениях Средней Азии. В кн.: Форма нахождения и закономерности распределения редких элементов в некоторых типах гидротермальных месторождений. М., «Наука», 1967.

Вернадский В. И. Висмут в земной коре.— «Изв. Российск. АН», 1916, т. 10, № 15.

Вернадский В. И. Об элементах редких земель в массивах горных пород.— «Докл. АН СССР», 1929, А, № 2.

Викторова М. Е., Салтыкова В. С. Определение ниобия в касситеритах, шеелитах и вольфрамитах.— В кн.: Экспериментальные методические исследования рудных минералов. М., «Наука», 1965.

Викторова М. Е., Салтыкова В. С. Определение ниобия и тантала в горных породах методом распределительной хроматографии на бумаге.— В кн.: Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов. М., «Наука», 1967.

Викторова М. Е., Салтыкова В. С. Определение тантала в горных породах и минералах методом распределительной хроматографии на бумаге.— «Аналитическая химия», 1968, № 1.

Виноградов А. П. Происхождение оболочек земли.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1962, № 11.

Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— «Геохимия», 1962, № 7.

Вировлянский Г. М. О тектонических условиях внедрения даек и формирования руд в гидротермальных месторождениях.— «Советская геология», 1956, вып. 50.

Власов К. А. Факторы образования различных типов редкометалльных гранитных пегматитов.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1956, № 1.

Власов К. А., Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Ловозерский щелочной массив. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Волярович М. П., Леонтьева А. А. О влиянии давления на линейную скорость кристаллизации расплавов горных пород.— «Докл. АН СССР», 1947, т. 55, № 3.

Вологовская Н. А. Магматический комплекс ультраосновных, щелочных и карбонатных пород массива Вуори-Ярви.— «Зап. Всес. минер. об-ва», 1958, ч. 87, вып. 3—4.

Вологовская Н. А., Кухаренко А. А. О типах карбонатитовых месторождений и их связи с массивами ультраосновных — щелочных пород.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1959, № 1.

Волочкович К. Л. Тектоническое положение редкометалльных металлогенических зон в Алтае-Зайсанской складчатой области.— В кн.: Рифейды юга Сибири и структурная позиция их пегматитов. М., «Наука», 1967.

Волочкович К. Л. Геоантиклинальные поднятия как глубинные структуры, контролирующие редкометалльные зоны. В кн.: Металлогения Тянь-Шаня. Фрунзе «ИЛИМ», 1968.

Волочкович К. Л., Леонтьев А. Н. О размещении ареалов палеозойского магматизма в структуре Талицко-Монголо-Алтайского геоантиклинального поднятия.— «Докл. АН СССР», 1962, т. 147, № 1.

Волочкович К. Л., Леонтьев А. Н. Талицко-Монголо-Алтайская металлогеническая зона. М., «Наука», 1964.

Вольфсон Ф. И. К вопросу о соотношении оруденения эндогенных месторождений с дайками интрузивных пород. «Тр. Моск. ин-та цвет. металлов и золота», 1955, вып. 25.

Вонярко В. Г., Зломанов В. Р., Новоселова А. В. Трехфазовые диаграммы систем селенид свинца — селенид ртути и теллурид свинца — теллурид ртути. «Вестник МГУ, сер. хим.», 1968, № 6.

Вопросы прикладной геохимии. М., изд-во «Недра», 1969, вып. 2.

Воробьева М. С., Синдеева Н. Д. Висмут в серно- и медноколчеданных месторождениях Среднего Урала.— В кн.: Формы нахождения и закономерности распределения висмута в гидротермальных месторождениях. М., «Наука», 1969.

Гайдукова В. С. и др. Геологическое строение и минералого-геохимические особенности редкометалльных карбонатитов.— В кн.: Геология месторождений редких элементов, вып. 17. М., «Недра», 1962.

Ганзеев А. А., Ефимов А. Ф., Катаева З. Г. Марганцевый бафертсит. В кн.: Геология месторождений редких элементов, вып. 32. М., «Недра», 1968.

Ганзеев А. А., Ефимов А. Ф., Любомулова Г. В. Пломбобетафит — новая минеральная разновидность из группы пирохлора.— «Тр. Мин. вузов», 1969, вып. 19.

Гапон Е. К., Гапон Т. Б. Осадочная хроматография.— «Аналитическая химия», 1948, № 3.

- Генкин А. Д. Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. М., «Наука», 1968.
- Герасимовский В. И. Геохимия агпайтовых нефелиновых сиенитов.— В кн.: Геохимия и космохимия. М., «Наука», 1968.
- Герасимовский В. И., Карпушина В. А. О соотношении ниобия и тантала в магматических породах.— «Геохимия», 1965, № 6.
- Герасимовский В. И., Карпушина В. А. О геохимии тантала и ниобия в нефелиновых сиенитах.— «Геохимия», 1966, № 7.
- Гинзбург А. И. О некоторых особенностях геохимии тантала и типах танталового оруденения.— «Геохимия», 1956, № 3.
- Гинзбург И. И., Ольшанский Я. И., Беляцкий В. В. Исследования по экспериментальной и технической петрографии и минералогии.— «Тр. ИГЕМ», 1961, вып. 59.
- Гинзбург А. И., Эпштейн Е. М. Карбонатитовые месторождения.— В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1968.
- Глаголев А. А. Пример метасоматической зональности вокруг апатит-магнетитовых пород и карбонатитов.— «Докл. АН СССР», 1962, т. 147, № 3.
- Глаголев А. А. Роль апатитизации в формировании железорудного и флогопитового месторождений массива Ковдор (Кольский полуостров) — «Геология рудных месторождений», 1965, т. 7, № 3.
- Гладких В. С., Викторова М. Е. Распределение ниобия и тантала в эффузивных породах Кузнецкого Алатау и Маймеча-Котуйской провинции.— «Геохимия», 1967, № 3.
- Гладких В. С., Соломинская Б. А. К петрологии дифференцированного силла тешенитов юга Красноярского края.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1968, № 10.
- Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов. М., Металлургия, 1962.
- Годлевский М. Н. Магматические месторождения.— В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1968.
- Годлевский М. Н., Кравцов Г. С., Сливко В. М. Вопросы теплообмена интрузива и вмещающих пород и контактовый метаморфизм углей вблизи трапповых интрузивов. «Геология и геофизика», 1962, № 2.
- Годовиков А. А., Ненашева С. Н. Система $AgSbS_2$ — PbS при температуре выше 480° .— «Докл. АН СССР», 1969, т. 185, № 1.
- Гольдшмидт В. М. Кристаллохимия. М., ОНТИ, 1937.
- Горюнова Н. А., Котович В. А., Франк-Каменецкий В. А. О совместной кристаллизации гексагонального селенида кадмия и $ZnSe$, $InAs$ и In_2Se_3 .— «Журнал технической физики», 1955, т. 25, № 12.
- Григорян С. В., Янишевский Е. М. Эндогенные ореолы рудных месторождений. М., «Недра», 1968.
- Грин Т. Х., Рингвуд А. И. Петрология верхней мантии. М., «Мир», 1967.
- Гуляева Л. А., Лосицкая И. Ф., Ковалева Т. А. Ванадий и цинк в каустобиолитах. В кн.: Микроэлементы в каустобиолитах и осадочных породах. М., «Наука», 1965.
- Давидов Е. Г., Рачинский В. В. Ионнообменные целлюлозы и их применение в хроматографии.— «Успехи химии», 1965, вып. 2, № 24.
- Данчев В. И., Лапинская Т. А. Некоторые вопросы геохимии бериллия в осадочных породах.— В кн.: Физические и химические процессы и фации. М., «Наука», 1968.
- Делицын Л. М., Мелентьев Б. Н. Экспериментально полученные модели структур горных пород.— В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л., «Наука», 1968.
- Дзюцендзэ Г. С. Роль вулканизма в образовании осадочных пород и руд. М., «Недра», 1969.
- Доброхотов Г. Н. Химизм кислотного автоклавного выщелачивания моносульфидов никеля, кобальта и железа.— «Журнал прикладной химии», 1959, вып. 11, № 32.
- Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. М., «Мир», 1968.
- Домарев В. С. Некоторые геологические особенности метаморфических рудных месторождений.— «Материалы ВСЕГЕИ, нов. серия», 1956, вып. 8.
- Домарев В. С. Основные черты металлогении меди.— В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых, т. II. М., Изд-во АН СССР, 1959.
- Дудкин О. Б., Померанцева Н. Г. Акцессорный апатит и сфен из ийолитуртитов Хибинского массива.— В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л., «Наука», 1965.
- Дьячкова И. Б. Об изоморфизме минералов в системе Bi_2S_3 — Bi_2Se_3 . «Тр. ИМГРЭ», 1961, вып. 7.
- Дымкин А. М., Новожилов В. И., Фатхутдинов Д. Х. Некоторые особенности строения скарновых зон Сорского магнетитового месторождения (Тургайский прогиб). В кн.: Геология и генезис магнетитовых месторождений Сибири. М., «Наука», 1967.

Евзикова Н. З., Москалюк А. А. Газово-жидкие включения в карбонатах карбонатитов.— «Докл. АН СССР», 1964, т. 159, № 1.

Егоров Л. С. О типах карбонатитовых месторождений и их связи с массивами ультраосновных щелочных пород. «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1960, № 1.

Егоров Л. С. К вопросу о механизме формирования карбонатитов.— «Тр. Ленингр. об-ва естествоиспыт.», 1963, т. 74, вып. 1.

Егоров Л. С. К проблеме происхождения карбонатитов.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1964, № 1.

Егоров Л. С. Апатит в Маймечо-Котуйском комплексе ультраосновных — щелочных пород (север Сибирской платформы).— В кн.: Апатиты. М., «Наука», 1968.

Елагина Е. Н., Абрикосов Н. Х. Исследование системы $PbTe-PbSe$.— «Докл. АН СССР», 1956, т. 31, № 2.

Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. II. М., Metallurgizdat, 1966.

Еськова Е. М. К геохимии ниобия и тантала в массивах нефелиновых сиенитов Вишневых гор. «Геохимия», 1959, № 2.

Ефимов А. Н., Тетяева Т. М. Протерозой. Забайкальская складчатая система.— В кн.: Геологическое строение СССР, т. I. М., «Недра», 1968.

Желтов Ю. П. Деформации горных пород. М., «Недра», 1966.

Жданова А. Н. Электрохимическое исследование процессов на поверхности кристаллов сульфидов тяжелых металлов.— «Журнал физической химии», 1954, т. 23, вып. 5.

Жидков А. Я. Лопарит из Северобайкальского нагорья.— «Зап. Всес. минер. об-ва», 1961, ч. 90, вып. 3.

Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. А. Газожидкостная хроматография.— «Заводская лаборатория», 1957, № 9.

Залашкова Н. Е., Минеев Д. А. Сравнительная минералого-геохимическая характеристика редкоземельных метасоматитов Казахстана и Бурятии. М., 1969, (ИМГРЭ).

Захария Н. Ф., Карпенко Л. И., Фадеева Л. А. Применение метода анализа растворов при количественном спектральном определении РЗЭ.— В кн.: Спектральный анализ в геологии и геохимии. М., «Наука», 1967.

Знаменский Е. Б. Относительно средних содержаний ниобия и тантала в гранитоидах.— В кн.: Геохимия земной коры, т. 2. Изд-во АН СССР, 1964.

Знаменский Е. Б., Пополитов Э. И. Зависимость геохимического поведения ниобия и тантала от парагенезисов титановых и титансодержащих минералов в гранитоидах. В кн.: Геохимия редких элементов в изверженных горных породах. М., «Наука», 1964.

Знаменский Е. Б., Нестеренко Г. В. и др. Распространенность ниобия и тантала в траппах.— В кн.: Проблемы геохимии. М., «Наука», 1965.

Знаменский Е. Б., Флерова К. В., Циханский В. Д., Кринберг И. А. Ниобий, тантал, цирконий и гафний в протерозойских гранитоидах Северного Прибайкалья.— В кн.: Вопросы геохимии изверженных горных пород и рудных месторождений Восточной Сибири. М., «Наука», 1965.

Знаменский Е. Б., Родионова Л. М., Кахана М. М. О распределении ниобия и тантала в гранитах.— «Геохимия», 1967, № 3.

Знаменский Е. Б., Кузьмин М. И., Коваль П. В. и др. Тантал и ниобий в разновозрастных гранитоидах Восточного Забайкалья. «Геохимия», 1968, № 1.

Золотовицкая Э. С., Яковенко Е. И. Влияние результатов холостого опыта на определение микропримесей в солях и монокристаллах.— «Заводская лаборатория», т. 33, № 12.

Золотухин В. В., Шарапов В. Н. Об оценке условий образования рудоносных трапповых интрузий (на примере интрузии Норильска).— «Советская геология», 1968, № 8.

Зоненшайн Л. П. Тектоника складчатых поясов Центральной Азии.— «Геотектоника», 1967, № 6.

Зубков Л. Б. Особенности тантало-ниобиевой и бериллиевой минерализации метасоматически измененных гранитов древнего кристаллического щита.— «Тр. Гиредмета», т. XVI, 1966.

Иванкин П. Ф. Проблема пучков малых интрузий и гидротермальных струй на колчеданно-полиметаллических полях Рудного Алтая.— «Докл. АН СССР», 1961, т. 138, № 4.

Иваннова А. И., Блюм И. А. Выделение и определение малых количеств селена и теллура. «Заводская лаборатория», 1961, 27, № 4.

Иванов В. В. Геохимия рассеянных элементов в гидротермальных месторождениях. М., «Недра», 1966.

Иванов В. В. Генеральные оценки средних содержаний элементов-примесей в главных рудных минералах.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 188, № 1.

Иванов В. В. Некоторые вопросы региональных геохимических исследований.— «Геохимия», 1969, № 8.

Иванов В. В., Поплавко Е. М., Горохова В. Н. Геохимия рения. М., «Наука», 1969.

- Ивантишин И. Н., Кульская О. А., Горный Г. Я., Елисеева Г. Д. Геохимия и аналитическая химия РЭЗ. Киев. «Наукова Думка», 1964.
- Икорникова Н. Ю. Роль хлоридов в гидротермальном переносе металлов при рудообразовании.— «Геология рудных месторождений», 1962, № 5.
- Иллюинова Г. В. Аэрация пульпы перед флотацией сульфидов.— «Цветные металлы», 1946, № 2.
- Ильенок С. С. Новый тип карбонатитов.— «Изв. Томск. политех. ин-та», 1964, т. 127, № 1.
- Ингерсолл Л. Р., Зобель О. Дж., Ингерсолл А. К. Теплопроводность, ее применение в технике и геологии. Машгиз, 1959.
- Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений. М., «Недра», 1965.
- Иодер Г. С., Тилли К. Э. Происхождение базальтовых магм. М., «Мир», 1965.
- Кадик А. А., Хитаров Н. И. Возможные пределы некоторых видов массообмена с магмами.— «Геохимия», 1966, № 9.
- Казанли Д. Н. Температурные поля интрузивных тел и их роль в контактовом и рудном минералообразовании.— «Изв. АН КазССР, сер. геол.», 1952, № 12.
- Казлицы Ю. В. Гипотеза природы металлогенической специализации и некоторые ее минералого-геохимические аспекты.— «Зап. Всес. минер. об-ва», 1965, ч. 94, № 1.
- Калинин С. К., Замятина Г. М. и др. Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа. Алма-Ата, 1968.
- Канищев А. Д. О геологической обоснованности возраста каменноугольных гранитоидных интрузий Центрального и Восточного Забайкалья.— «Изв. Забайк. отд. геогр. об-ва СССР», Чита, 1963, вып. 19.
- Канищев А. Д., Пономаренко Г. Н. Стратиграфия и возраст зачуйской песчано-сланцевой серии по данным спорово-пыльцевого анализа. Чита, 1968, вып. 2 (4) (Забайк. фил. геогр. об-ва СССР).
- Капанянд Э. Е., Набиванец Б. И. Определение состава и прочности нитратных комплексов висмута методом ионообменной хроматографии.— «Украинский химический журнал», 1967, т. 23, № 9.
- Капустин Ю. Л. Акцессорная редкометальная минералогия карбонатитов Кольского полуострова.— В кн.: Минералогия и генезис щелочных массивов. М., «Наука», 1964.
- Капустин Ю. Л. Циркосульфат — новый минерал.— «Зап. Всес. минер. об-ва», 1965, ч. 96, № 5.
- Капустин Ю. Л. Геохимия редкоземельных элементов в карбонатитах. «Геохимия», 1956, № 11.
- Карпова Е. Д. Сводово-глыбовые области и их металлогения. 1966 (ВСЕГЕИ).
- Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М., Изд-во иностр. лит., 1964.
- Каюпова М. М. К минералогии железо-марганцевого месторождения Джумарт.— «Изв. АН КазССР, сер. геол.», 1963, № 6.
- Каюпова М. М., Рожнов А. А., Середя В. Я. Цинк в железных и марганцевых рудах Атасуйских месторождений (Центральный Казахстан).— «Изв. АН КазССР, сер. геол.», 1969, № 1.
- Кейльман Г. А. К вопросу о формировании гранитных массивов Урала. В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Урала. М., Госгеолтехиздат, 1961, вып. 8.
- Кейльман Г. А. Мигматитовые комплексы Среднего Урала.— «Тр. Первого Уральск. петр. совещ.», т. III. Свердловск, 1963 (УФАН СССР).
- Клушин И. Г., Наливкин В. Д., Шаблинская Н. В. О возможных глубинах корней платформенных структур.— «Геотектоника», 1969, № 1.
- Коваленко В. И., Кризберг И. Я. и др. Поведение урана, тория, ниобия и тантала в процессе альбитизации гранитоидов огнитского комплекса (Восточный Саян).— «Геохимия», 1964, № 9.
- Кока П. А., Чиркина З. А. Количественное спектрохимическое определение редкоземельных элементов. Докл. Межвузовской научн. конф. по спектроскопии и спектр. анализу. Томск, 1960.
- Колотухина С. Е., Григорьева Л. А. и др. Геология месторождений редких элементов Южной Америки. М., «Наука», 1968.
- Комарова З. И. Адуьский гранитный массив. Путевод. Сверд. эксп., II Уральск. петрогр. совещ., ч. II. Свердловск, 1966 (УФАН СССР).
- Кондрашов Ю. Д., Омельченко Ю. А. Рентгенографическое исследование некоторых окисно-сульфидных систем.— «Журнал неорганической химии», 1964, т. 9, вып. 4.
- Константинов М. М. Происхождение стратифицированных месторождений свинца и цинка. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Коржинский Д. С. Гранитизация как магматическое замещение.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1952, № 2.
- Коржинский Д. С. Физико-химические основы анализа парагенезисов минералов. М., Изд-во АН СССР, 1957.

Коржинский Д. С. Кислотность — щелочность как главнейший фактор магматических и послемагматических процессов.— В кн.: Магматизм и связь с ним полезных ископаемых. М., Госгеолтехиздат, 1960.

Котляр В. А. Экструзивы, эффузивы и оруденение.— «Изв. вузов, Геол. и разв.», 1960, № 8.

Котляр В. Н. Геология месторождений урана. М., Госгеолтехиздат, 1961.

Кравченко С. М. Формация калиевых щелочных базальтоидов как источник информации о составе верхней мантии.— В кн.: Докл. сов. геол. на XXIII МКГ. Кора и верхняя мантия. М., «Наука», 1968.

Кравченко С. М. К геохимии тешенивого дифференцированного силла Каменка (Сахалин).— «Докл. АН СССР», 1968, т. 184, № 2.

Кравченко С. М. О кислотно-основном взаимодействии компонентов при формировании эффузивных дифференцированных базальтовых серий. «Докл. АН СССР», 1969, т. 186, № 1.

Красильников Б. Н. Доорогенное развитие структуры Саяно-Алтайской области и сопровождающие его глубинные процессы. М., «Наука», 1966.

Крестовников А. Н., Менделевич Ю. А. Фазовое равновесие в системе Cu_2S-Ag_2S .— «Изв. АН СССР, неорганические материалы», 1968, т. 4, № 7.

Крестовников А. Н., Менделевич А. Ю., Глазов В. М. О характере фазового равновесия в системе Cu_2Te-Ag_2Te .— «Изв. АН СССР, неорганические материалы», 1968, т. 4, № 10.

Кудрявцев В. А., Меламед В. Г., Шарапов В. Н. Исследование температурного поля интрузивов пластинчатой формы при протекании контактово-метаморфических реакций.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 178, № 5.

Кузнецов В. Г., Ли-Чи-фа. Рентгенографическое исследование системы $SnS-PbS$.— «Журнал неорганической химии», 1964, т. 9, вып. 5.

Кузнецов В. Г., Палкина К. К., Решикова А. А. Исследование системы $Bi_2Se_3-Sb_2Se_3$.— «Изв. АН СССР, неорганические материалы», 1968, т. 4, № 5.

Кузнецов С. И., Иванов М. В., Ляликов Н. Н. Введение в геологическую микробиологию. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Кузнецов Ю. А. Главные типы магматических формаций. М., «Недра», 1964.

Кузнецов Ю. А., Яншин А. Л. Гранитоидный магматизм и тектоника. «Геология и геофизика», 1967, № 10.

Кузнецова А. И., Райхбаум Я. Д. О расчете границы обнаружения элементов при спектральном анализе.— «Заводская лаборатория», 1967, т. 33, № 9.

Кузьменко М. В. Закономерности распределения тантала и ниобия в слабодифференцированных редкометалльных гранитных пегматитах и собенности их генезиса.— «Тр. ИМГРЭ», 1963, вып. 16.

Кузьменко М. В. Факторы концентрации тантала в процессах эндогенного минералообразования в свете идей К. А. Власова.— В кн.: Научные собрания, 1968, вып. 2 (ИМГРЭ).

Кузьменко М. В., Еськова Е. М. Тантал и ниобий. М., «Наука», 1968.

Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. М., Изд-во АН СССР, 1940.

Кухаренко А. А. Щелочной магматизм восточной части Балтийского щита.— «Зап. Всес. минер. об-ва», 1967, ч. 96, вып. 5.

Кухаренко А. А., Донцова Е. И. К проблеме генезиса карбонатитов.— «Геология рудных месторождений», 1962, № 2.

Кухаренко А. А. и др. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М., «Недра», 1965.

Кушмурадов О. О распределении ниобия и тантала в некоторых гранитоидных массивах Северного Нуратау (Западный Узбекистан).— В кн.: Тектоника, магматизм и геохимия палеозойских формаций Узбекистана. Ташкент, «ФАН», 1966.

Лавринг Т. С. Температура внутри и вблизи интрузий.— В кн.: Проблемы рудных месторождений. М., Изд-во иностр. лит., 1959.

Лавринг Т. С. Сульфидные руды, образовавшиеся из растворов, недосыщенных сульфидами.— В кн.: Физико-химические проблемы формирования горных пород и руд., т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Лапин А. В. О скарноподобных образованиях в Ковдорском массиве.— В кн.: Петрология и геохимические особенности комплекса ультрабазитов, щелочных пород и карбонатитов. М., «Наука», 1965.

Лапин А. В., Коган Р. И. Применение статистической теории однородностей для установления геохимических особенностей процесса рудообразования на одном из редкометалльных карбонатитовых месторождений.— В кн.: Эндогенные редкометалльные месторождения и методы их исследования. 1971 (ИМГРЭ).

Лебедев В. И. Определение щелочных и щелочноземельных элементов в силикатных породах методом спектрофотометрии пламени.— «Журнал аналитической химии», 1959, т. 14, № 3.

Лебедев Л. М., Бугельский Ю. Ю. Рудоносные термы о. Челекен.— В кн.: Генезис минеральных и термальных вод. М., «Наука», 1968.

Лебедева С. И. Определение микротвердости минералов. М., Изд-во АН СССР, 1963.

Лебедева С. И. О возможностях применения метода микровдавливания при минералогических исследованиях.— «Тр. ИМГРЭ», 1963, вып. 18.

Лебедева С. И. Применение метода микровдавливания (микротвердости) для исследования зависимости твердости от химического состава минералов.— В кн.: Минеральные микровключения. М., «Наука», 1965.

Лебедева С. И., Разенкова Н. И. Закономерности изменения микротвердости минералов ряда колумбит—танталит в связи с их химическим составом.— «Тр. ИМГРЭ», 1961, вып. 7.

Лебедева С. И., Беляева И. Д. и др. Новые данные о физических свойствах и составе минералов группы колумбита—танталита и иксиолита из пегматитов Алтая.— В кн.: Физические свойства редкометаллических минералов и методы их исследования. М., «Наука», 1968.

Левин В. Я., Панков Ю. Д. Вопросы мигматизации и гранитизации пород района восточной и южной части Ильменских гор. Тр. Первого Уральск. петрогр. совещ., т. III. Свердловск, 1963 (УФАН СССР).

Левченко В. М., Макарова К. А. Об окислении сульфидов. Труды химического ин-та Кирг. фил. АН СССР, 1950, вып. 3.

Ленных И. В. Кислые и средние интрузивные комплексы Южного Урала и их металлогения. В кн.: Материалы по геологии и полезным ископаемым Урала. М., Госгеолтехиздат, 1961, вып. 8.

Леонтьев А. Н. Формация позднегерцинских редкометаллических гранитов и редкометаллические пояса Прииртышья. М., «Недра», 1969.

Леонтьев А. Н., Леонтьев Л. Н. О редкометаллических поясах в региональных структурах земной коры.— «Геология рудных месторождений», 1969, т. XI, № 4.

Леонтьева А. А. Кристаллизация двух оливиновых базальтов.— «Зап. Всес. минер. об-ва», 1947, ч. 76, № 3.

Леонтьева А. А. Кристаллизация расплавов некоторых горных пород в связи с их вязкостью. «Зап. Всес. минер. об-ва», 1943, ч. 72, № 1.

Леонтьева А. А. Влияние содержания окислов железа на линейную скорость кристаллизации твердых фаз в базальтовых стеклах.— «Тр. ИГН АН СССР», 1949, вып. 106.

Леонтьева А. А. Влияние атмосферы на вязкость железосодержащих силикатных расплавов и на линейную скорость кристаллизации твердых фаз в них.— «Тр. ИГН АН СССР», 1951, вып. 137.

Логинов Б. Г., Блажевич В. А. Гидравлический разрыв пластов. М., «Недра», 1966.

Лутц Б. Г., Минеев Д. А. Геохимия, минералогия и парагенетический анализ метаморфических пород Уфалейского массива на Урале.— В кн.: Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций. М., «Наука», 1967.

Любецкий В. Н. Субширотные глубинные разломы Иртышско-Зайсанской складчатой системы по геофизическим данным. «Изв. вузов, геол. и разв.», 1965, № 7.

Людоговский Г. И. Ванадий. Требования промышленности к качеству минерального сырья (справочник для геологов), вып. 63. М., Госгеолтехиздат, 1948.

Ляхович В. В. Об одной особенности рудоносных гранитоидов.— «Геология рудных месторождений», 1964, т. 6, № 2.

Ляхович В. В. Рациональная методика извлечения аксессуарных минералов из гранитов. М., «Недра», 1966.

Ляхович В. В., Баринский Р. Л. Особенности составов редких земель в аксессуарных минералах гранитоидов.— «Геохимия», 1961, № 6.

Ляхович В. В., Родионов Д. А. К методике изучения аксессуарных минералов в изверженных породах.— «Тр. ИМГРЭ», 1964, вып. 6.

Львов Б. К. Геолого-петрографические и минералого-геохимические особенности герцинских интрузий восточного склона Южного Урала. Тр. Первого Уральск. петрогр. совещ., т. III. Свердловск, 1963 (УФАН СССР).

Львов Б. К. Петрология, минералогия и геохимия гранитоидов Кочкарского района (Южный Урал). Л., Изд-во ЛГУ, 1965.

Магницкий В. А. Внутреннее строение и физика земли. М., «Наука», 1965.

Мак-Доннель И. Процессы столкновений в ионизированных газах. М., «Мир», 1967.

Максимюк И. Е. Зависимость физических свойств вольфрамитов от их химического состава.— В кн.: Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений. Л., Изд-во ЛГУ, 1971.

Максимюк И. Е., Лебедева С. И. Изучение физических свойств касситеритов с целью выяснения форм нахождения в них тантала и ниобия. В кн.: Физические свойства редкометаллических минералов и методы их исследования. М., «Наука», 1968.

Малахов А. А. Малые элементы в сульфидах магнетитовых, полиметаллических и флюоритовых месторождений.— В кн.: Основные черты магматизма и металлогении Чаткало-Кураминских гор. Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1958.

Малахов А. А. Висмут и сурьма в галенитах — показатели некоторых условий образования рудных месторождений.— «Геохимия», 1968, № 11.

Малевский А. Ю. О влиянии селена на изоморфное замещение серы теллурием в сульфидах.— «Докл. АН СССР», 1963, т. 152, № 1.

- Малевский А. Ю. О формах примеси германия в сфалеритах и галенитах. Труды семинара по минералогическим методам исследования, 1963 (ВИМС).
- Малевский А. Ю. О форме примеси германия в сфалерите.—«Докл. АН СССР», 1966, т. 167, № 3.
- Малевский А. Ю. Об изоморфном вхождении таллия в галените.—«Докл. АН СССР», 1966, т. 169, № 6.
- Малевский А. Ю. Изучение пределов изоморфных замещений в системе $ZnS-Ga_2S_3$. В кн.: Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов. М., «Наука», 1967.
- Малевский А. Ю. Исследование системы $Cu_2S-Bi_2S_3$. Тез. докл. VIII Всес. совещ. по эксперимент. минер. и петр. Новосибирск, 1968.
- Малевский А. Ю., Рихтер Т. Л., Верес Г. И. О свинцово-висмутовых сульфосолях и изоморфном замещении в них серы селеном.—В кн.: Экспериментально-методические исследования в области минералогии и геохимии редких элементов. «Тр. ИМГРЭ», 1963, вып. 18.
- Малевский А. Ю., Чжун-Цзя-жун. Об изоморфном замещении серы селеном и теллуром в сульфидах ртути.—В кн.: Экспериментально-методические исследования рудных минералов. М., «Наука», 1965.
- Малышев И. И. Закономерности образования и размещения месторождений титаномагнетитовых руд. М. Госгеолтехиздат, 1957.
- Маракушев А. А. Проблемы минеральных фаций метаморфических и метасоматических горных пород. М., «Наука», 1965.
- Матерова Е. А., Белинская Ф. А. и др. Неорганические ионы.—В кн.: Ионный обмен. Л., Изд-во ЛГУ, 1965.
- Мейтун Г. М., Иванов В. В., Иванова Т. А. Гипогенная зональность и направление металлогенических исследований в Восточном Забайкалье. В кн.: Вопросы региональной геологии и металлогении Забайкалья, вып. 3. Чита, 1967 (Забайк. фил. геогр. об-ва СССР).
- Мейтун Г. М., Иванов В. В., Иванова Т. А. О характере связи эндогенного оруднения с вмещающими породами в Восточном Забайкалье.—В кн.: Вопросы региональной геологии и металлогении Забайкалья, вып. 4, 1968 (Забайк. фил. геогр. об-ва СССР).
- Мелентьев Б. Н., Делицын Л. М., Мелентьев Г. Б. Сосуществование двух жидких фаз при высоких температурах. Система фтористый литий—альбитовое стекло.—«Докл. АН СССР», 1967, т. 175, № 1.
- Мелентьев Г. Б., Делицын Л. М., Мелентьев Б. Н. Ликвация и ее значение в петрологии.—В кн.: Редкометалльные граниты и проблема магматической дифференциации. М., «Недра», 1971.
- Мелентьев Г. Б. Лепидолит-альбитовые пегматиты и некоторые аспекты их генезиса. Тезисы юбилейн. конф. молодых ученых Москвы. М., вып. 3, 1968 (ВИЭМС).
- Мелентьев Г. Б. Первая находка поллучитоносных пегматитов в Средней Азии и новые данные об условиях концентрации цезия.—«Докл. АН СССР», 1970, т. 192, № 1.
- Мелентьев Г. Б., Капитонова Т. А. и др. Аугелит из оловянно-редкометалльных гранитов СССР.—«Докл. АН СССР», 1969, т. 189, № 5.
- Меликсетян Б. М. К геохимии иттрия и редких земель в гранитоидах Мегринского плутона.—«Изв. АН АрмССР, геол. и геогр.», 1963, т. 16, № 3.
- Меликсетян Б. М. Петрогеохимические особенности специализированных молибденоносных комплексов Мегринского плутона (Армянская ССР).—В кн.: Металлогеническая специализация магматических комплексов. М., «Недра», 1964.
- Металлогеническая специализация магматических комплексов. Под ред. В. С. Коптева-Дворникова и М. Г. Руб. М., «Недра», 1964.
- Микротвердость. Труды совещания по микротвердости. М., Изд-во АН СССР, 1951.
- Методы испытания на микротвердость. Приборы. Труды совещания по микротвердости. М., «Наука», 1965.
- Минеев Д. А. Геохимическая дифференциация редкоземельных элементов.—«Геохимия», 1963, № 12.
- Минеев Д. А. Исследование свойств и возможностей тройной диаграммы $\Sigma Ce-\Sigma Y_1-\Sigma Y_2$.—«Геохимия», 1965, № 12.
- Минеев Д. А. Геохимия апогранитов и редкометалльных метасоматитов Северо-Западного Тарбагатая. М., «Наука», 1968.
- Минеев Д. А. О содержании редкоземельных элементов в аксессуарных минералах.—«Геохимия», 1968, № 7.
- Минеев Д. А. Средние составы лантаноидов в минералах.—«Геохимия», 1968, № 2.
- Минеев Д. А. Естественная система составов лантаноидов, распространенных в минералах.—В кн.: Научные собрания (материалы), вып. 2. М., 1968 (ИМГРЭ).
- Минеев Д. А. Спектр лантаноидов в рудах редкоземельных месторождений различных генетических типов.—«Геология рудных месторождений», 1968, № 6.
- Минеев Д. А. Лантаноиды в минералах. М., «Недра», 1969.

Минеев Д. А., Михайлов Д. А. Распределение лантаноидов в акцессорных минералах диопсидовых метасоматитов Алдана.— «Труды ИГГД АН СССР». Л., «Наука», 1969.

Минеев Д. А., Салье М. Е. Некоторые особенности геохимии ультраметаморфогенных слюдоносных пегматитов Северной Карелии.— «Зап. Всес. минер. об-ва», 1969, № 6.

Минеев Д. А. и др. О составе минералов группы пирохлора из редкометалльных апогранитов.— «Докл. АН СССР», 1966, т. 164, № 2.

Мирчинк Г. Ф. Основные закономерности развития земного лика.— «Бюлл. МОИП, отд. геол.», 1940, вып. 3—4.

Михеев М. А. Основы теплопередачи. М., Госэнергоиздат, 1956.

Мозгова Н. Н. Об отражательной способности, микротвердости и термоэде галенита в связи с изоморфными примесями серебра и висмута.— «Геология рудных месторождений», 1966, т. VIII, № 3.

Мкртчян Г. М., Саруханян Л. Б. Прямое количественное спектрографическое определение редкоземельных элементов в апатите.— «Изв. АН АрмССР, Наука о Земле», 1968, № 1—2.

Морачевский Ю. В. Некоторые общие вопросы фазового анализа. В кн.: Фазовый химический анализ руд и минералов. Л., Изд-во ЛГУ, 1962.

Морозов И. С., Ли-Чи-фа. Взаимная система $\text{SnCl}_2 + \text{PbS} = \text{SnS} + \text{PbCl}_2$.— «Журнал неорганической химии», т. 8, № 7, 1963.

Москевич М. М. Ванадий.— В кн.: Минеральные ресурсы капиталистических стран. М., Госгеолтехиздат, 1959.

Мостков М. А. Прикладная гидромеханика. Госстройиздат, 1963.

Набиванец Б. И. Новый способ расчета констант устойчивости комплексов по ионообменно-хроматографическим данным.— «Украинский химический журнал», 1966, т. 23, № 8.

Нагибина М. С. Тектоника и магматизм Монголо-Охотского пояса. М., «Наука», 1963.

Назаренко И. И., Волюнец М. П. Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. Определение теллура в ртутьсодержащих минералах.— «Журнал аналитической химии», 1969, т. 24, № 8.

Назаренко И. И., Кислов А. М., Кислова И. В., Малевский А. Ю. Синтез и применение 2,3-диаминонафталина для определения субмикrogramмовых количеств селена.— «Журнал аналитической химии», 1970, т. 25, № 6.

Недумов И. Б. Роль геологических факторов в формировании пегматитов и некоторых других эндогенных месторождений, связанных с гранитами. В кн.: Новые данные по геологии, геохимии и генезису пегматитов. М., «Наука», 1965.

Нехорошев В. П. Геология Алтая. М., Госгеолтехиздат, 1958.

Нечелюстов Н. В., Попова Н. Н., Минцер Э. Ф. Об изоморфизме селена и теллура в галените.— «Геохимия», 1962, № 11.

Нечелюстов Г. Н., Минцер Э. Ф., Попова Н. Н. Висмут в грейзеновых месторождениях.— В кн.: Формы нахождения и закономерности распределения висмута в гидротермальных месторождениях. М., «Наука», 1969.

Никитин А. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура батисита.— «Докл. АН СССР», 1962, т. 146, № 6.

Никитин А. В., Илюхин В. В. и др. Кристаллическая структура синтетического титаносиликата натрия, $\text{Na}_2(\text{TiO})[\text{SiO}_4]$.— «Докл. АН СССР», 1964, т. 157, № 6.

Новиков А. И. Соосаждение трехвалентного хрома с гидроокисью железа.— «Журнал аналитической химии», 1962, т. 17, № 9.

Новиков Н. Г. Температурное поле плоской стенки при изменении агрегатного состояния.— В кн.: Тепло- и массообмен. М., 1957, вып. 8 (МТИПП).

Новоселова А. В., Один И. Н. и др. Исследование разреза $\text{PbTe}-\text{PbJ}_2$ тройной системы $\text{Pb}-\text{Te}-\text{J}$.— «Изв. АН СССР, неорганические материалы», 1967, т. 3, № 11.

Ньюпеннен Г. Т. К методике оценки потенциальной никеленосности интрузий.— «Геохимия», 1966, № 3.

Овчинников Л. Н. Контактво-метасоматические месторождения Среднего и Северного Урала. Тр. Горно-геол. ин-та УФАН СССР. Свердловск, 1960, вып. 39.

Овчинников Л. Н. О взаимодействии расплава базальта с известняками.— В кн.: Физико химические проблемы горных пород и руд, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Овчинников Л. Н. Закономерности формирования плутогенных месторождений.— В кн.: Докл. сов. геол. на XXIII, МГК. Металлогения. М., «Наука», 1968.

Овчинников Л. Н. Плутогенные гидротермальные месторождения.— В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1968.

Овчинников Л. Н. Рудообразующая роль трансмагматических (интрателлурических) растворов.— В кн.: Научные собрания (материалы), вып. 5. М., 1971 (ИМГРЭ).

Овчинников Л. Н., Челищев Н. Ф. О статистико-вероятностной оценке физико-химических условий минералообразования.— «Геохимия», 1967, № 11.

Орса В. И., Елисеева Г. Д., Казанцева А. И. К характеристике редких земель аксессуарных минералов древней формации Среднего Приднепровья.— «Геохимия», 1967, № 2.

Осипов М. А. Значение вязкости кислых гипабиссальных магм для процессов отделения летучих компонентов.— «Геология рудных месторождений», 1966, № 4.

Павлов Д. И. Анзасское магнетитовое месторождение и участие хлора в его формировании. М., «Наука», 1964.

Павлов Н. В. Магнетитовые месторождения района Тунгусской синеклизы Сибирской платформы.— «Тр. ИГЕМ». М., Изд-во АН СССР, вып. 52, 1961.

Панков Ю. Д. Сравнительный анализ Ильменогорского миаскитового и Чашковского гранитного массивов на Южном Урале. Тез. докл. на Втором Уральск. петр. совещ., вып. IV. Свердловск, 1966 (УГУ и УФАН СССР).

Парамонова В. И. Способ расчета констант устойчивости комплекса.— «Вест. Ленингр. ун-та, сер. физич. и химич.», 1966, вып. 4, № 22.

Паулинг Л. (Полинг). Природа химической связи. М.—Л. Госхимиздат, 1947.

Пачаджанов Д. Н. К геохимии ниобия и тантала в глинах.— «Геохимия», 1963, № 10.

Пачаджанов Д. Н. Геохимическая связь тантала, ниобия и титана в бокситах.— «Геохимия», 1964, № 9.

Перижняк Н. А., Сагло В. В., Сибирская Н. А. Околорудноизмененные породы Гайского медноколчеданного месторождения (Южный Урал). Материалы II конференции по околорудному метасоматозу. Л., 1966 (ВСЕГЕИ).

Перчук Л. Л. Физико-химическая петрология гранитоидных и щелочных интрузий Центрального Туркестано-Алтая. М., «Наука», 1964.

Перчук Л. Л., Зырянов В. Н. Минеральные фации щелочности астрофиллитовых пород.— «Докл. АН СССР», 1965, т. 162, № 3.

Петрографический словарь. Под ред. Левинсона-Лессинга Ф. Ю. и Струве Э. А. М., 1963 (ГОНТИ).

Плаксин И. П. Воздействие газов и реагентов на минералы во флотационных процессах.— «Изв. АН СССР, серия техн.», 1950, № 12.

Погодин С. А., Кефели Л. М., Беркович Е. С. Опыт применения метода микротвердости к физико-химическому анализу металлических систем.— «Изв. СФХА АН СССР», 1949, IV, 193.

Подольский А. М., Нумеров С. В. и др. Тантал в аляскитах и субщелочных гранитах восточной части Центрального Казахстана.— «Геохимия», 1965, № 5.

Пожарицкая Л. К. О генезисе карбонатитов.— В кн.: Особенности петрологии, минералогии и геохимии карбонатитов Восточной Сибири. М., «Наука», 1966.

Пожарицкая Л. К., Самойлов В. С. и др. Стадийность, фации и зональность карбонатитов Восточной Сибири. Материалы II конф. по околорудн. метасоматизму. Л., 1966 (ВСЕГЕИ).

Пожарицкая Л. К., Эпштейн Е. М. О физико-химических условиях образования карбонатитов.— В кн.: Геохимия редких элементов в изверженных горных породах. М., «Наука», 1964.

Покровский П. В., Рапопорт М. С., Комарова З. И. Шиловско-Каневская группа массивов гранитоидов. Путевод. Свердлов. экск., ч. II. II Уральское петр. совещ., Свердловск, 1966 (УФАН СССР).

Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. 2-е изд. М., «Химия», 1967.

Полуэктов Н. С., Никонова М. П. Определение некоторых редкоземельных элементов по методу спектрофотометрии пламени.— «Украинский химический журнал», 1959, № 25.

Поплавко Е. М., Морчукова И. Д., Зак С. Ш. Рениевый минерал в рудах Джезказганского месторождения.— «Докл. АН СССР», 1962, т. 146, № 2.

Поляков Г. В. О закономерностях размещения и формирования магнетитовых месторождений в связи с магматизмом (на примере центральных районов Алтае-Саянской складчатой области).— В кн.: Геология и генезис магнетитовых месторождений Сибири. М., «Наука», 1967.

Попов В. М. О благоприятных и экранирующих горизонтах в пластовых месторождениях цветных металлов.— В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых, т. 5. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Попова Н. Н. Об условиях концентрации висмута в скарново-шеелитовых месторождениях Средней Азии. Тез. докл. II совещ. по минер., геохимии, генезису и возможности комплек. исполк. вольфрам, м-ний СССР. Л., 1968 (ЛГУ).

Попова Н. Н., Минцер Э. Ф. Некоторые особенности формирования висмутовой минерализации.— «Советская геология», 1966, № 7.

Пополитов Э. И., Знаменский Е. Б., Коваленко В. И., Цыханский В. Д. Распределение ниобия и тантала в кислых и щелочных породах северо-восточной Тувы. В кн.: Вопросы геохимии извержения горных пород и рудных месторождений Восточной Сибири. М., «Наука», 1965.

Портнов А. М. О пиррофаните из Северного Прибайкалья.— «Докл. АН СССР», 1963, т. 153, № 1.

Портнов А. М. Стронциевый перрьерит в Северном Прибайкалье.— «Докл. АН СССР», 1964, т. 156, № 3.

Портнов А. М. Эвдиалиты массива Бурпала и особенности распределения в них редкоземельных элементов.— «Геохимия», 1964, № 9.

Портнов А. М. Кальциевый катаплеит — новая разновидность катаплеита.— «Докл. АН СССР», 1964, т. 154, № 3.

Портнов А. М., Симонов В. П., Синюгина Г. П. Ромбический ловенитно-вая разновидность ловенита.— «Докл. АН СССР», 1966, т. 166, № 5.

Поспелов Г. Л. Геологические предпосылки к физике рудоконтролирующих флюидопроводников.— «Геология и геофизика», 1963, № 3.

Пушкарёв В. В. Сорбция радиоактивных изотопов гидроокисью железа.— «Журнал неорганической химии», 1956, т. 1, № 1.

Пшеничный Г. Н. Околорудные изменения на Гайском медноколчеданном месторождении (Южный Урал), их зональность и минерало-геохимические особенности серцитсодержащих пород. Материалы II конференция по околорудному метасоматизму. Л., 1966 (ВСЕГЕИ).

Пэк А. А. Об интрузивной способности магматических расплавов при дайкообразовании.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1968, № 7.

Пятенко Ю. А. О структурах, производных от кубического типа $\text{CaF}_2\text{—CeO}_2$.— «Журнал структурной химии», 1961, т. 2, № 6.

Пятенко Ю. А. Об изоморфизме атомов и некоторых его минералогических следствиях.— «Геохимия», 1965, № 4.

Пятенко Ю. А., Пудовкина З. В. Кристаллическая структура нарсарсуита.— «Кристаллография», 1960, т. 5, № 4.

Пятенко Ю. А., Воронков А. А. Власовит — цирконосиликат с новым типом кремнекислородного радикала.— «Докл. АН СССР», 1961, т. 141, № 4.

Рабинович А. В. Закономерности распределения аксессуарных минералов в гранитоидах различных металлогенических зон. В кн.: Вопросы магматизма и металлогении СССР. Ташкент, Изд-во АН УзбССР, 1958.

Разенкова Н. И. Использование метода электролиза для изучения форм нахождения редких элементов в минералах зоны окисления сульфидных месторождений.— В кн.: Новые методы в минералогии и петрографии и результаты их применения. М., Госгеолтехиздат, 1963.

Расс И. Т. Редкоземельные элементы в пироксенах и апатитах Ковдорского щелочно-ультраосновного массива.— «Геохимия», 1968, № 9.

Римская - Корсакова О. М. К вопросу о генезисе Ковдорского железорудного месторождения. В кн.: Вопросы магматизма и метаморфизма, т. 1. Изд-во ЛГУ, 1963.

Римская - Корсакова О. М. Апатитоносность Ковдорского массива. В кн.: Апатиты. М., «Наука», 1968.

Рихтер Т. Л. К вопросу о сульфотеллуридах висмута их искусственных аналогов. В кн.: Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов. М., «Наука», 1967.

Рожкова Е. В., Серебрякова М. В. Руководство по применению электролиза для изучения горных пород, руд и минералов. М., Госгеолиздат, 1953.

Ромм Е. С. Фильтрационные свойства трещиноватых горных пород. М., «Недра», 1966.

Ронов А. Б., Ярошевский А. А. Химическое строение земной коры.— «Геохимия», 1967, № 11.

Русанов А. К., Алексеева В. М. и др. Спектрографическое количественное определение малых содержаний редкоземельных элементов в горных породах и минералах.— «Журнал аналитической химии», 1962, т. 17, № 7.

Рябчиков И. Д. Термодинамический анализ проведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. М., «Наука», 1965.

Рябчиков Д. И., Цитович И. К., Попудженян М. К. О сравнительной сорбируемости переходных элементов четвертого периода минеральными ионами.— «Докл. АН СССР», 1962, т. 145, № 4.

Сайдова Н. А., Рустамов П. Г., Алиджанов М. А. Исследование некоторых физических свойств $\text{Ga}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Te}_3$.— «Изв. АН СССР, неорганические материалы», 1968, т. 4, № 12.

Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. М., «Химия», 1966.

Семенов Е. И. Куплетскит — новый минерал группы астрофиллита.— «Докл. АН СССР», 1956, т. 108, № 5.

Семенов Е. И. Минералогия редких земель. М., «Наука», 1963.

Семенов Е. И. Минералогия канкринитовых пегматитов и гидротермалитов Тувы.— В кн.: Минералогия пегматитов и гидротермалитов щелочных массивов. М., «Наука», 1967.

Семенов Е. И., Баринский Р. Л. Особенности состава редких земель в минералах.— «Геохимия», 1958, № 4.

Семенов Е. И., Быкова А. В. Борат бериллия — гамбергит в щелочных пегматитах Прибайкалья.—Докл. АН СССР», 1965, т. 161, № 6.

Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1954.

Сенявин М. М. Ионный обмен и ионообменная хроматография в аналитической химии и технологии неорганических веществ. В кн.: Ионный обмен и его применение. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Сенявин М. М. Об основных закономерностях сорбционного концентрирования. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, т. 15. М., «Наука», 1965.

Сердюченко Д. П. Старо-Крымское месторождение графита (Марнупольского округа).—«Минеральное сырье», 1927, № 5—6.

Сердюченко Д. П. Старо-Крымский графитоносный район. Петрологическое исследование.—«Тр. ВИМС». М., 1935.

Сердюченко Д. П. Железные руды Алданского горнопромышленного района. Тр. Якутск. компл. экпл., вып. 2. Якутск, 1955.

Сердюченко Д. П. Происхождение архейских железных руд Южной Якутии.—«Изв. АН СССР, сер. геол.», 1959, № 8.

Сердюченко Д. П. О некоторых типах осадочно-метаморфического минералообразования.—В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований, вып. 3—4. Львов, 1956.

Сердюченко Д. П. Генетические типы осадочно-метаморфических железных руд в докембрийских толщах Земли. В кн.: Прикладная геология. Докл. сов. геол. на XXI МГК. М., Госгеолтехиздат, 1960.

Сердюченко Д. П. О геохимической наследственности в ряду осадочных — метаморфических — палингенных пород.—В кн.: Геохимия осадочных пород и руд. М., «Наука», 1968.

Сердюченко Д. П., Потемкин К. В. Редкие элементы в осадочно-метаморфических породах.—В кн.: Редкие элементы в осадочных и метаморфических породах. М., 1964.

Сердюченко Д. П., Потемкин К. В. Редкие и малые элементы в «черных сланцах» и их метаморфических производных.—В кн.: Редкометалльность некоторых метаморфизованных и гранитизированных осадочных комплексов. М., «Наука», 1969.

Сердюченко Д. П., Чайка В. М. Геохимическая история фосфора и бария при формировании карбонатитоподобных пород и древних кор выветривания Чадобецкого поднятия.—«Докл. АН СССР», 1967, т. 177, № 4.

Серебрянников В. В., Алексеенко Л. А. Курс химии редкоземельных элементов. Томск, Изд-во Томск. ун-та, 1963.

Сидоренко А. В., Лунева О. И. К вопросу о литологическом изучении метаморфических толщ. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Сидоренко А. В., Ожогин В. А. Применение аэрофотосъемки для определения первичного генезиса глубокометаморфизованных щелочных пород Кольского полуострова.—«Докл. АН СССР», 1968, т. 180, № 3.

Симонов В. И., Белов Н. В. Определение структуры сейдозерита. «Кристаллография», 1959, т. 4, № 2.

Симонов В. И., Белов Н. В. Кристаллическая структура ловенита.—«Докл. АН СССР», 1960, т. 130, № 6.

Синдеева Н. Д., Курбанова Н. З. О кларке селена в некоторых горных породах СССР.—«Докл. АН СССР», 1958, т. 120, № 2.

Сирота Н. Н., Шуманская В. П. Период идентичности пленок твердых растворов $ZnS-CdS$.—«Докл. АН СССР», 1964, т. 8, № 1.

Ситнин А. А. О содержании тантала и ниобия в слюдах из гранитоидов СССР.—«Геохимия», 1966, № 9.

Скрипиль В. И., Недождогин М. С., Сибирская Н. А. Гайский рудный район. Материалы по геологии и полезным ископаемым Южного Урала, вып. 3. Госгеолтехиздат, 1962.

Смирнов А. Д. Размещение гранитоидных массивов и связанных с ними редкометалльных пегматитов в общей структуре Восточного Саяна.—В кн.: Краткие сообщения по научно-исследовательским работам за 1959 г., вып. 1, 1960 (ИМГРЭ).

Смирнов А. Д., Алтухов Е. Н. и др. Рифейды юга Сибири и структурная позиция их пегматитов. М., «Наука», 1967.

Смирнов В. И. Колчеданные месторождения. В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1968.

Смирнов В. И. Об источниках вещества эндогенных месторождений полезных ископаемых.—«Изв. АН СССР, сер. геол.», 1969, № 3.

Смирнов В. И. Геология полезных ископаемых. М., «Недра», 1969.

Смирнов В. И. Глубинные источники рудного вещества эндогенных месторождений.—«Изв. АН СССР, сер. геол.», 1969, № 5.

Смирнов С. С. О Тихоокеанском рудном поясе.—«Изв. АН СССР, сер. геол.», 1946, № 2.

Соболев В. С. Значение железистости фемических минералов и вспомогательные диаграммы для определения состава биотитов, роговых обманок и ромбических пироксенов.—«Минер. сб. Львов. геол. об-ва», 1950, № 4.

Соболев И. Д. Основные черты магматизма Урала. Материалы по геологии и полезным ископаемым Урала, вып. 8. М., Госгеолтехиздат, 1961.

Соболев И. Д. Краткий обзор геологического строения района Верхисетского, Шарташского, Адуйского и Шиловско-Коневских гранитных массивов. Путевод. Свердлов. эксп., ч. 1. Свердловск (УФАН СССР), 1966.

Соболев С. Ф. Габбро-тоналитовый комплекс Полярного Урала. М., «Наука», 1965.

Соколов Г. А. Типы и условия образования магматогенных железных руд СССР.— В кн.: Железорудная база черной металлургии СССР. М., Изд-во АН СССР, 1957.

Соколов Г. А. Закономерности размещения железорудных месторождений на территории СССР.— В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых, т. VIII. М., «Наука», 1967.

Соколов Г. А., Павлов Д. И. К геохимии титана в метасоматическом процессе.— «Докл. АН СССР», 1962, т. 142, № 2.

Соловьев С. П. Распределение магматических горных пород в СССР и некоторые вопросы петрологии. М., Госгеолтехиздат, 1952.

Солодов Н. А. Внутреннее строение и геохимия редкометалльных гранитных пегматитов. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Ставров О. Д., Портнов А. М. Распределение щелочных элементов и бора в породах массива Бурпала.— «Геохимия», 1966, № 4.

Степанов А. В. Новые и редкие минералы в щелочных гранитах Казахстана.— «Тр. КазИМС», 1962, вып. 5.

Стоялов С. П. Арбарастахский массив ультраосновных и щелочных пород.— «Тр. ВАГТ», 1961, вып. 7.

Страхов Н. М. Типы литогенеза и их эволюция в истории Земли. М., Госгеолтехиздат, 1963.

Тарасов А. В. О механизме внедрения пластовых трапповых интрузий Норильского района.— «Бюлл. МОИП, отд. геол.», 1966, № 1.

Тарг С. М. Основные задачи теории ламинарных течений. Изд-во техн.-теор. лит., 1951.

Таусон Л. В. Факторы геохимической истории редких элементов в гранитном магматическом процессе.— «Геохимия», 1967, № 11.

Твалчрелидзе Г. А. Некоторые особенности металлогении Причерноморской области. В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Тектоническая карта СССР. Под ред. А. А. Богданова. М., 1961 (ГУГК).

Тектоническая карта Евразии. Под ред. А. А. Яншина. М., «Наука», 1966.

Тернер Д. и Ферхуген Д. Петрология изверженных и метаморфических пород. М., Изд-во иностр. лит., 1961.

Тихомирова Н. И. К генезису гранитоидных массивов северной части Магнитогорского мегасинклинория и южной части Сысертско-Ильменогорского мегантиклинория. Тез. докл. II Гральск. петр. совещ., вып. VII. Свердловск, 1966 (УГУ и УФАН СССР).

Тихомирова Н. И. О распределении редких элементов в метаморфических и гранитизированных породах ильмено-кундровинского комплекса на Урале.— В кн.: Редкометалльность некоторых метаморфизованных и гранитизированных осадочных комплексов. М., «Наука», 1969.

Тихоненков И. П., Тихоненкова Р. П. К минералогии контактной зоны Ловозерского массива.— «Тр. ИМГРЭ», 1962, вып. 9.

Тихоненкова Р. П. Фениты, как новый перспективный тип комплексных месторождений редких элементов.— «Тр. ВИМС», 1965.

Тихоненкова Р. П., Нечаева И. А., Осокин Е. Д. Петрология калиевых щелочных базальтоидов (на примере Сынырьского массива). М., «Наука», 1971.

Тишендорф Ф. Источники элементов в селенидной минерализации около Тилькероде (Гарц).— «Геология рудных месторождений», 1968, № 4.

Троицкий К. В. Применение сосаждения для выделения следов различных металлов.— «Журнал неорганической химии», 1956, т. 1, вып. 5.

Тугаринов А. И., Павленко А. С., Коваленко В. И. Происхождение аюгранитов по геохимическим данным.— «Геохимия», 1968, № 12.

Туровский С. Д. О минералого-геохимических признаках генетической связи постмагматических рудных проявлений с интрузивными породами.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1953, № 6.

Уилсон М. Е. Докембрий Канады (Канадский щит). В кн.: Докембрий Канады, Гренландии, Британских островов и Шпицбергена. М., «Мир», 1968.

Усенко С. Ф., Чеботарев М. В. Структурные особенности локализации оловяносных площадей Приамурья.— «Советская геология», 1965, № 11.

Фабрикова Е. А. Повышение чувствительности и точности определения цезия в минералах методом фотометрии пламени.— «Журнал аналитической химии», 1959, т. 14, № 1.

- Фабрикова Е. А. Пламеннофотометрическое определение малых количеств рубидия в силикатах по методу буферирования калием.— «Журнал аналитической химии», 1960, 15, № 4.
- Фабрикова Е. А., Исаева А. Г. Совместное пламеннофотометрическое определение стронция, кальция и бария в природных образцах.— «Тр. ИМГРЭ», 1963, вып. 18.
- Федорчук В. П. О рутиле из некоторых карбонатных жил Алайского хребта.— «Докл. АН УзбССР», 1956, № 9.
- Филиппова Н. А. Фазовый анализ рудных цветных металлов и продуктов их переработки. М., Металлургиздат, 1963.
- Флейшер М., Чао Э. К. Т. Некоторые проблемы подсчета среднего содержания элементов в земной коре.— «Докл. сов. геол. на XXI МГК», вып. 3. М., «Мир», 1964.
- Фоминых В. Г., Самойлов П. И. и др. Пироксениты Качканара. Свердловск, 1967.
- Форган К. Свинцово-цинковое месторождение Стантраг.— В кн.: Геология, парагенезис и запасы руд зарубежных месторождений свинца и цинка. М., Изд-во иностр. лит., 1951.
- Фридлянд М. А., Семенов Е. И. Свойства редких элементов. М., «Металлургия», 1964.
- Фролов А. А. Некоторые вопросы детального геолого-структурного изучения карбонатитов.— «Геология рудных месторождений», 1960, № 5.
- Фролов А. А. Полосчатость в карбонатитах.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1966, № 4.
- Фролов А. А., Волженкова А. Я., Нечаева Е. А. Малоэродированный массив ультраосновных — щелочных пород и карбонатитов в Сибири.— «Геология рудных месторождений», 1969, № 1.
- Хайн В. И. Возрожденные (эпиplatformенные) орогенические пояса и их тектоническая природа.— «Советская геология», 1965, № 7.
- Хайс И. М., Мацек К. Хроматография на бумаге. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
- Хан О. Прикладная радиохимия. М.-Л., «Химия», 1947.
- Хансен М., Андерко Х. Структуры двойных сплавов, т. II. М., Metallurgizdat, 1962.
- Хасин Р. А. Основные черты геологического строения и структурно-тектоническое районирование МНР.— В кн.: Современные методы поисков месторождений, олова, вольфрама и молибдена. М., «Недра», 1966.
- Хвостова В. А., Павлова В. Н. и др. Первая находка воджинита в СССР.— «Докл. АН СССР», 1966, т. 167, № 5.
- Херасков Н. П. Некоторые общие закономерности в строении и развитии земной коры. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Херасков Н. П. Тектоника и формации. Избранные труды. М., «Наука», 1967.
- Хидзо-Томиоко, Кунико Торадзима. Экстракционно-фотометрическое определение висмута с помощью 4-(2-пиридилазо)-резорцина.— «Докл. АН СССР», 1967, т. 16, № 7.
- Хлопин В. Г. Избранные труды, т. 1—2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1957.
- Хомяков А. П. О фазовом соответствии редкоземельных элементов. В кн.: Пятая конференция молодых сотрудников ИМГРЭ. М., 1967 (ИМГРЭ).
- Хомяков А. П. Фазовые соответствия редкоземельных элементов в парагенезисе апатит-сфен.— «Геохимия», 1968, № 11.
- Хомяков А. П. Закономерности распределения редкоземельных элементов между сосуществующими минералами горных пород.— В кн.: Научные собрания (материалы), вып. 8, 1971 (ИМГРЭ).
- Хомяков А. М. Лопарит, лейкофан и брюстерит в щелочном массиве Бурпала. В кн.: Минералогические исследования, вып. 2, 1970 (ИМГРЭ).
- Христианович С. А., Желтов Ю. П., Баренблатт Г. И. О механизме гидравлического разрыва пласта.— «Нефтяное хозяйство», 1957, № 1.
- Хэскин Л. А., Фрей Ф. П. и др. Распределение редких земель в литосфере и космосе. М., «Мир», 1969.
- Челищев Н. Ф. Экспериментальное изучение распределения микроколичеств редких щелочных металлов между калиевыми минералами гранитов и водными растворами при повышенных температурах и давлениях.— «Докл. АН СССР», 1967, т. 175, № 5.
- Челищев Н. Ф. О ионообменных свойствах щелочных полевых шпатов.— «Геохимия», 1969, № 7.
- Ченцов И. Г. Селен в отложениях палеогена Средней Азии.— «Тр. ИГЕМ АН СССР», 1959, вып. 28.
- Черкинский Ю. С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. М., «Химия», 1967.
- Чернышов Л. В., Анфилогов В. Н. и др. Исследование системы Fe—Zn—S в гидротермальных условиях.— «Геология рудных месторождений», 1968, № 8.
- Чжун-Цзя-жун. О селенсодержащей сурмяно-ртутной формации.— «Геохимия», 1962, № 8.

Чжун-Цзя-жун. О селеносодержащей сурьмяно-ртутной формации.— «Тр. ИМГРЭ», 1962, вып. 10.

Чжун-Цзя-жун. К вопросу о распределении селена и киновари в сурьмяно-ртутных месторождениях Южной Ферганы.— «Геохимия», 1962, № 12.

Чувилева А. И., Блюм И. А. Анализ природных проб с применением роданиновых красителей.— «Заводская лаборатория», 1969, т. 35, № 10.

Чухров Ф. В., Виноградов В. И., Ермилова Л. П. К вопросу об изотопном фракционировании серы в протерозое.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1968, № 11.

Шадлун Т. Н. Новые данные по микротвердости сфалеритов.— «Докл. АН СССР», т. 168, № 5, 1969.

Шамрай И. А. Струковое минералообразование и гидродинамическая деятельность как основные причины морского рудонакопления.— В кн.: «Генезис и классификация осадочных пород». М., «Наука», 1968.

Шарапов В. Н., Меламед В. Д. Применение задачи Стефана к некоторым вопросам кристаллизации интрузивных тел и контактового метаморфизма.— «Геология и геофизика», 1966, № 6.

Шаталов Е. Т., Коптев-Дворников В. С. и др. Критерии связи оруделения с магматизмом применительно к изучению рудных районов. М., «Недра», 1965.

Шейнманн Ю. М. Некоторые геологические особенности ультраосновных и ультращелочных магматических образований на платформах.— «Зап. Всес. минер. об-ва», 1955, ч. 84, № 5, вып. 2.

Шейнманн Ю. М. О положении и возрасте ультраосновных щелочных пород Сибирской платформы.— «Разведка и охрана недр», 1957, № 1.

Шейнманн Ю. М. Некоторые особенности размещения провинций ультраосновных — щелочных пород.— В кн.: Геология месторождений редких элементов. Госгеолтехиздат, 1962, вып. 17.

Шейнманн Ю. М. Очерки глубокой геологии. М., «Недра», 1968.

Шелимова Л. Е., Абрикосов А. Ю. Исследование тройной взаимной системы $\text{Ge-Te+PbSe=GeSe+PbTe}$.— «Изв. АН СССР, неорганические материалы», 1968, т. 4, № 11.

Шелимова Л. Е., Абрикосова Н. Х., Бессонов В. Н. О псевдодвойных системах GeTe-SiTe и GeTe-PbTe .— «Изв. АН СССР, сер. металлург. и горн. дело», 1964, № 1.

Шелимова Л. Е., Абрикосов Н. Х. и др. Исследование системы PbSe-GeSe и GeSe-GeTe .— «Изв. АН СССР, неорганические материалы», 1966, т. 2, № 12.

Шипулин Ф. К. К теории процессов контактового метаморфизма.— «Геология рудных месторождений», 1960, № 3.

Шипулин Ф. К. Об источниках вещества при эндогенном рудообразовании.— В кн.: Проблемы геологии, петрологии и минералогии месторождений, т. 1. М., «Наука», 1969.

Широких И. Н., Щербань И. П. О количественной оценке температурных полей, возникающих при движении гидротермальных растворов в трещинных каналах.— «Геология и геофизика», 1968, № 6.

Шнейдерхен Г. Рудные месторождения. М., Изд-во иностр. лит., 1958.

Штейнберг Д. С. Интрузивные формации Урала. Материалы по геологии и полезным ископаемым Урала, вып. 8. М., Госгеолтехиздат, 1961.

Штеренберг Л. Е., Дмитриев А. Л., Нестеренко И. П. О роли микроорганизмов в образовании железо-марганцевых конкреций.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1969, № 1.

Штрейс Н. А., Макарьчев Г. И. О соотношении между магматизмом и структурами геосинклинальных систем. В кн.: Проблемы связи тектоники и магматизма. М., «Наука», 1969.

Шумяцкая Н. Г., Воронков А. А., Пятенко Ю. А. Об атомной структуре лейкосфенита.— «Кристаллография», 1968, т. 13, № 1.

Щеглов А. Д. Металлогения областей автономной активизации. М., «Недра», 1968.

Щерба Г. Н. К проблеме редкометальных поясов. В кн.: Закономерности размещения полезных ископаемых, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Щерба Г. Н. Грейзеновые месторождения. В кн.: Генезис эндогенных рудных месторождений. М., «Недра», 1968.

Щербина В. В. К вопросу геохимического распространения ванадия в основных породах.— «Тр. УФАН СССР», Свердловск, 1935, вып. 4.

Щербина В. В. Геохимия редких элементов в связи с проблемой петрогенезиса.— «Тр. геохимического симпозиума». М., Изд-во АН СССР, 1959.

Щербина В. В. К геохимии силикатных расплавов.— «Зап. Всес. минер. об-ва», 1964, ч. 93, № 5.

Щербов Д. П., Иваннова А. И. Флуорометрическое определение теллура с роданином С.— «Заводская лаборатория», 1958, т. 24, № 11.

Щукарев С. А., Киреева-Тузулахова Е. М. Окисление Na_2S и NaHS .— «Журнал общей химии». 1931, т. 1, вып. 8—9.

Юшко-Захарова О. Е., Иванов В. В. и др. Геохимия, минералогия и методы определения элементов группы платины. М., «Недра», 1969.

Юшко-Захарова О. Е., Лебедева С. И. и др. О составе и свойствах минералов ряда Pt—Fe.—«Докл. АН СССР», 1970, т. 170, № 1.

Яншин А. Л. Проблема срединных массивов.—«Бюлл. МОИП, отд. геол.», 1965, вып. 5.

Яншин А. Л. Вулканизм и осадочное рудообразование.—«Бюлл. МОИП, отд. геол.», 1968, вып. 4.

Яршемб Е. Н., Вигильева Е. С. Взаимодействие селенидов висмута и мышьяка.—«Журнал неорганической химии», 1962, т. 7, вып. 2.

Яршемб Е. Н., Вигильева Е. С. Взаимодействие теллуридов висмута и мышьяка.—«Журнал неорганической химии», 1962, т. 7, вып. 12.

Aggrinier H. Applications de la chromatographic ascendante de partage sur papier a la determination de certains elements dans lesmineraux.—Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist., 1957, 80.

Apple E. F. Investigation in the CaGaS₂—ZnS and AgGaS₂—ZnS systems.—J. Electrochem. Soc. 1958, vol. 105, N 5, 251—255.

Bailey D. K. Intrusive limestones in the Keshya and Mkrima Valleys, Northern Rhodesia.—Quart. Journ. Geol. soc. London, 1961, vol. 117, pt. 4, N 468.

Bailey D. K. The Mid-Zambezi-Luangwa Rift and related carbonatite activity.—Geol. Mag., 1961, vol. 98, N 4.

Barrer R. M. Crystalline Ion-exchangers.—Proc. Chem. Soc., 1958, 100.

Barrer R. M. Some Features of Ion Exchange in crystals.—Chem. In., 1962, 1258.

Barton P. B., Jr., Toulmin P. III. Phase relations involving sphalerite in the Fe—Zn—S systems.—Econ. Geol. 1966, vol. 61, N 5, 816—849.

Bloem Y., Kröger F., The P—T—X phase diagram of the leadsulphur system.—Zs. Physik. Chem. N. F., 1956, B 7, H. 1, 1—14.

Blot C. Origine profonde des seismes superficiels et des eruption colcaniques.—Assos. seism. etc., serie A, travaux scient, 1964, 23.

Blot C., Priam R. Volcanisme et seismicite dans l'Archipel des Nouvelles—Hebrides.—Bull. volc., 1963, 26.

Bode H., Teufer G. (1956). Die Kristallstruktur des Kaliumhexafluorozirkonats und Kaliumhexafluorohafnats. Acta Crystallogr. 9, N 11, 929.

Boorman R. S. Subsolidus studies the ZnS—FeS—FeS₂ system.—Econ. Geol., 1967, v. 62, N 5, 614—631.

Borchert H. Kritische Anmerkungen zu zwei neuen Arbeiten über Outokumpu.—Chemie d. Erde, 1954, Bd. 17, Hf. 1.

Bowen N. L. The melting phenomena of the plagioklas feldspars.—Am. J. Sci. 1915, 35, 4th ser.

Bowen N. L., Schairer J. F. The sistem MgO—FeO—SiO₂.—Am. J. Sci. 1935, 29, 5th sern N 170.

Boyle R. W. The source of metals and gangne elements in epigenetic deposits.—Mineral Deposita, 1968, 3, N 2.

Branco I. I. R. Pirocloro uranifero em Tapira, municipio de Sacramento, M. g.—Anais Acad. brasil. cienc., 1956, 28, N 3.

Brandenberger E. Die Kristallstruktur von Koppit. Zeitschrift für Kristallogr., 1931, 76, 322.

Brandt K. X—ray studies on ABO₄ compounds of rutile type and AB₂O₆ compounds of colombite type.—Arkiv Kemi, Miner., Geol., 1943, 17A, N 15, 8.

Britt P. R. The Cu—Fe—S system., Carnegie Inst. Washington., 1963, Year Book 62, 193—196.

Britt P. R., Kullerud G. The Fe—Pb—S system. Econ. Geol., 1967, v. 62, N 3, 354—369.

Brongersma—Sanders M. On the gographical association of sfrata-bound ore deposits with evaporitits. Mineral Deposits, 1968, N 3.

Burns R. G., Fyefe W. Site of preference energy and selective up take transition—metal ions from a magma.—Science, 1964, v. 144, N 3621.

Bush E. Thi Polarographic Determination of Tellurium in Selenium.—Analyst, 1963, 88, N 1049.

Butler J. R., and Smith A. Z.—Zirconium, niobium and certain other trace elements in some alkali igneous rocks.—Geochim. et Cosmochim. Acta, 1962, v. 26.

Byers H., Lakin H. Selenium in Canada.—Canad J. Res., 1939, 17—B, p. 364—369.

Byström A. Calcium pyroantimonates and similar compounds.—Arkiv Kemi, Miner. Geol., 1945, 18A, N 21, 8.

Cabri L. J. Phase relations in the Au—Ag—Te system and their mineralogical significations.—Econ. Geol., 1965, v. 60, N 8, 1569—1606.

Carbonatites. Edited by O. F. Tuttle, J. Gittins. New York, London, Sydney, 1967.

Carnes W. J., Dean J. A. Flame spectrophotometric study of yttrium.—Anal. chem., 1961, 33, 11.

Carpenter R. H., Fagan J. M. Barite nodules in the Athens Shale in north-eastern Tennessee and southwest Virginia.—Southeast. Geol., 1969, t. 10, N 1.

- Chan L. K., Riley J. P. The determination of selenium in sea water, silicates and marine organisms.—*Analyt. chim. Acta*, 1965, 33, 36.
- Cheng K. L. Determination of traces of tellurium.—*Bismuthiol II—Reagent for tellurium*.—*Talanta*, 1961, 8, 301.
- Clark L. A., The Fe—As—S system; phase relations and applications.—*Econ. Geol.*, 1960, v. 55, N 7, 1345—1381, N 8, 1631—1652.
- Coleman K., Delevaux M. Occurrence of selenium in sulfides from some sedimentary rocks of the Western United States.—*Econ. Geol.*, 1957, v. 52, N 5, p. 499—527.
- Craig J. R. Phase relations and mineral assemblages in the system Ag—Bi—Pb—S.—*Mineral Deposita*, 1967, v. I, N 4.
- Craig J. R., Kullerud G. Phase relations and mineral assemblages in the copper—lead—sulfur system.—*Amer. Mineral.*, 1968, v. 53, N 1—2, 145—161.
- Craig J. R., Jensen E., Merwin H. E. The system Cu—Fe—S. Carnegie Inst. Washington, Year Book, 1955, 54, 129—134.
- Darrow M. S., White W. B., Roy R. Phase relations in the system PbS—PbTe.—*Transaction Metallurgical Soc. AIME*, 1966, v. 236, N 5, 654—658.
- Davidson D., Powers H. Selenium content of some volcanic rocks from Western United States and Hawaiian Islands.—*U. S. Geol. Surv. Bull.*, N 1084—C, 1959.
- Davidson D. Selenium in some epithermal deposits of antimony, mercury, silver and gold.—*U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1960, N 1112—A.
- Davies K. A. The phosphate deposits of the eastern province, Uganda.—*Econ. Geol.*, 1947, v. 42, N 2.
- Degens E. T. and Ross D. A. Hot brines and heavy metals in the Red Sea.—*Oceanus*, 1967, v. 13, N 2—3.
- Dinnin J. J. Releasing effects in flame photometry determination of calcium.—*Anal. Chem.*, 1960, 32, 11, 1475.
- Donnay G., Wyart J., Sabatier G. Structural mechanism of thermal and compositional transformations in silicates.—*Zeit. Krist.*, 1959, 112, 161.
- Du Toit A. L. The genesis of the piroxene—apatite rocks of Palabora, Eastern Transvaal.—*Trans. geol. Soc. south. Africa*, 1931, vos. 34.
- Echegaray R. M., Quispe P. L. Determinación de selenio y telurio.—*Bol. Soc. guim. Peru*, 1959, 25, 179.
- Egge K. A., Ahrens L. H. The determination of Sc, Y, Nd, Ce and La in silicate rocks by a combined exchange Spectrochemical method.—*Analytica Chimica Acta*, 1962, v. 26, N 4, p. 355—362.
- Engelhardt W. Die Geochemie des Barium.—*Chemie der Erde*, 1936, 10.
- Fleischer M.—Summary of new data on samples G—I and W—I, 1962—1965 —*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1965, v. 29.
- Foster I. F. Paragenetical ore mineralogy of the Loolekop — Palabora carbonatite complex, Eastern Transvaal.—*Trans. Proceed. Geol. Soc. South. Africa*, 1958, vol. 61.
- Frevel L. K., Rinn H. W. The crystal structure of NbO₂F and TaO₂F.—*Acta Crystallogr.*, 1956, 9, 626.
- Frondel C., Hurblut C. S. Determination of the atomic weight of silicon by physical measurements on quartz.—*Journ. Chem. Phys.*, 1965, 23, 1215.
- Garson M. S. Investigation of carbonatites and ring structure. Ngasaland Geol. Surv. Ann. Rept., 1958.
- Garson M. S. Investigation of carbonatites and ring structure. Ngasaland Geol. Surv. Ann. Rept., 1959.
- Geijer P. The geological significance of the cerium mineral occurrences of the Bastnäs type in Central Sweden.—*Arkiv för Miner. och Geol.*, 1961, B. 3, N 4.
- Geijer P. The distribution of hafnogens in skarn amphiboles in Central Sweden.—*Arkiv för Miner. och Geol.*, 1960, B. 2, N 36.
- Gevers M. A. Vermiculite at Loolekop, Palabora, North East Transvaal.—*Trans. geol. soc. South. Africa.*, 1949, vol. 51.
- Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, 1954.
- Gottfrid D., Greenland L. P., and Campbell E. Y. Variation of Nb—Ta, Zr—Hf, Th—U and K—Cs in two diabase—granofir suites.—*Geoch. et Cosmoch. Acta*, 1968, 32, 925—947.
- Green J. Geochemical Table of the Element for 1958—1959.
- Green D. H., Morgan J. W., Heier K. S. Thorium, uranium and potassium abundance in peridotite inclusions and their host basalts.—*Earth. Pl. Sci. Lett.* 1968, 4, 155—166.
- Guimaraes D. A. Report on the niobium (columbium) ore deposits of Barreiro, Araxa, Minas Gerais, Brasil. Rio de Janeiro, 1955.
- Guimaraes D. A. Columbio em Barreiro, Araxa, m. g.—*Engenharia, miner. e metalurgia*, 1958, 28, N 168.
- Graf R. B. The system Ag₃—AuS₂—Ag₂S.—*Amer. Mineral*, 1968, v. 53, N 3—4, 496—501.
- Harris L. A. The crystal structure of Na₃ZnF₇ and Na₃HfF₇.—*Acta Crystallogr.*, 1959, 12, N 2, 172.
- Harrison G. K. Wavelength Tables of 100,000 Spectrum Lines. New York, 1939.

- Heier K. S., Rogers J. J. W. Radiometric determination of thorium, uranium and potassium in basalts and in two magmatic differentiation series.—*Geoch. et Cosmoch. Acta.* 1963, 27, 137—154.
- Heier K. S., Compston W., Mc Dougall J. M. Thorium and uranium concentration and the isotopic composition of strontium in the differentiated Tasmania dolerites.—*Geoch. et Cosmochim. Acta.* 1965, 29.
- Heinrich E. Wm., Dahlem D. H. Unusual characteristics of carbonatites in the Arkansas River Canyon area, Colorado (abs.). *Geol. Soc. Am. Program*, 1965.
- Heinrich E. Wm. *The geology of carbonatites.* Chicago, 1967.
- Herrman A. G., Wedepohl K. H. Die quantitative Bestimmung der Seltenen Erden (La—Lu) und des Vttriums in silicatischen gesteinen.—*Z. analyt. Chem.*, 1967, 225, N 1.
- Hiemstra S. A. Baddeleite from Palabora, Eastern Transvaal.—*Amer. miner.*, 1955, 40, N 3—4.
- Hodder R. W. Alkaline rocks and Niobium deposits near Nemegos,—*Ontario geol. surv. Canada*, 1958, Paper 57—8.
- Hutta J. J., Wright H. D. The incorporation of uranium and selver hydrothermally synthesized galena.—*Econ. Geol.*, 1964, v. 59, N 6, 1003—1024.
- Iiyama J. T. Contribution a l'etude des equilibres subsolidus du systeme ternaire orthose—albiteanortite a l'aide de reactions d'echange d'ions Na—K au contact du solution hydrothermale.—*Bull. Soc. Aranc. Miner. Crist.*, 1966, v. 59, N 4.
- International Tables for X—Ray Crystallography, vol. III, (1962). Birmingham, England.
- Iwashira J. and Ratsura M. Co, Ni and Cr in basaltic rocks of west Japan. *Materials of Meeting I GGS in Genewa*, 1966.
- Jaeger J. C. The temperature in the neighborhood of a cooling intrusive sheet.—*Amer. J. Sci.*, 1957, 255, N 4.
- Jaeger J. C. Temperatures outside a cooling intrusive sheet.—*Amer. J. Sci.*, 1959, 257, N 1.
- Jaeger J. C. The cooling of irregularly shaped igneous bodies.—*Amer. J. Sci.* 1961, 259, N 10.
- Jahnberg L. Crystal structure of orthorhombic CaTa_2O_6 . *Acta Chem. Scand.*, 1963, 17, N 9, 2548.
- Jankowsky I., Ksir O. Photometric determination of tellurium with bismuthiol II.—*Talanta* 1960, 7, 238.
- Johnson R. L. The geology of the Dorowa and Shawa carbonatite complex Southern Rhodesia.—*Trans. and Proc. geol. Soc. South Africa*, 1961, vol. 64.
- Joung B. B., Millman A. P. Microhardness and deformation characteristics of ore minerals.—*Bull. Inst. Min. Metall.*, 1964, N 689.
- Juza R., Rabenau A., Pascher G. Über feste Lösungen in den Systemen ZnS/MnS , ZnSe/MnSe und ZnTe/MnTe .—*Zs. anorg. allg. Chem.* 1956, Bd 285, H. 1—2, 61—75.
- Kanasiewicz J. Profil geochemistry uranu, seleni i renu W cechsztynie niecki Leszczyoskiej.—*Kwart. Geol.*, 1966, v. 10, N 2, p. 309—314.
- Keith M. L., Tuttle O. F. Significance of variation in the high—low inversion of quartz.—*Am. Journ. Sci.* Bowen. 1952, vol. 203.
- Keller C. Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ ABO_4 .—*Zeitschr. anorg. allgem. Chemie*, 1968, 318, N 1/2, 89.
- Kelly W. R. *Jon Echange in Soils* N. Y., 1948.
- Kember N. F., Wells B. A. The separation and gvanitative determination of platinum, palladium, rhodium and iridium on paper strips.—*Analyst*, 1955, 80, N 955.
- King B. C., Sutherland D. C. Alkaline rocks of Eastern and Southern Africa. pt I—II—*Sci. Progr.*, 1960, 48, N 190—191.
- Krebs H., Grün K., Kallen D. Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle XIV. Mischkristallssysteme zwischen halbleitenden Chalkogeniden der vierten Hauptgruppe.—*Zs. anorg. allg. Chem.* 1961, Bd 312, H. 5—6, 307—313.
- Kremheller A., Faria S., Levine A. K. Study of ball milleng and the determination of lattice chloride in zine sulfide.—*J. Electrochem. Soc.*, 1960, v. 102, N 12, 753—758.
- Kremheller A., Levin A. K., Gashurov G. Hydrothermal preparation of two—component solid solutions from II—VI compounds.—*J. Electrochem. Soc.*, 1960, v. 107, N 1, 12—15.
- Kretz R. Chemical study of garnet, biotite and hornblende from gneiss of south-western Quebec, with emphasis on distribution of elements in coexisting minerals.—*J. Geol.*, 1959, v. 67.
- Krstanovic I. R. Redetermination of oxygen parameters in zircon (ZrSiO_4).—*Acta Cryst.*, 1968, II, 896.
- Kullerud G. The FeS—ZnS system, a geological thermometer.—*Norsk Geol. Tidsskr.*, 1953, v. 32, 16—147.
- Kulp J. L., Ault W. U., and Feely H. W. Sulfur isotope abundances in sulfide minerals.—*Econ. Geol.*, 1956, N 2.

- Lacroix A. Sur un groupe des niobotantalates cubignes radioactifs, des pegmatites du Vakinankaratra.—Bull. Soc. franc. miner., 1912, t. 35, N 2.
- Laitakari A. Die Graphitvorkommen in Finland und ihre Entstehung.—Bull. Comm. Geol. Finlande, 1925, N 40.
- Larach S., Shrader R. S., Stocker C. F. Anomalous variation of band gap composition in zinc sylvite and seleno-tellurides.—Phys. Rev., 1957, v. 108, II p., N 3, 587—589.
- Laves F., Bager G., Panagos A. Strukturelle Beziehungen zwischen Typen α - PbO_2 , FeWO_4 (Wolframit) und FeNb_2O_6 (Columbit) und über die Polymorphie des FeNbO_4 .—Schweiz. Miner. Petrogr. Mitteil., 1963, 43, N 1, 217.
- Leonardos O. H. Carbonatitos com apatita e pirocloro noestrangero e no Brasil.—Engenharia, miner. e metalurgia, 1956, 23, N 136.
- Leutwein F., Herrmann A. G. Kristallochemische und Geochemische Untersuchungen über Vorkommen und Verteilung des Wismuts im Bleiglanz der Kiesig blendigen Formation des Freiburger Gangreviers.—Geologie, 1954, N 8.
- Lovering T. S. Theory of heat conduction applied to geological problems.—Geol. Soc. Amer. Bull., 1935, 46, N 1.
- Lovering T. S. Epigenetic, dyprogenetic, syngenetic and lytogenetic ore deposits. Econ. Geol., 1963, v. 58, N 3.
- Mason B. H.—Principles of geochemistry, 2 d ed. N.—Y., John Wiley a. Sons, Inc., 1958.
- Mavrodineanu R. Flame spectroscopy. New York, 1965.
- McConnel R. K., Jr., McClaine L. A. Mechanics of magma migration.—Trans. Amer. Geoph. Union, 1966, 47, I.
- McDougall J. M. Differentiation of the Great Lake dolerite sheet Tasmania.—Geol. Soc. Austr. J. II, 1964, 107—132.
- McFee R. H. Foreign ion rejection in the growth of sodium chloride single crystals from melt.—J. Chem. Phys. 1947, 40, No 193.
- McIntire W. L. Trace element partition coefficient—review of theory and application to geology.—Geoch. et Cosmoch. Acta, 1963, 27, N 12, 1209—1264.
- Miller A. R. Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea.—Geoch. Cosm. Acta, 1966, v. 30, pp. 341—359.
- Minami E. Selen-gehalt von europäischen und Japanischen Erze. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1935, Bd I, N 12, s. 143—145.
- Moh G. Sulfide systems containing Sn. Carnegie Inst. Washington, 1963, Year Book 62, 197—200.
- Moh G. H. Das Dreistoffsystem Kupfer—Nickel—Schwefel Fortschr.—Mineral. 1963, B 41, N 2, 165—72.
- Mohanty G. P., Fiegel L. J., Healy J. H. Unit cell and space group of $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ta}_2\text{O}_5$.—Acta Cryst., 1962, 15, 1190.
- Mrose M. E., Rose W. J. Amer. Miner. Soc. Progr., 1961, IIIA.
- Murata K. et al., Systematic variation of rare-earth elements in cerium—earth minerals.—Geochim. et cosmochim. Acta, 1957, v. II, N 3.
- Naldrett A. J., Craig J. R., Kullerud G. The central portion of the Fe—Ni—S system and its bearing on pentlandite evolution in iron—nickel sulfide ores.—Econ. Geol., 1967, v. 62, N 6, 826—847.
- Nelson F. E., Kraus K. A.—J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, N 3.
- Neumann H., Mead J., Vitaliano C. J. Trace elements variation during fractional crystallization as calculated from distribution law.—Geoch. et Cosmoch. Acta. 1957, II, N 4.
- Nickel E., Kock H., Nungösser W. Modellversuche zur Fließregelung in Graniten.—Schweiz. Min., Petr. Mitt., 1967, 47, 2.
- Nikolic P. M. Optical energy gaps of PbSe—SnTe , PbSe—SnSe , PbTe—SnTe and PbTe—SnSe .—British J. Appl. Phys. 1967, v. 18, 897—907.
- Orvill P. M. Alkali feldspar—alkali—chloride hydrothermal ion exchange.—Carnegie Inst. Wash., Year Book., 1960, 59.
- Parker R. L. a. Fleischer M. Geochemistry of Niobium and Tantalum. Washington, 1968.
- Parsons G. E. Niobium Bearing Complexes East of Lake Superior.—Ontario Dept. of Mines, geol. Report, 1961, No 3.
- Peacor D. R., Buerger M. J. Determination and refinement of crystal structure of narsarsukite. Amer. Mineral., 1962, 47, N 5/6, 539.
- Pedersen B. F. The crystal structure of aluminium niobium oxide (AlNbO_4).—Acta Chem. Scand., 1962, 16, 421.
- Peltola E. On some geochemical features in the black schists of the Outokumpu area, Finland.—Bull. Geol. Soc. Finland, 1968, N 40.
- Philpotts A. R. Origin of certain iron—titanium oxide and apatite rocks.—Econ. geol., 1967, v. 62, N 3.
- Peters W. C. Geological characteristics of Fluorspar deposits in the Western United States.—Econ. Geol., 1958, 5, N 6.
- Poldervaart A. A. Chemistry of the Earth's crust.—Geol. Soc. Am. Spec. Pap., 1955, 62.

- Ramberg H. Chemical bonds and distribution of cations in silicates. *Journ. Geol.*, 1952, 60, N 4, 331.
- Rankama K. On the geochemistry of tantalum.—*Bull. Comiss. geol. Finlande*, 1944, N 133.
- Rankama K. On the geochemistry of niobium.—*Acad. Sci Fennical Annales*, Ser. A. III, *Geol.—Geog.*, 1948, N 13.
- Rankama K., Sahama Th. C. *Geochemistry*. Chicago, 1950.
- Ray B., Spenser P. M. Phase diagram of the alloy system HgTe—CdTe.—*Physica Status Solidi*, 1967, v. 22, N 2, 371—373.
- Robinson S. C., Evans H. T., Schaller Jr. W., Fahey J. J. Nolanite, a new iron—vanadium mineral from Beaverlodge, Saskatchewan.—*Amer. Mineral*, 1957, v. 42, N 9—10.
- Rose E. R. Vanadium occurrences in Canada.—*Geol. Survey of Canada*, 1967, 57.
- Rosenberg A. J., Grierson R., Woolley J. C., Nikolic P. Solid solutions of CdTe and InTe in PbTe and SnTe. *Transaction.—Metallurg. Soc. AIME*, 1964, v. 230, N 3, 342—349.
- Ross C. S. Virginia titanium deposits.—*Econ. geol.*, 1947, 42, N 2.
- Rowland I. F., Bright N. F. H., Jongejan A. Crystallography of compounds in the calcium oxide—niobium pentoxide system. *Procced. Confer. industr. appl. x—ray analysis*, 7—th, Denver, 1958.
- Russell H. D., Hiemstra S. A., Grocneveld C. I. The mineralogy of com-petrology of the carbonatite of Lootkop, Eastern Tronsvaal.—*Trans. and Proc. geol. Soc. South. Africa*, 1954, vol. 57.
- Safiannikoff A. L., Wambeke. Sur un terme plombifere du groupe pyrochlore—microlite.—*Bull. Soc. froma. miner.*, 1961, t 85, N 4.
- Scarpelli W. Aspectos geneticos e metamorficos das rochas do distrito de Serra do Novio. Territorio federal do Amapa, Brasil.—*Avulso. Depart. nac. prod. miner., Div. geol. e miner.*, 1966, N 41.
- Shaw H. R. Comments on viscosity, crystal settling and convection in granitic magmas.—*Amer. J. Sci.*, 1965, 263, N 1.
- Shimazu J. A note of genesis and upward transfer of parental basaltic magma of igneous rocks.—*J. Earth. Sci., Nagoya Univ.*, 1959, 7, N 2.
- Shimazu J. Physical theory of generation, upward transfer, differentiation, solidification and explosion of magmas.—*J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, 1961, 9, N 2.
- Simpson D. K. The binary system PbS—PbSe.—*Econ. Geol.*, 1964, 150—153, v. 59, N 1.
- Singer I., Cromer D. T. The crystal structure analysis of zirconium sulphate tetrahydrate.—*Acta Crystal.*, 1959, 12, 719.
- Skinner B. J. The system Cu—Ag—S.—*Econ. Geol.*, 1966, v. 61, N 1.
- Skinner B. J., Barton P. B. The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite.—*Amer. Mineral.*, 1960, v. 45, N 5—6, 612—625.
- Skinner B. J., Bethke P. M. The relationship between unitcell edges and composition of synthetic wurtzites. *Amer. Mineral.*, 1961, v. 46, N 11—12, 1382—1398.
- Stephenson N. S. The crystal structure of the tetragonal bronze, Ba₂Ti₂Nb₈O₃₀.—*Acta Cryst.*, 1965, 18, N 3, 496.
- Stuart D. B. The system CaAl₂Si₂O₈—SiO₂—H₂O.—*Carnegie Inst. Wash., Year Book.*, 1957, 56.
- Swinehart D. F., Carrett A. B.—*J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, N 2.
- Tatsumoto M., Hedge C. E., Engel A. E. Potassium, Rubidium, Strontium, Thorium, Uranium and Ratio of Strontium—87 to Strontium—86 in Oceanic Toleiitic Basalt.—*Science*, 1965, nov. 12, v. 150, N 3698.
- Taylor L. A. Phase relations in Ag—Fe—S system.—*Econ. Geol.*, 1967, v. 62, N 6, 817.
- Taylor S. R. The application of trace element data to problems in petrology.—*Phys. and Chim. of the Earth.*, 1963, v. 6.
- Taylor S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust.—*A new table Geochim. a. Cosmochim.*—*Acta*, 1964, v. 28, N 8.
- Thorarinsson S. On the rate lava- and tephra production and the upward migration of magma in four Icelandic eruptions.—*Geol. Rdsch.*, 1968, 57, N 3.
- Tischendorf G. Zur Genesiseiniger Selenidvorkommen, insbesondere von Tlkerode in Harz. Freiberg.—*Forsch. Mineral—lagerst.*, 1959, c. 69, 168s.
- Treleas S., Beath O. Selenium. N—Y., 1949, 292p.
- Turekian K. K. a. Kulp J. L. The geochemistry of Sr.—*Geochim. a. Cosmochim. Acta*, 1956, 10, N 516.
- Turekian K. K. a. Wedepohl K. H.—Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust.—*Geol. Soc. of Am.* 1961, v. 72.
- Tuttle O. F., Gittins J. a. oth. Carbonatites. London, 1967.
- Van Hook H. L. The ternary system Ag₂S—Bi₂S₃—PbS.—*Econ. Geol.*, 1960, v. 55, N 4, 759—788.
- Vogt J. H. L. On the average composition of the earth's crust.—*Skrift.—Norsk. vid. Acad. Oslo Math. Nat.*, 1931, KI, 147.

Vousden P. The structure of the ferroelectric niobates and tantalates.— *Acta Cryst.*, 1951a, 4, 68.

Vousden P. A study of the unit-cell dimensions and symmetry of certain ferroelectric compounds of niobium and tantalum at room temperature. *Acta Cryst.*, 1951, 4, 373.

Wadsley A. D. Mixed oxides of titanium and niobium. I. *Acta Cryst.*, 1961a, 14, N 6, 660.

Wadsley A. D. Mixed oxides of titanium and niobium. II. *Acta Cryst.*, 1961b, N 6, 664.

Wadsley A. D. Alkali titanoniobates: the crystal structure of KTiNbO_5 and KTi_3NbO_9 . *Acta Cryst.*, 1964, 17, N 6, 623.

Wager L. R., Brown G. M. Layered igneous rocks. 1968.

Wald F., Rosenberg A. Solid solutions of CdSe and InSe in PbSe.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, v. 26, N 7, 1087—1091.

Watkinson J. H. Fluorometric determination of traces of selenium.— *Analyt. Chem.* 1966, 38, 92.

Wernick I. H. Constitution of the AgSbS_2 —PbS, AgBiS_2 —PbS and AgBiS_2 — AgBiSe_2 System.— *Amer. Mineral.* 1960, v. 45, N 5—6, 591—598.

White A. R. Scapolite-bearing marbles and calcisilicate rocks from Tungkillio and Milendella, South Australia.— *Geol. Magazine*, 1959, 96, N 4.

Wilkinson J. E. G. The geochemistry of a differentiated thesenite sill near Gunnedah, New South Wales.— *Geoch. et Cosmoch. Acta*, 1959, 16, 123—150.

Willie P. Y. Experimental Studies of Carbonatite Problems: the Origin and Differentiation of Carbonatite Magmas. Carbonatites. Ed. O. F. Tuttle, I. Gittins, 1966.

Winkler H. G. F., H. von Platten. Experimentelle Gesteinsmetamorphose— V. Experimentelle anatektische Schmelze und ihre petrogenetische Bedeutung.— *Geoch. et cosm. acta*, 1961, 24, 3—4.

Woodrow P. *Nature*, 1964, 204, N 4956, 375.

Woolleg I. G., Ray R. Solid solution in $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ tellurides.— *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, v. 13, N 1/2, 151—153.

Wright H. D., Banard W. M., Halbig J. B. Solid solutions in the systems ZnS — ZnSe and PbS — PbSe at 300°C and above.— *Amer. Mineral.*, 1965, v. 50, N 10, 1802—1815.

Wyart J., Sabatier G. Mobilité des ions alcalins et alcalino-terreux des feldspaths.— *Bull. Soc. franc. Miner. Crist.*, 1956, v. 79, 444.

Yoder H. S., Stuart D. B., Smith D. P. Ternary feldspars.— *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, 1957, 56.

Yound E. I., Munson E. L. Fluor-chlor-oxy-apatite and sphene from Crystal Lode pegmatite, near Eagle, Colorado.— *Amer. mineralogist*, 1966, v. 51, N 9—10.

Zachariassen W. H. (1930). The crystal structure of titanite.— *Zeitschr. für Kristallogr.*, 73, 7.

Zen E. Metamorphism of Lower Paleozoic rocks in the vicinity of the Taconic Range in west-central Vermont.— *Amer. Mineralogist*, 1960, v. 45.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Предисловие	3
Геологические процессы рудообразования (к основам систематики) (Л. Н. Овчинников)	5
I. Закономерности размещения редкометалльных месторождений, вопросы их поисков и оценки	
Явления тектонической активизации и редкометалльная металлогения (Л. Н. Леонтьев)	16
Роль тектонических процессов в формировании редкометалльных металлогенических зон в складчатых областях Алтая и Южного Тянь-Шаня (К. Л. Волочков)	21
Домезозойские структуры Забайкальского звена Монголо-Охотского пояса (Е. Н. Алтухов, А. Д. Смирнов)	32
Минералого-геохимические особенности танталосных гранитоидов и критерии их оценки (Н. Е. Залайкова, Л. И. Асапова, В. В. Герасимовский, Н. В. Смирнова)	43
Особенности оценки висмута в рудных месторождениях и перспективы развития его минерально-сырьевой базы (Н. Н. Попова, Э. Ф. Минцер, Г. Н. Нечелюстов)	51
Геохимические основы поисков рудных концентраций рения, германия, и элементов платиновой группы (В. В. Иванов, Е. М. Поплавко, О. Е. Юшко-Захарова)	60
Типы зональности первичных геохимических ореолов и их практическое значение (С. В. Григорян)	69
Эндегенные геохимические ореолы Гайского медноколчеданного месторождения (Южный Урал) (В. М. Рыфтин, Э. Н. Баранов, В. С. Карпухина)	76
Некоторые методические вопросы изучения, поисков и оценки экзогенных месторождений тантала (Н. А. Солодов, Л. А. Милованова, В. Н. Павлова)	95
II. Вопросы генезиса рудоносных массивов и месторождений	
Камафориты — новая формация комплексных редкометалльных руд (в массивах ультрабазитов, щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов) (Л. С. Бородин, А. Г. Жабин, А. В. Лапин, А. Г. Харченко)	104
К вопросу о генезисе Сыростано-Тургойского гранитоидного массива (Урал) (Н. И. Тихомирова)	112
Генетические типы карбонатитов и особенности их формирования (Ю. Л. Капустин)	119
Генетические типы эндогенных месторождений ванадия (Л. Ф. Борисенко)	134
Пространственно-генетические взаимоотношения между редкометалльными пегматитами и гранитами (Г. Б. Мелентьев, Н. Н. Мартыанов, В. Ф. Дурнев, Н. А. Акелин, А. И. Луццкая)	141
О длительности формирования даек (В. С. Попов)	151
Некоторые закономерности фракционирования редких элементов при формировании дифференцированных базитовых интрузий (С. М. Кравченко)	162
Условия формирования эндогенных метаосадочных месторождений (Д. П. Сердюченко)	170
Микроклинизированные гранит-аплиты массива Бурпала (минералогия и вопросы генезиса) (А. Ф. Ефимов, А. А. Ганзеев)	179
III. Минералогические, геохимические, кристаллохимические исследования	
Составы лантаноидов сосуществующих минералов как индикаторы физических и химических условий минералообразования (Д. А. Минеев)	190
О специфике кристаллохимического поведения циркония, гафния, ниобия и тантала (Ю. А. Пятенко)	198
Особенности распределения тантала и ниобия в континентальной земной коре (М. В. Кузьменко)	209
Селен в породах и рудах ртутных месторождений Чукотки (О. В. Вершковская, И. И. Назаренко, Н. З. Курбинова)	226
Об ионообменном изоморфизме в минералах (Н. Ф. Челышев)	234
Твердые растворы в сульфидах как индикаторы условий рудообразования (А. Ю. Малевский)	239
Исследование микротвердости минералов в зависимости от их состава как метод физико-химического анализа природных минеральных систем (С. И. Лебедева)	247
Возможности физико-химических методов при изучении элементов-примесей в гипергенных рудах и минералах (Н. И. Разенкова)	252
IV. Методы анализа минерального сырья	
Методы пламенфотометрического определения щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов в минеральном сырье (Е. А. Фабрикова)	258
Определение редкоземельных элементов в минеральном сырье методом спектрального анализа (Л. Г. Логинова, М. М. Малишкина)	265
Современное состояние методов определения селена и теллура в рудах, породах и минералах (И. И. Назаренко)	277
Хроматографические методы анализа в решении геохимических задач (М. Е. Викторова)	281
Список литературы	289

3 р. 22 к.

1034

НЕДРА · 1972